

UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH

PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA

ÚSTAV FYZIKÁLNYCH VIED



MICHAL JAŠČUR

MICHAL HNATIČ

ÚVOD DO TERMODYNAMIKY

Vysokoškolské učebné texty

Košice 2013

ÚVOD DO TERMODYNAMIKY

© 2013 doc. RNDr. Michal Jaščur, CSc., doc. RNDr. Michal Hnatič, DrSc.

Recenzenti: Prof. RNDr. Vladimír Lisý, DrSc.
Doc. RNDr. Daniel Jancura, PhD.

Rozsah strán: 143

Rozsah AH: 7

Elektronický vysokoškolský učebný text pre Prírodovedeckú fakultu UPJŠ v Košiciach. Za odbornú a jazykovú stránku tohto vysokoškolského učebného textu zodpovedajú autorky. Rukopis neprešiel redakčnou ani jazykovou úpravou.

Vydavateľ: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach

Umiestnenie: <http://www.upjs.sk/pracoviska/univerzitna-kniznica/e-publikacia/#pf>

Dostupné od: 07. 10. 2013

ISBN 978-80-8152-045-7

Zoznam obrázkov

1	Schéma na odvodenie vzťahu pre prácu ideálneho plynu.	20
2	Termodynamická práca vykonaná pri prechode systému zo stavu A do stavu B	27
3	Znázornenie oblasti v diagrame $V - P$ pre polytropické procesy s kladnou a zápornou konštantnou tepelnou kapacitou	53
4	Carnotov cyklus pre argumentáciu nedosiahnuteľnosti absolútnej nuly.	56
5	Mnemotechnická pomôcka na odvodenie vzťahov medzi termodynamickými veličinami.	61
6	Schematický fázový diagram pre dvojkomponentný termodynamický systém.	102
7	Schematický fázový diagram pre trojkomponentný termodynamický systém.	103
8	Typické priebehy funkcie $G(\varphi) - G(0)$ v závislosti od φ pre rôzne teploty.	118

Zoznam obrázkov

9	a) Závislosť ľavej strany rovnice (6.51) od vonkajšieho poľa pre $t > 0$. b) Závislosť parametra usporiadania φ od h pre $t > 0$	122
10	a) Závislosť ľavej strany rovnice (6.51) od vonkajšieho poľa pre $t < 0$. b) Závislosť parametra usporiadania φ od h pre $t < 0$	123
11	Typický teplotný priebeh parametra usporiadania φ pri fázovom prechode 1. druhu.	128
12	Typický priebeh funkcie $G(\varphi) - G_0$ pri fázovom prechode 1. druhu.	129
13	Fázový diagram v rovine AC	130
14	Charakteristické priebehy funkcie $G(\varphi) - G_0$ pre rôzne teploty.	133
15	Teplotné priebehy parametra usporiadania φ	134

Obsah

O autoroch	5
Predslov	6
1 Predmet štúdia a základné pojmy termodynamiky	8
1.1 Základné pojmy termodynamiky	9
1.2 Stav termodynamickej rovnováhy	12
1.3 Druhý postulát termodynamiky, teplota	15
1.4 Prirodzené, vratné, nevratné procesy a cyklické procesy .	16
1.5 Vnútorná energia, práca a teplo v termodynamike	18
1.6 Kalorická a termická stavová rovnica	22
2 Základné postuláty termodynamiky a ich aplikácia	26
2.1 Prvý zákon termodynamiky	26
2.2 Druhý zákon termodynamiky, absolútna teplota a entropia	30
2.2.1 Všeobecné poznámky a fyzikálna formulácia	
2. zákona termodynamiky	30
2.2.2 Matematická formulácia 2. zákona termodynamiky	
pre kvazistatické procesy	32
2.2.3 Vzťah medzi absolútnou a empirickou teplotou –	
absolútna termodynamická teplotná škála	37
2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly	43

Obsah

2.3.1	Funkcie odozvy systému na prívod/odoberanie tepla - tepelná kapacita	43
2.3.2	Funkcie odozvy systému na zmenu vonkajšieho tlaku - koeficient izotermickej a adiabetickej kompresibility	48
2.3.3	Základné termodynamické procesy a ich rovnice .	49
2.4	Tretí zákon termodynamiky a jej dôsledky	54
2.4.1	Nedosiahnuteľnosť nulovej absolútnej teploty . .	55
3	Termodynamické potenciály pre kvazistatické procesy	58
3.1	Termodynamické potenciály pre systémy s konštantným počtom častíc	58
3.2	Gibbsove-Helmholtzove rovnice a niektoré dôležité vzťahy medzi termodynamickými veličinami	65
3.3	Termodynamické potenciály a stabilita jednoduchých termodynamických systémov	68
3.4	Systémy s premenným počtom častíc a ich termodynamické potenciály	70
4	Druhý termodynamický zákon pre nestatické procesy	79
4.1	Nestatické procesy a nerovnovážne stavy	79
4.2	Druhý zákon termodynamiky pre nestatické procesy . .	81
4.3	Termodynamické potenciály nerovnovážnych systémov .	86
4.4	Maximálna práca vykonaná telesom vo vonkajšom prostredí	94
5	Heterogénne systémy	97
5.1	Podmienky termodynamickej rovnováhy pre heterogénne systémy. Gibbsovo pravidlo fáz	97
5.1.1	Jednokomponentný systém	101
6	Fázové prechody	105
6.1	Ehrenfestova klasifikácia fázových prechodov	105

Obsah

6.2	Moderná klasifikácia fázových prechodov	108
6.3	Clausiusova-Clapeyronova rovnica pre fázové prechody prvého druhu	109
6.4	Ehrenfestove rovnice pre fázové prechody druhého druhu	112
6.5	Landauova teória fázových prechodov	113
6.6	Vplyv vonkajšieho poľa na fázové prechody	121
6.7	Fázové prechody prvého druhu a trikritický bod	125
6.8	Fázové prechody prvého druhu a meta-stabilné stavy . .	131
	Dodatok	138
	Literatúra	139

O autoroch

Doc. RNDr. Michal Jaščur, CSc. - teoretický fyzik, zaoberajúci sa štúdiom tuhých látok a fázových prechodov. Od roku 1987 pracuje na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach. Aktuálne zastáva funkciu docenta na Katedre teoretickej fyziky a astrofyziky PF UPJŠ, je odborným garantom bakalárskeho študijného programu Fyzika a spolugarantom ďalších študijných programov na magisterskom a doktorandskom stupni vzdelávania. Vysokoškolskej pedagogickej činnosti sa kontinuálne venuje od roku 1995. Prednáša na PF UPJŠ pre študentov bakalárskeho, magisterského a doktorandského štúdia rôzne teoretické disciplíny, napr. Termodynamiku, Štatistickú fyziku, Kvantovú teóriu tuhých látok, Kvantovú mechaniku a Kvantovú teóriu magnetizmu.

Doc. RNDr. Michal Hnatič, DrSc. - fyzik-teoretik, zaoberajúci sa aplikáciou metód kvantovej teórie poľa a štatistickej fyziky v stochastickej dynamike a pri štúdiu rozvinutej turbulencie. Od roku 1983 pracuje na Ústave experimentálnej fyziky Slovenskej akadémie vied v Košiciach a od roku 2008 aj vo funkcii profesora na Ústave fyzikálnych vied Prírodovedeckej fakulty Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach. Vysokoškolskej pedagogickej činnosti sa venuje od roku 1990. Prednáša na PF UPJŠ pre študentov magisterského a doktorandského štúdia rôzne kurzy, napr. prednášky z kvantovej teórie poľa a štatistickej fyziky.

Predslov

V tomto učebnom texte sú spracované základy fenomenologickej termodynamiky v rozsahu, ktorý je prednášaný v štandardných kurzoch teoretickej fyziky na bakalárskom stupni študijného programu Fyzika. Mierne zredukovaný rozsah sa prednáša tiež na všetkých medziodborových študijných programoch v kombinácii s fyzikou.

Časová dotácia pre jednotlivé kurzy bola v posledných rokoch mierne zredukovaná, čomu zodpovedá náš výber a rozsah jednotlivých tém. Našou primárnou snahou bolo dostatočne fundovane vysvetliť kľúčové pojmy a zákony termodynamiky, ktoré sú nutné pre zvládnutie ďalších teoretických fyzikálnych kurzov na magisterskom stupni štúdia (napr. Štatistická fyzika, Fyzika kondenzovaných látok, Kvantová teória tuhých látok, Kvantová teória magnetizmu atp.). Kniha tiež predstavuje nutné minimum vedomostí, ktoré sú nevyhnutné pre štúdium ďalších aplikácií termodynamiky v biofyzike, biológii, chémii, prípadne v inžinierskych odboroch.

Porozumenie jednotlivých častí, ale aj textu ako celku vyžaduje ovládanie základných pojmov termodynamiky na úrovni kurzu Všeobecnej fyziky a znalosti v rozsahu štandardného univerzitného kurzu matematiky. Jednotlivé témy sú spracované s maximálnym dôrazom na koncepčnosť a matematickú rigoróznosť. Tak ako v iných teoretických disciplínach, aj v termodynamike vyžaduje pochopenie kľúčových pojmov a zákonov paralelné riešenie praktických úloh k jednotlivým témam, čo sa prirodzene deje na numerických cvičeniach, ktoré sú súčasťou kurzu. Pre čitateľov, ktorí nie sú univerzitnými študentami odporúčame ako cvičebnicu knihu R. Kubo: Thermodynamics, North Holland Publishing Company (1968).

Tak ako každá kniha, aj tento text nie je dokonalý a určite sa v ňom nájdu nedostatky rôzneho charakteru. Budeme preto vďační každému čitateľovi za konštruktívne obsahové i formálne pripomienky.

Na záver chceme poďakovať Janke Jaščurovej za jazykové korekcie a Ing. Mgr. Viliamovi Štubňovi za technickú podporu pri spracovaní ob-

Predslov

rázkov v tomto učebnom texte a tiež za korekcie textu.

Košice, júl 2013,

Michal Jaščur & Michal Hnatič.

Kapitola 1

Predmet štúdia a základné pojmy termodynamiky

Termodynamika je jedna z najvšeobecnejších fyzikálnych teórií, ktorej základy siahajú až do 19. storočia. Podobne ako mnohé iné fyzikálne teórie aj termodynamika je založená na niekoľkých základných fyzikálnych princípoch, ktoré boli v priebehu mnohých rokov empiricky získavané na základe detailného štúdia rôznych fyzikálnych systémov. Tieto experimentálne zistené zákonitosti boli postupne zovšeobecňované a matematicky formalizované do podoby niekoľkých základných fyzikálnych pojmov a postulátov na ktorých je vybudovaný celý elegantný formalizmus súčasnej termodynamiky. Skôr ako prejdeme k zavedeniu a vysvetleniu týchto základných pilierov termodynamiky, je potrebné zdôrazniť, že termodynamika je zrejme najuniverzálnejšou fyzikálnou teóriou a to predovšetkým z pohľadu jej rozmanitých aplikácií. Zdá sa byť až neuveriteľné, že tie isté fyzikálne zákony nám umožňujú pochopiť napr. fungovanie spaľovacích motorov, fyzikálne vlastnosti kondenzovaných látok, ale aj procesy prebiehajúce vo hviezdach a galaxiách. Zaujímavým je aj fakt, že identickým zákonom termodynamiky podliehajú rovnako

1.1 Základné pojmy termodynamiky

klasické, ako aj kvantové systémy. Ako sme už stručne naznačili jedným z cieľov termodynamiky je opis a pochopenie fyzikálnych vlastností a rozmanitých procesov veľmi odlišných reálnych systémov. Aby sme také niečo mohli prakticky realizovať, musíme dané systémy teoreticky popísať a analyzovať na makroskopickú úroveň. Vybudovanie príslušného matematického aparátu vyžaduje v prvom rade jasnú definíciu základných pojmov, pomocou ktorých budeme môcť študovať fyzikálne javy v rôznych systémoch nezávisle od ich mikroskopickej štruktúry.

1.1 Základné pojmy termodynamiky

Predmetom štúdia termodynamiky sú rôznorodé systémy pozostávajúce z veľkého počtu častíc (atómov, molekúl). Takéto systémy budeme nazývať termodynamické (resp. makroskopické) a sú charakteristické tým, že ich vlastnosti vieme jednoznačne a úplne popísať zadaním niekoľkých fyzikálnych parametrov. Ako typické príklady takýchto parametrov možno uviesť hustotu, objem, pružnosť, polarizáciu, magnetizáciu, koncentráciu, tlak, atp. Pre praktické aplikácie je v termodynamike potrebné rozlíšiť makroskopické parametre na základné typických fyzikálnych črt. V závislosti od rôznych charakteristík budeme rozlišovať termodynamické parametre vonkajšie a vnútorné.

- **Vonkajšie parametre** daného termodynamického systému reprezentujú také makroskopické veličiny, ktoré sú funkciami len zovšeobecnených súradníc vonkajších telies, s ktorými skúmaný systém interaguje. Typickými príkladmi vonkajších parametrov, sú rôzne silové polia (elektrické, magnetické, ...). V úlohe vonkajšieho parametra veľmi často figuruje aj objem, ktorý sa v tomto zmysle chápe ako nekonečne vysoká potenciálová bariéra.
- **Vnútorné parametre** daného systému nazývame také makroskopické veličiny, ktoré sú pri rovnakých vonkajších parametroch cha-

1.1 Základné pojmy termodynamiky

rakteristické len pre daný systém. Keďže samotné priestorové rozdelenie častíc systému a často aj pohyb týchto častíc v systéme, závisia od polohy a silového pôsobenia okolitých telies, je zrejmé, že vnútorné parametre sú determinované jednak polohami a pohybom častíc skúmaného systému, ale aj hodnotami vonkajších parametrov. Ako príklady vnútorných parametrov makroskopického systému možno uviesť tlak, energiu, hustotu, chemické zloženie, elektrickú polarizáciu, magnetizáciu, atp.

Na tomto mieste je potrebné zdôrazniť, že delenie parametrov na vonkajšie a vnútorné je relatívne. Táto relatívnosť je dôsledkom toho, že tá istá makroskopická veličina môže reprezentovať tak vonkajší, ako aj vnútorný parameter v závislosti od podmienok, v ktorých sa systém nachádza. Uvažujme napríklad plyn, ktorý sa nachádza v nádobe s pevnými nepohyblivými stenami. Pre takýto makroskopický systém je v súlade s našou definíciou tlak plynu vnútorným parametrom a objem predstavuje vonkajší parameter. Teraz uvažujme inú situáciu, keď plyn umiestníme do nádoby s pevnými stenami uzavretej pohyblivým piestom, ktorý je pod stálym vonkajším tlakom. Pre takýto systém je evidentne vonkajším parametrom tlak a vnútorným parametrom je objem, keďže v tomto prípade závisí na pohybe a polohe častíc systému.

K úplnému termodynamickému popisu systémov je vhodné makroskopické parametre ešte ďalej rozčleniť na extenzívne a intenzívne.

- ***Extenzívne (aditívne) parametre*** sú také makroskopické veličiny, ktoré sú priamo úmerné množstvu hmoty v systéme, t.j. hmotnosti systému alebo počtu častíc v systéme. Typickými príkladmi extenzívnych parametrov sú: objem, energia, počet častíc, ako aj ďalšie fyzikálne veličiny, napr. entropia, entalpia, voľná energia, atp.¹

¹Tieto veličiny sú definované v tretej kapitole tohto textu.

1.1 Základné pojmy termodynamiky

- **Intenzívne parametre** definujeme ako makroskopické veličiny, ktoré nezávisia na množstve hmoty v systéme a nie sú aditívne, t.j. ak systém pozostáva z niekoľkých podsystémov, výsledná hodnota ľubovoľnej intenzívnej veličiny nie je algebraickým súčtom príslušných veličín jednotlivých podsystémov. Ako príklad intenzívnej veličiny možno uviesť teplotu, tlak, hustotu, index lomu atp.

Súbor nezávislých makroskopických parametrov určuje **stav systému**. Také makroskopické parametre, ktorými charakterizujeme stav systému nazývame **stavové parametre** resp. **stavové veličiny**. Funkcie okamžitých hodnôt stavových parametrov budeme v termodynamike nazývať **stavové funkcie**. Každý makroskopický systém je prirodzene v určitom kontakte s okolitým prostredím od ktorého je oddelený dobre definovanými hranicami. Vlastnosti týchto hraníc určujú spôsob interakcie študovaného systému s okolím, čo nám umožňuje rozdeliť všetky makroskopické systémy do nasledovných troch skupín:

1. *Izolované systémy*

Do tejto skupiny patria všetky systémy, ktoré vôbec neinteragujú s okolitým prostredím. Z fyzikálneho hľadiska ich charakterizujeme konštantnou celkovou energiou, konštantným objemom a počtom častíc. Tieto veličiny teda charakterizujú stav systému z makroskopického hľadiska.

2. *Uzavreté systémy*

Tieto systémy sa vyznačujú konštantným objemom a počtom častíc, avšak môžu si s okolím vymieňať energiu. Možnosť výmeny energie medzi systémom a okolitým prostredím je príčinou toho, že okamžitá hodnota energie systému fluktuuje okolo určitej strednej hodnoty. Je potrebné tiež poznamenať, že pokiaľ je systém v rovnováhe s prostredím, tak táto stredná hodnota energie jednoznačne súvisí s teplotou systému resp. okolia.

1.2 Stav termodynamickej rovnováhy

3. **Otvorené systémy** Otvorené systémy sú charakteristické tým, že si môžu s okolím vymieňať energiu aj hmotu (t.j. častice). V tomto prípade teda okrem okamžitej hodnoty energie podlieha fluktuáciám aj okamžitý počet častíc (okamžité množstvo hmoty). V prípade, že je takýto systém v rovnováhe s okolím, potom stredná hodnota energie jednoznačne súvisí s teplotou systému a stredný počet častíc určuje veličina, ktorú v termodynamike nazývame chemický potenciál (táto veličina bude presne definovaná neskôr).

Je teda zrejmé, že ľubovoľný makroskopický systém možno bez ohľadu na jeho mikroskopickú štruktúru a pôsobiace silové polia jednoznačne zaradiť do jednej z troch predchádzajúcich skupín. Navyše nezávisle od toho, či daný systém je izolovaný, uzavretý alebo otvorený, môže byť **homogénny** alebo **heterogénny**. Pod homogénnym systémom budeme rozumieť ľubovoľný makroskopický systém, ktorého všetky časti majú rovnaké vlastnosti. V prípade, že sa vlastnosti systému nespojitým menia na hraniciach medzi jednotlivými časťami systému, budeme takýto systém nazývať heterogénny. Jednotlivé homogénne časti z ktorých heterogénny systém pozostáva sú vo vzájomnom styku a nazývame ich **fázy**.

1.2 Stav termodynamickej rovnováhy

Z praktickej skúsenosti vieme, že ak je ľubovoľný systém v časovo nepremenných vonkajších podmienkach, potom po uplynutí dostatočne dlhej doby sa vždy stav systému ustáli v zhode s týmito vonkajšími podmienkami. To znamená, že po uplynutí dostatočne dlhého času sa ukončia všetky makroskopické procesy, ktoré v systéme prebiehali. Navyše bolo empiricky tiež zistené, že po dosiahnutí ustáleného stavu je akákoľvek makroskopická zmena stavu systému možná len následkom vonkajšieho zásahu. Takýmto zásahom samozrejme rozumieme jednorazovú a pomerne náhlu zmenu vonkajších podmienok (parametrov). Ak k takejto

1.2 Stav termodynamickej rovnováhy

zmeny dôjde, potom po uplynutí dostatočného času sa systém opäť dostane do nového ustáleného stavu zodpovedajúceho novým podmienkam. Intuitívne je tiež zrejmé, že v takomto ustálenom stave sú všetky stavové parametre skúmaného systému konštantné, až kým nedôjde k ďalšiemu vonkajšiemu zásahu. Čas potrebný na dosiahnutie takéhoto ustáleného stavu nazývame **relaxačná doba** a tá je v reálnych systémoch určená mechanizmom procesov, ktoré vedú k ustálenému stavu. Z tohto dôvodu hodnoty relaxačného času sú pre rôzne systémy veľmi rozdielne. Napríklad vyrovňovanie tlaku v plynách je výsledkom výmeny kinetickej energie (resp. momentov hybnosti) pri zrážkach atómov (molekúl). Tento proces prebieha obrovskou rýchlosťou, takže reálne relaxačné doby sú približne 10^{-16} s. Naproti tomu vyrovňovanie koncentrácií pri difúzii je veľmi pomalý proces a môže trvať aj niekoľko rokov.

Tieto empirické poznatky možno axiomaticky sformulovať do podoby, ktorá je v literatúre známa ako **1. postulát termodynamiky**:

*Každý makroskopický systém, ktorý sa od istého časového okamihu nachádza v časovo nemenných vonkajších podmienkach, nevyhnutne dospeje do stavu, v ktorom neprebiehajú žiadne makroskopické procesy a zmeny. Takýto stav nazývame stav termodynamickej rovnováhy alebo skráteno rovnovážny stav. V tomto stave majú všetky stavové veličiny (parametre) časovo konštantné hodnoty*². Po ustanovení stavu termodynamickej rovnováhy je akákoľvek zmena makroskopického stavu systému možná len následkom relevantného vonkajšieho zásahu. Toto tvrdenie nazývame postulátom *spontánnej nenarušiteľnosti rovnovážneho stavu v makroskopickom merítku*, keďže tiež vychádza z praktickej skúsenosti.

Okrem definície, ktorú sme uviedli, môžeme rovnovážny stav definovať aj nasledovným alternatívnym spôsobom:

Stav termodynamickej rovnováhy je taký stav makroskopic-

²Stav termodynamickej rovnováhy sa tiež ekvivalentne nazýva stav *tepelnej* alebo *statistickej* rovnováhy.

1.3 Druhý postulát termodynamiky, teplota

kého systému, v ktorom hodnoty všetkých makroskopických parametrov systému sú rovné ich časovým stredným hodnotám.

Aby sme si ozrejmili fyzikálny zmysel tohto tvrdenia, je potrebné si uvedomiť, že ľubovoľná stavová veličina f_i môže nadobúdať v čase rôzne hodnoty $f_i(t)$. Za predpokladu, že sme schopní sledovať časový vývoj príslušných stavových parametrov počnúc časovým okamihom t_0 až do času $t_0 + t$, môžeme vypočítať časovú strednú hodnotu definovanú vzťahom

$$\bar{f}_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} f_i(t) dt \right]. \quad (1.1)$$

Ak pozorujeme zmeny stavových parametrov dostatočne dlho (t.j., oveľa dlhšie ako je relaxačná doba), potom samozrejme zistíme, že väčšinu času sa bude systém nachádzať v stave termodynamickej rovnováhy. Odtiaľ vyplýva možnosť stotožniť rovnovážne hodnoty makroskopických parametrov systému s časovými strednými hodnotami definovanými vzťahom (1.1).

Zo skúsenosti vieme, že ak dva rovnovážne systémy **A** a **B** privedieme do tepelného kontaktu,³ potom buď zostanú v pôvodnom rovnovážnom stave, alebo po uplynutí istej relaxačnej doby prejdú do nového rovnovážneho stavu. Ďalšou veľmi dôležitou vlastnosťou rovnovážneho stavu je *tranzitívnosť*, ktorú explicitne môžeme sformulovať takto: ***Uvažujme tri rovnovážne systémy A, B, C. Ak každý zo systémov A a B je osobitne v rovnováhe so systémom C, potom sú v termodynamickej rovnováhe aj systémy A a B navzájom.***

Ešte podrobnejší a hlbší pohľad na rovnovážny stav možno získať využitím znalostí molekulovej a atómovej štruktúry systémov, čo však presahuje rámec nášho fenomenologického prístupu, a preto sa mu nebudeme podrobnejšie venovať.

³Dva systémy sú v tepelnom kontakte ak si môžu ľubovoľným spôsobom vymieňať teplo, pričom medzi nimi nedochádza k výmene hmoty (častíc).

1.3 Druhý postulát termodynamiky, teplota

Druhý principiálny postulát termodynamiky je zviazaný s ďalšími charakteristickými vlastnosťami rovnovážneho stavu, ktorý je vo svojej podstate výsledkom špecifickej formy tepelného pohybu. Skôr, ako prejdeme k zavedeniu samotnej teploty, je potrebné si uvedomiť, že delenie parametrov na vonkajšie a vnútorné predpokladá ich určitú vzájomnú závislosť. Na jednoznačné určenie stavu makroskopického systému, je potrebné udať jednak vonkajšie parametre, ale aj niektoré z vnútorných parametrov. Pre naše ďalšie úvahy je nevyhnutné predpokladať, že ktorákolvek časť makroskopického systému si môže vymieňať teplo so svojím okolím⁴. Z tranzitívnosti rovnovážneho stavu vyplýva, že stav systému v rovnováhe neurčujú len vonkajšie parametre, ale aj jeden vnútorný parameter. Preto pre termicky homogénne systémy postulujeme nasledovné tvrdenie: *V stave termodynamickej rovnováhy sú všetky vnútorné parametre makroskopického systému funkciami vonkajších parametrov a jedného vnútorného parametra, ktorý budeme nazývať teplota a označovať T* ⁵. Toto tvrdenie sa zvyčajne nazýva v literatúre buď ako *2. postulát termodynamiky*, alebo ako *nultý princíp termodynamiky*. Z doterajších úvah vyplýva, že v stave termodynamickej rovnováhy nadobúda teplota tú istú hodnotu vo všetkých častiach makroskopického systému (platí to aj pre ľubovoľne zložené a štruktúrne heterogénne systémy bez termických prekážok). Samozrejme, že pre rôzne rovnovážne systémy, ktoré nie sú navzájom v kontakte nadobúda tento parameter rôzne hodnoty. Ak však dáme rôzne makroskopické systémy do vzájomného kontaktu, potom sa vo výslednom systéme iniciujú také procesy, ktoré v konečnom efekte vedú k jedinej spoločnej hodnote teploty. Teplota je vnútorný parameter, ktorý fyzikálne charakterizuje prenos špe-

⁴Takéto systémy sa nazývajú termicky homogénne

⁵Presnejšie povedané, takto definovanú teplotu budeme nazývať empirická teplota a jej vzťah k tzv. absolútnej teplote objasníme neskôr.

1.4 Prirodzené, vratné, nevratné a cyklické procesy

cifrickej formy energie – tepla a možno ju teda chápať ako mieru intenzity tepelného pohybu. Ide teda o intenzívny parameter, ktorý nezávisí od počtu častíc, resp. od množstva hmoty v systéme. Z predchádzajúcich úvah je takisto zrejmé, že ***teplota je definovaná len pre rovnovážne systémy***, takže pojem teploty v prípade nerovnovážnych systémov nemá zmysel.

1.4 Prirodzené, vratné, nevratné procesy a cyklické procesy

Pri skúmaní rôznych systémov v rámci termodynamiky nás nezaujímajú len rovnovážne vlastnosti systému, ale aj makroskopické fyzikálne procesy, ktoré v týchto systémoch môžu prebiehať. Ako sme už spomenuli v predchádzajúcom výklade, zmenu rovnovážneho stavu makroskopického systému môžeme dosiahnuť len zmenou vonkajších parametrov (spontánna nenarušiteľnosť rovnovážneho stavu). Ak dôjde k ľubovoľnej zmene vonkajších parametrov, potom v systéme sú iniciované také vnútorné procesy, ktoré približujú systém k novému rovnovážnemu stavu. V súlade s prvým postulátom termodynamiky budeme takéto procesy nazývať ***prirodzené***. Naopak, procesy pri ktorých sa systém vzdďaľuje od stavu termodynamickej rovnováhy budeme označovať ako ***neprirodzené***. Je zrejmé, že neprirodzené procesy nemôžu byť vyvolané v rovnovážnych systémoch zmenou vonkajších parametrov. Je potrebné si tiež uvedomiť, že keď sa systém dostane pri ľubovoľnom procese do nerovnovážneho stavu, už nie je možné definovať pojem teploty a teda nemôže platiť ani 2. postulát termodynamiky. Ináč povedané, keď sa systém nachádza pri rôznych procesoch v nerovnovážnom stave, potom nie je možné vyjadriť vnútorné parametre systému ako jednoznačnú funkciu vonkajších parametrov a teploty.

Vzhľadom na principiálnu dôležitosť rovnovážnych systémov v termo-

1.4 Prirodzené, vratné, nevratné a cyklické procesy

dynamike, je nevyhnutné vyriešiť otázku, či sú možné také makroskopické procesy, pri ktorých skúmaný systém by bol v rovnovážnom stave po celý čas prebiehania daného procesu. Ukazuje sa, že takéto procesy sú v termodynamike možné, nazývame ich kvazistatické procesy a definujeme ich nasledovným spôsobom: Uvažujme termodynamický (termický homogénny) systém v stave termodynamickej rovnováhy a termodynamický proces, pri ktorom dôjde k nekonečne pomalej zmene vonkajších parametrov a teploty a nech je táto zmena (všetkých parametrov) nekonečne pomalá počas trvania celého procesu. Takýto proces budeme nazývať **kvazistatický**. Pri takomto procese sa systém stále nachádza v stave termodynamickej rovnováhy a vnútorné parametre α_i sú v každom časovom okamihu jednoznačne určené vonkajšími parametrami $a_1, a_2, \dots, a_n$ a teplotou $\mathcal{T}$. Z definície kvazistatického procesu je zrejmé, že ak teplotu a vonkajšie parametre budeme meniť v obrátenom poradí, potom systém bude postupne prechádzať rovnakými (rovnovážnymi) stavmi, ako u pôvodného priameho procesu, až kým sa nedostaneme do východzieho stavu. Preto môžeme definovať pojem vratného procesu následovne:

Vratné (reverzibilné) sú také termodynamické procesy, ktoré môžu prebiehať v oboch smeroch, pričom pri obrátenom procese prejde systém postupne všetkými stavmi ako pri priamom procese, ale v obrátenom poradí. Vratné procesy sa v striktnom chápaní v reálnom svete nevyskytujú, ale je možné realizovať také prirodzené procesy, ktoré s veľkou presnosťou vratné procesy aproximujú.

Nevratné (ireverzibilné) procesy môžu prebiehať len v jednom smere a sú to všetky prirodzené procesy.

Okrem doteraz spomínaných termodynamických procesov sú z hľadiska praktických aplikácií veľmi významné tzv. cyklické procesy (nazývané tiež kruhové). **Cyklický proces** je definovaný ako termodynamický proces, ktorý je možné bez obmedzení stále opakovať, pričom sa nezmení počiatočný stav systému, v ktorom tento proces prebieha. Praktický význam majú predovšetkým také cyklické procesy pri ktorých

1.5 Vnútná energia, práca a teplo

termodynamický systém vykoná v každom cykle procese nenulovú prácu. Samotný cyklický proces môže byť kombináciou niekoľkých na seba naväzujúcich termodynamických kvazistatických alebo nestatických procesov. Cyklické procesy sú základom všetkých tepelných strojov, ktoré sú využívané v bežnom živote.

1.5 Vnútná energia, práca a teplo v termodynamike

Ako sme už spomenuli v predchádzajúcom texte, každý makroskopický systém pozostáva z obrovského počtu častíc. Keďže tieto častice sú v neustálom pohybe a spravidla aj vzájomne interagujú, môžeme každému makroskopickému systému pripísať energiu. Celkovú energiu systému je pritom výhodne rozdeliť na vonkajšiu a vnútornú. Časť energie, ktorá súvisí s pohybom makroskopického systému ako celku a potenciálna energia systému v poli vonkajších síl sa volá *vonkajšia energia*. Ostatnú časť energie systému budeme nazývať *vnútorná energia*. Ak sa však pri premiestnení systému ako celku v silovom vonkajšom poli termodynamický stav systému zmení, potom príslušná časť potenciálnej energie nebude patriť k vonkajšej, ale k vnútornej energii.

V termodynamike v absolútnej väčšine praktických aplikácií neuvažujeme pohyb systému ako celku, preto pod energiou budeme vždy rozumieť vnútornú energiu systému, aj keby to explicitne nebolo uvedené. Vnútna energia U je evidentne (už podľa názvu) vnútorný parameter, a teda je funkciou vonkajších parametrov a_i a teploty $\mathcal{T}$, t.j. $U = U(\mathcal{T}, a_1, a_2, \dots, a_n)$. Pri pevne zadaných vonkajších parametroch je vnútorná energia takmer pre všetky reálne fyzikálne systémy monotónne rastúcou funkciou teploty, pričom pre $\mathcal{T} \rightarrow \infty$ aj $U \rightarrow \infty$. Existujú však aj systémy, u ktorých sa vnútorná energia pri neohraničenom raste teploty blíži asymptoticky ku konečnej hraničnej teplote. Reprezenta-

1.5 Vnútoraná energia, práca a teplo

tívnym príkladom takéhoto systému je súbor vzájomne silno interagujúcich jadrových spinov umiestnených v uzloch kryštalickej mriežky, pričom spinovo-mriežková interakcia je zanedbateľná.

Každý termodynamický systém interaguje so svojím okolím, pričom dochádza k výmene energie. Samotný prenos energie z termodynamického systému na okolité telesá (prípadne opačne) sa pritom môže udiť buď zmenou vonkajších parametrov systému, alebo bez zmeny týchto parametrov. Pri prvom spôsobe prenosu energie, sa vždy vykoná práca (elementárnu prácu budeme označovať dW)⁶, pričom buď ide o prácu vykonanú samotným systémom, alebo o prácu vykonanú vonkajšími silami na systéme. Pri druhom spôsobe, keď sa vonkajšie parametre nemenia, sa prenos energie uskutočňuje prostredníctvom výmeny tepla medzi systémom a okolím (elementárne množstvo tepla budeme označovať dQ).

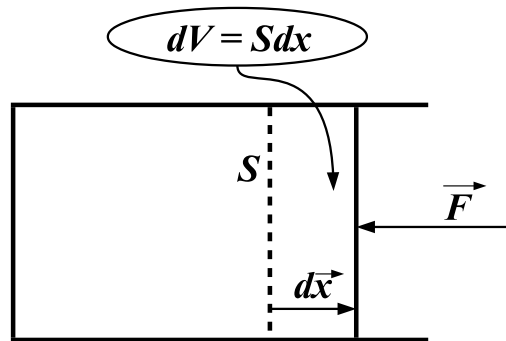
Ako je zrejmé, dva uvažované spôsoby prenosu energie v termodynamike nie sú rovnocenné. Táto nerovnocennosť vyplýva z podrobnejšej fyzikálnej analýzy procesov, ktoré sa pri prenose energie realizujú. Základný rozdiel spočíva v tom, že **výmenou tepla medzi termodynamickým systémom a okolím dochádza iba k zmene vnútornej energie systému, avšak prostredníctvom práce môžeme meniť rôzne druhy energie** (napr. elektrickú, magnetickú, energiu pružnosti, potenciálnu energiu systému v poli, atp.). Je však potrebné si uvedomiť, že aj keď spomínané dva spôsoby prenosu energie sú rozdielne, nič nám nebráni transformovať tak teplo na prácu, ako aj prácu na teplo. Pri premeny práce na teplo nám postačia dva systémy, ktoré sú v tepelnom kontakte. Pri procese premeny prvý systém odovzdá časť svojej energie druhému systému tak, že vonkajšie parametre prvého systému sa zmenia, na rozdiel od vonkajších parametrov druhého systému, ktoré sú počas procesu konštantné. Naproti tomu, na proces premeny tepla na prácu po-

⁶V termodynamike je zaužívaným zvykom označovať úplný diferenciál funkcie F ako dF . Symbolom dF sa označuje tzv. lineárna diferenciálna forma, ktorá nie je úplným diferenciálom. Tejto konvencie sa budeme pridŕžiavať v tomto texte.

1.5 Vnútna energia, práca a teplo

trebujeme minimálne tri termodynamické systémy. Proces transformácie potom prebehne nasledovne: prvý systém (zdroj tepla) odovzdáva energiu vo forme tepla druhému systému, ktorý následne odovzdá časť energie tretiemu systému vo forme práce.

V termodynamike majú významné postavenie procesy, ktoré sú charakteristické tým, že systém nemôže vymieňať energiu s okolím prostredníctvom tepla, čo charakterizujeme vzťahom $dQ = 0$. Takéto procesy nazývame **adiabatické** a príslušné termodynamické systémy nazývame **adiabaticky izolované**. Kvôli úplnosti ešte môžeme doplniť, že v striktnom termodynamickom chápaní ani prácu, ani teplo nepovažujeme za energiu aj napriek tomu, že obidve veličiny meriame v rovnakých jednotkách ako energiu ⁷. Aby sme mohli kvantitatívne formulovať zákony



Obr. 1: Schéma na odvodenie vzťahu pre prácu ideálneho plynu.

termodynamiky, je nutné špecifikovať, ako je možno explicitne vyjadriť

⁷Energia je pravdepodobne najdôležitejšou veličinou vo fyzike, avšak jej samotná všeobecná definícia je veľmi problematická. Časť fyzikov preto zastáva názor, že za energiu je potrebné považovať každú veličinu s rozmerom *Joule*, čo je v rozpore s termodynamickým chápaním tepla a práce.

1.5 Vnútna energia, práca a teplo

prácu pre rôzne termodynamické systémy. Najjednoduchším ilustračným príkladom je vyjadrenie elementárnej práce pre ideálny plyn, ktorý je v nádobe uzavretej pohyblivým piestom, na ktorý pôsobí vonkajšia sila $\vec{F}$. Ako je zrejme z jednoduchej konštrukcie, ktorá je grafický zobrazená na Obr.1, môžeme vzťah pre prácu odvodiť na základe známej definície z mechaniky

$$\mathrm{d}W = \vec{F} \cdot \mathrm{d}\vec{x} = -Fdx. \quad (1.2)$$

Keďže tlak je definovaný ako $P = F/S$ a pre elementárny objem platí $dV = Sdx$, môžeme predchádzajúci vzťah prepísať v tvare

$$\mathrm{d}W = -PdV, \quad (1.3)$$

pričom znamienko mínus odráža fakt, že práca bola vykonaná vonkajšími silami na systéme, pričom sa objem systému zmenšil. V prípade, že by prácu vykonal ideálny plyn pri svojej expanzii, potom by sme dostali kladnú prácu, t.j.:

$$\mathrm{d}W = PdV. \quad (1.4)$$

Je však potrebné si uvedomiť, že voľba znamienka je len konvenciou, ktorá nemení podstatu fyzikálnych výsledkov. Kvôli jednoznačnosti uveďme, v tomto texte budeme vždy za kladnú prácu $\mathrm{d}W > 0$ považovať prácu vykonanú systémom na okolitom prostredí (telesách). Zápornou prácou $\mathrm{d}W < 0$ budeme rozumieť prácu, ktorú vykonajú vonkajšie telesá na skúmanom systéme. V prípade tepla budeme používať opačnú konvenciu, t.j. za kladné (záporné) teplo budeme považovať teplo prijaté (odovzdané) skúmaným systémom.

Na termodynamický systém môžu okrem tlaku prirodzene pôsobiť aj iné vonkajšie sily, preto vzťah pre prácu je nutné primerane modifikovať. Na ilustráciu uvádzame bez podrobného odvodenia niekoľko reprezentatívnych príkladov na výpočet práce v termodynamike.

1.6 Kalorická a termická stavová rovnica

Prácu vykonanú silami povrchového napätia vyjadrujeme vzťahom:

$$\mathrm{d}W = -\sigma dS, \quad (1.5)$$

kde dS je zmena plochy povrchu vyvolaná povrchovým napätím σ . Podobne práca vykonaná pri zmene indukcie elektrického alebo magnetického poľa je v termodynamike daná vzťahmi

$$\mathrm{d}W = \vec{E} \cdot d\vec{D}. \quad (1.6)$$

$$\mathrm{d}W = \vec{H} \cdot d\vec{B}. \quad (1.7)$$

Uvedené výrazy pre prácu jednoznačne naznačujú, že vo všeobecnosti môžeme výraz pre elementárnu prácu v termodynamike vyjadriť rovnicou

$$\mathrm{d}W = A da, \quad (1.8)$$

ktorá v prípade pôsobenia viacerých vonkajších zovšeobecnených síl prechádza na tvar

$$\mathrm{d}W = \sum_i A_i da_i. \quad (1.9)$$

Ako uvidíme v ďalšej časti, množstvo tepla vyjadrujeme pre všetky systémy univerzálne, a to pomocou ďalšej fyzikálnej veličiny – entropie.

1.6 Kalorická a termická stavová rovnica

Druhý postulát termodynamiky diskutovaný v predchádzajúcom texte môžeme matematicky zapísať v tvare

$$\alpha_k = \alpha_k(\mathcal{T}, a_1, a_2, \dots, a_n), \quad (1.10)$$

1.6 Kalorická a termická stavová rovnica

kde α_k reprezentuje ľubovoľný rovnovážny vnútorný parameter, a_i , $i = 1, \dots, n$ predstavujú vonkajšie parametre a $\mathcal{T}$ je teplota systému. Vhodným výberom veličín α_k získame tzv. stavové rovnice systému, pomocou ktorých je možné určiť všetky termodynamické vlastnosti systému. Celkový počet stavových rovníc sa vo všeobecnosti rovná počtu stupňov voľnosti skúmaného systému, je však potrebné mať na pamäti, že nie všetky stavové rovnice sú navzájom nezávislé. Vo všeobecnosti môžeme povedať, že stavové rovnice sú navzájom previazané parciálnymi diferenciálnymi rovnicami. Aby sme sa vyhli nedorozumeniam, je potrebné na tomto mieste zdôrazniť, že explicitný tvar stavových rovníc nevieme v rámci samotnej termodynamiky nijakým spôsobom určiť, preto sa tieto rovnice stanovujú experimentálne alebo teoreticky metódami štatistickej fyziky.

Pravdepodobne najznámejšou stavovou rovnicou je tzv. *kalorická stavová rovnica*, ktorú dostaneme, ak vo vzťahu (1.2) zvolíme za parameter α_k vnútornú energiu U , t.j.:

$$U = U(\mathcal{T}, a_1, a_2, \dots, a_n), \quad (1.11)$$

Kvôli úplnosti dodajme, že prívlastok *kalorická* má historický pôvod a pochádza z toho, že z tejto rovnice možno získať rôzne fyzikálne veličiny, ktoré sa v minulosti merali v kalóriach *cal*)⁸. Okrem kalorickej stavovej rovnice sa v termodynamike prakticky využívajú aj tzv. *termické stavové rovnice*, ktorých matematické vyjadrenie získame tak, že vo vzťahu (1.2) zvolíme za parameter α_k zovšeobecnenú silu A_k , pridruženú vonkajšiemu parametru a_k , t.j.:

$$A_k = A_k(\mathcal{T}, a_1, a_2, \dots, a_n), \quad k = 1, \dots, n. \quad (1.12)$$

Názov *termické* súvisí s tým, že z týchto rovníc môžeme vypočítať teplotu. Aby sme získali konkrétnu predstavu o tvare stavových rovníc, pre-

⁸V súčasnosti sa používa sústava jednotiek SI, v ktorej fyzikálna jednotka *kalória* je nahradená jednotkou *joule*, pričom platí $1 \text{ joule} = 4180 \text{ kcal}$

1.6 Kalorická a termická stavová rovnica

diskutujeme niekoľko konkrétnych príkladov, s ktorými sa najčastejšie stretávame. Intuitívne je možné očakávať, že s narastajúcou zložitou systémom, resp. s narastajúcim počtom stupňov voľnosti bude narastať aj zložitosť stavových rovníc. Matematicky najjednoduchšiu stavovú rovnicu dostaneme pre *jednoduché* homogénne systémy, ktoré sú charakteristické tým, že majú konštantný počet častíc a ich stav je jednoznačne určený teplotou a jedným vonkajším parametrom. Ak za vonkajší parameter vyberieme tlak P , potom termickú stavovú rovnicu jednoduchého systému zapíšeme v tvare

$$P = P(\mathcal{T}, V). \quad (1.13)$$

Podobne kalorickú rovnicu vyjadríme vo všeobecnosti nasledovne:

$$U = U(\mathcal{T}, V). \quad (1.14)$$

Ideálne plyny sú jednoduché termodynamické systémy, pre ktoré boli stavové rovnice určené experimentálne už v 19. storočí. Najprv Klapéyron r. 1834 zjednotil Boylev-Mariottov a Gay-Lussacov zákon a vyjadril termickú stavovú rovnicu ideálneho plynu v tvare $PV = c\mathcal{T}$, kde konštanta úmernosti c je závislá od množstva plynu. Neskôr, r. 1874 Mendelejev s využitím Avogadrových poznatkov vyjadril túto rovnicu v tvare, v ktorom ju poznáme dnes, t.j.:

$$PV = nR\mathcal{T}, \quad (1.15)$$

kde n je počet mólov ideálneho plynu a $R = 8.314472 JK^{-1}mol^{-1}$ je univerzálna plynová konštanta.

Získanie konkrétneho vzťahu pre kalorickú stavovú rovnicu je podstatne zložitejšie, keďže nie je možné priame experimentálne meranie vnútornej energie systému. Tento zásadný problém však vieme obísť tak, že sa experimentálne zistia závislosti iných fyzikálnych veličín a pomocou týchto znalostí potom vieme stanoviť vnútornú energiu skúmaného

1.6 Kalorická a termická stavová rovnica

systemu, a teda aj jeho kalorickú stavovú rovnicu. Tento postup podrobnejšie vysvetlíme v ďalšej časti, keď už budeme mať zavedené potrebné experimentálne merateľné fyzikálne veličiny.

Kapitola 2

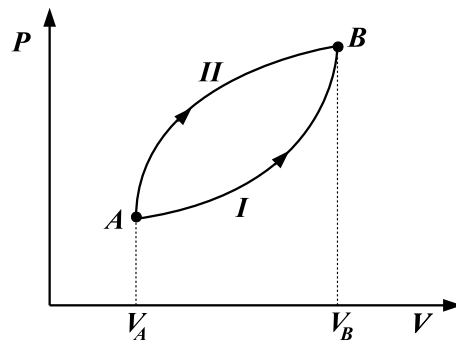
Základné postuláty termodynamiky a ich aplikácia

2.1 Prvý zákon termodynamiky

Jedným zo základných pilierov fyziky ako takej je zákon zachovania energie. Tento zákon platí bez výnimky pre všetky izolované fyzikálne systémy a za každých okolností. Základným a podstatným predpokladom všetkých partikulárnych aj všeobecných formulácií zákona zachovania energie je predpoklad, že skúmaný systém je dokonale izolovaný od okolia (t.j. od okolitého vesmíru). Aby nedošlo k nedorozumeniu, je potrebné poznamenať, že pri skúmaní rôznych reálnych systémov sa často stretávame z podstatnými zjednodušeniami a preto aj matematické vyjadrenie zákona zachovania energie podstatne závisí od špecifik systému, ktorý študujeme. Napr. v mechanike sa zákon zachovania energie formuluje takto: *Úbytok (prírastok) potenciálnej energie konzervatívneho systému sa rovná prírastku (úbytku) jeho kinetickej energie*. Reálne je však situácia oveľa zložitejšia, keďže napr. pri každom mechanickom pohybe dochádza vplyvom trenia aj k premene mechanickej energie na teplo. Okrem

2.1 Prvý zákon termodynamiky

toho môže dochádzať v systéme aj k chemickým, alebo jadrovým reakciám, čo prirodzene celú záležitosť ešte viac komplikuje. Aby sa podrobne objasnila úloha vzájomných premien jednotlivých foriem energie, je táto problematika skúmaná vo fyzike a príbuzných odboroch už viac ako 150 rokov. Poznatky nadobudnuté týmto výskumom umožnili sformulovať zákon zachovania energie v nasledovnej všeobecnej podobe: *Celková energia izolovaného systému je v čase konštantná*. Tento zákon má empirickú povahu a keďže vo všeobecnosti ho nemožno odvodiť z iných zákonitostí, je potrebné ho chápať ako univerzálny a nezávislý fyzikálny princíp⁹. V termodynamike sa zákon zachovania energie zavádza ako samostatný



Obr. 2: Termodynamická práca vykonaná pri prechode systému zo stavu A do stavu B sa rovná ploche pod krivkou I alebo II. Keďže sú tieto plochy rôzne, potom práca pri cyklickom procese $A \xrightarrow{I} B \xrightarrow{II} A$ bude nenulová.

princíp, ktorý nazývame **Prvá zákon termodynamiky**. Pre explicitnú

⁹Kvôli úplnosti dodajme, že v špeciálnych zjednodušených situáciách sa tento zákon dá odvodiť z iných fyzikálnych princípov. Napr. v mechanike a teórii poľa je možné zákon zachovania energie odvodiť ako matematický dôsledok pohybových rovníc.

2.1 Prvý zákon termodynamiky

matematickú formuláciu tohto zákona termodynamiky bolo veľmi dôležité objavenie ekvivalencie tepla a práce. Fyzikálne formulujeme tento dôležitý princíp nasledovne: *Vnútrná energia systému je jednoznačnou funkciou jeho stavu a mení sa len pod vplyvom vonkajšieho pôsobenia.* Keďže v termodynamike vonkajšie pôsobenie je vždy spojené s vykonaním určitej práce a s dodaním (odovzdaním) tepla, môžeme prvú vetu termodynamiky zapísať v tvare:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (2.1)$$

Táto rovnica hovorí, že teplo δQ dodané termodynamickému systému sa spotrebuje na zmenu jeho vnútornej energie dU a vykonanie práce δW týmto systémom.

Význam jednotlivých výrazov v rovnici (2.1) si podrobnejšie ozrejníme na jednoduchom príklade rozpínania plynu z počiatočného stavu A s tlakom P_1 , objemom V_1 a teplotou $\mathcal{T}_1$ do konečného stavu B daného veličinami P_2 , V_2 a $\mathcal{T}_2$. Na Obr. 2 sú znázornené dva rôzne spôsoby (procesy označené I a II), ako môže plyn expandovať z počiatočného do konečného stavu. Celkovú prácu pri procese I vyjadríme vzťahom

$$W_I = \int_{A(I)}^{B(I)} \delta W = \int_{A(I)}^{B(I)} P(\mathcal{T}, V) dV. \quad (2.2)$$

Podobne pri procese II je celková práca vyjadrená analogickou rovnicou

$$W_{II} = \int_{A(II)}^{B(II)} \delta W = \int_{A(II)}^{B(II)} P(\mathcal{T}, V) dV. \quad (2.3)$$

Aj keď sú integrály (2.2) a (2.3) veľmi podobné, ich hodnoty sú rôzne, keďže predstavujú obsahy plôch pod rôznymi krivkami. Mimoriadne dôležitým dôsledkom nerovnosti $W_I \neq W_{II}$ je, že výsledná práca pri cyklickom procese $A \xrightarrow{I} B \xrightarrow{II} A$ bude nenulová. Práve táto skutočnosť je fyzikálnym základom všetkých tepelných strojov. Z matematického hľadiska

2.2 Druhý zákon termodynamiky

je nenulovosť práce pri cyklickom procese dôsledkom toho, že veličina $\oint dW$ nie je úplným diferenciálom. Podobne nie je úplným diferenciálom ani veličina $\oint dQ$ reprezentujúca elementárne množstvo tepla. Naproti tomu elementárna zmena vnútornej energie dU predstavuje úplný diferenciál, takže pri cyklickom procese platí

$$\oint dU = 0. \quad (2.4)$$

Zo vzťahov (2.1) a (2.4) vyplýva rovnosť $\oint dW = \oint dQ$, resp. $W = Q$. Tieto rovnice vyjadrujú skutočnosť, že tepelný stroj založený na periodicky sa opakujúcom cyklickom procese môže vykonávať prácu len ak mu je zvonku dodávané teplo. Tento dôležitý poznatok je známy tiež ako tvrdenie, že vo Vesmíre *nemôže existovať perpetuum mobile prvého druhu* (t.j. taký periodicky pracujúci systém, ktorý by vykonával prácu bez dodávania energie z vonkajšieho prostredia). Keďže jednoduchá matematická formulácia 1. zákona termodynamiky vzťahom (2.1) nedáva možnosť priamych aplikácií, je nutné využiť definície a explicitné vyjadrenia ďalších fyzikálnych veličín, ktoré nám umožnia získať nové poznatky. Vnútorná energia je funkciou teploty a vonkajších parametrov $U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, \mathcal{T})$, takže jej úplný diferenciál dU zapíšeme štandardným spôsobom

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{T}} \right)_{a_1, \dots, a_n} d\mathcal{T} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{\mathcal{T}, a_k \neq a_i} da_i. \quad (2.5)$$

Využitím tejto rovnice a všeobecného vzťahu (1.9) pre elementárnu prácu môžeme 1. vetu termodynamiky vyjadriť v tvare

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{T}} \right)_{a_1, \dots, a_n} d\mathcal{T} + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{\mathcal{T}, a_k \neq a_i} + A_i \right] da_i, \quad (2.6)$$

ktorý využijeme v ďalšom výklade na definíciu veľmi užitočných a experimentálne merateľných fyzikálnych veličín.

2.2 Druhý zákon termodynamiky, absolútna teplota a entropia

2.2.1 Všeobecné poznámky a fyzikálna formulácia 2. zákona termodynamiky

Sadi Carnot ako prvý už v roku 1824 teoreticky študoval prácu tepelných strojov. Neskôr sa tejto problematike venoval celý rad významných bádateľov a ich predovšetkým empirické poznatky vyústili do formulácie fundamentálneho termodynamického princípu, ktorý možno vyjadriť jednoduchým tvrdením, že neexistuje termodynamický proces, ktorým by sa teplo dalo úplne premeniť na prácu. Tento zásadný poznatok je dnes známy ako 2. zákon termodynamiky, pričom existuje niekoľko jeho rôznych, avšak ekvivalentných formulácií. Aby sme mohli pristúpiť k rigoróznnejšej fyzikálnej a matematickej formulácii 2. zákona termodynamiky, musíme najprv dostatočne podrobne vysvetliť rozdiel medzi prácou a teplom.

Ako je zrejmé už zo spôsobu ich zavedenia, predstavujú práca a teplo rozdielne formy výmeny (prenosu) energie v termodynamike. Tento rozdiel spočíva predovšetkým v tom, že práca W sa môže bezprostredne využiť na zmenu ľubovoľného typu energie. Naproti tomu teplo Q (bez predchádzajúcej zmeny na prácu) vedie vždy len k zvýšeniu vnútornej energie. Táto nerovnocennosť práce a tepla by bola bezvýznamná v tom prípade, ak by bolo možné nejakým fyzikálnym procesom premeniť všetko teplo na prácu. Všetky empirické skúsenosti a poznatky však vedú k záveru, že medzi teplom a prácou je zásadný rozdiel. Tento rozdiel spočíva predovšetkým v tom, že premenu práce na teplo možno realizovať takým spôsobom, že samotný jav je obmedzený len na zmenu termodynamického stavu jedného telesa, ktoré absorbuje teplo (napr. elektrický ohrev telesa). Naproti tomu, pri premene tepla na prácu sa okrem ochladzovania telesa dodávajúceho teplo dejú aj zmeny termodynamického stavu

2.2 Druhý zákon termodynamiky

d'alších telies zúčastnených na tomto procese. Teleso, ktoré pojme časť tepla od telesa vykonávajúceho prácu sa zvyčajne nazýva chladič. Aby bolo možné jednoduchšie opisovať úvahy týkajúce rozdielu medzi prácou a teplom, zavedieme teraz pojem *kompensácia*. Pod kompensáciou budeme rozumieť buď zmenu stavu termodynamického systému konajúceho prácu ak je proces neuzavretý, alebo odovzdanie tepla telesom konajúcim prácu iným systémom a zmenu stavu týchto systémov pri cyklických procesoch. Všetky známe experimenty potvrdzujú, že žiadnym fyzikálnym procesom nie je možné bez kompensácie premeniť teplo na prácu. Naproti tomu, premena práce na teplo je možná aj bez kompensácie. Táto nerovnocennosť premeny tepla na prácu a opačného procesu premeny práce na teplo má za následok, že všetky spontánne procesy v uzavretom systéme prebiehajú jednosmerne a to tak, aby sa eliminovala potenciálne možná práca. Napr. teplo sa vždy prenáša z teplejšieho telesa na chladnejšie, aby sa eliminovala možnosť vykonania práce, ktorá reálne existuje pri teplotnom rozdieli medzi dvoma telesami.

Ako sme už spomínali, existuje niekoľko fyzikálne ekvivalentných formulácií 2. zákona termodynamiky, s ktorými sa teraz oboznámime bližšie.

Najčastejšia a najznámejšia formulácia hovorí, že vo Vesmíre *nemôže existovať perpetuum mobile 2. druhu* ¹⁰.

Ďalšie akceptované a používané formulácie 2. zákona termodynamiky sú známe ako fyzikálne princípy, ktoré sú pomenované podľa jednotlivých autorov:

Thomsonov princíp (1853) - Nie je možné trvalo vykonávať kladnú prácu len ochladzovaním jedného telesa na teplotu, ktorá je nižšia, ako teplota najchladnejšej časti jeho okolia.

Clausiussov princíp (1854) - Je nemožné cyklicky prenášať teplo z chladnejšieho telesa na teplejšie bez toho, aby došlo k premene istého množstva práce na teplo.

¹⁰Perpetuum mobile 2. druhu je stroj, ktorý by nepretržite, periodicky a bez kompensácie premieňal teplo na prácu.

2.2 Druhý zákon termodynamiky

Planckov princíp (1930) - Je nemožné zostrojiť periodicky pracujúci stroj, ktorý by trvale vykonával kladnú mechanickú prácu len ochladzovaním jedného telesa, bez akejkoľvek zmeny na ostatných telesách.

Carathéodoryho princíp (1909) - V každom okolí ľubovoľného počiatočného stavu termicky homogénneho systému existujú stavy, ktoré nemožno dosiahnuť adiabatickou zmenou stavových parametrov.

Pozorný čitateľ si iste všimne, že prvé tri formulácie sú podobné a všetky vyjadrujú nemožnosť experimentálneho zostrojenia perpetua mobile 2. druhu. Naproti tomu je Carathéodoryho formulácia zásadne odlišná a ako jediná sa dá priamo použiť na presnú matematickú formuláciu 2. zákona termodynamiky pre kvazistatické procesy, ktorej sa budeme podrobne venovať v ďalšej časti.

2.2.2 Matematická formulácia 2. zákona termodynamiky pre kvazistatické procesy

Matematická formulácia 2. zákona termodynamiky vychádza z poznatku (viď rovnicu (2.6)), ktorý hovorí, že výraz pre elementárne množstvo tepla δQ je Pfaffova lineárna diferenciálna forma nezávisle premenných stavových parametrov $\mathcal{T}, a_1, \dots, a_n$, t.j.

$$\delta Q = Q_1 da_1 + Q_2 da_1 + \dots + Q_n da_n + Q_{n+1} d\mathcal{T}, \quad (2.7)$$

pričom funkcie $Q_i(\mathcal{T}, a_1, \dots, a_n)$, $i = 1, \dots, n + 1$ sú konečné, spojité a diferencovateľné funkcie v $(n + 1)$ -rozmernom jednoducho súvislom priestore nezávislých premenných a možno ich stotožniť s príslušnými výrazmi v rovnici (2.6).

Z Carathéodoryho teóremy bezprostredne vyplýva, že Pfaffova forma (2.7) je nutne holonomná, a teda existuje taký integrujúci faktor $\mu = \mu(\mathcal{T}, a_1, \dots, a_n)$, že výraz

$$d\sigma = \mu(\mathcal{T}, a_1, \dots, a_n) \delta Q, \quad (2.8)$$

2.2 Druhý zákon termodynamiky

je úplným diferenciálom funkcie $\sigma = \sigma(\mathcal{T}, a_1, \dots, a_n)$, ktorý môžeme explicitne vyjadriť v tvare:

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mathcal{T}} \right)_{a_1, \dots, a_n} d\mathcal{T} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_i} \right)_{\mathcal{T}, a_k \neq a_i} da_i. \quad (2.9)$$

V ďalších úvahach bude výhodne pracovať s diferenciálom tepla, preto prepíšeme rovnicu (2.8) v tvare

$$dQ = \lambda(\mathcal{T}, a_1, \dots, a_n) d\sigma, \quad (2.10)$$

kde sme funkciu λ prirodzene definovali vzťahom

$$\lambda(\mathcal{T}, a_1, \dots, a_n) = \frac{1}{\mu(\mathcal{T}, a_1, \dots, a_n)}. \quad (2.11)$$

Našou hlavnou úlohou je teraz na základe termodynamických úvah a prípustných matematických postupov nájsť explicitný tvar funkcií μ a λ a ozrejmiť fyzikálny zmysel funkcie σ .

Pre naše ďalšie matematické a fyzikálne úvahy je nevyhnutné rozdeliť študovaný termický homogénny systém na dva podsystemy, ktoré formálne označíme písmenami A a B . Budeme ďalej predpokladať, že stav podsystemu A je určený teplotou $\mathcal{T}$ a vonkajšími parametrami $a_1, \dots, a_k$ a stav podsystemu B je určený tou istou teplotou $\mathcal{T}$ a vonkajšími parametrami $b_1, \dots, b_\ell$. Na základe analógie s rovnicou (2.10) môžeme veličiny dQ_A , dQ_B a dQ vyjadriť vzťahmi:

$$dQ_A = \lambda_A(\mathcal{T}, a_1, \dots, a_k) d\sigma_A \quad (2.12)$$

$$dQ_B = \lambda_B(\mathcal{T}, b_1, \dots, b_\ell) d\sigma_B \quad (2.13)$$

$$dQ = \lambda(\mathcal{T}, a_1, \dots, a_k, b_1, \dots, b_\ell) d\sigma. \quad (2.14)$$

Ak využijeme skutočnosť, že $dQ = dQ_A + dQ_B$, potom po jednoduchšej úprave získame rovnicu

$$d\sigma = \frac{\lambda_A}{\lambda} d\sigma_A + \frac{\lambda_B}{\lambda} d\sigma_B. \quad (2.15)$$

2.2 Druhý zákon termodynamiky

Keďže v poslednej rovnici vystupujú diferenciály $d\sigma_A$ a $d\sigma_B$, bude oveľa praktickejšie zaviesť pomocou vhodnej matematickej transformácie dve nové nezávislé premenné σ_A a σ_B namiesto dvoch ľubovoľných vonkajších parametrov. Príslušnú transformáciu môžeme vždy explicitne obdržať z rovníc (2.12) a (2.13), pokiaľ je priestor nezávislých stavových premenných jednoducho súvislý (čo sme predpokladali) a formálne ju môžeme vyjadriť rovnicami

$$\sigma_A(\mathcal{T}, a_1, \dots, a_k) = \sigma_A \quad (2.16)$$

$$\sigma_B(\mathcal{T}, b_1, \dots, b_\ell) = \sigma_B. \quad (2.17)$$

Aj keď z predchádzajúcich rovníc je v princípe možné eliminovať ľubovoľnú dvojicu vonkajších parametrov a_i, b_j , kvôli konkrétnosti budeme predpokladať, že pomocou transformácií (2.16)-(2.17) nahradíme vonkajší parameter a_1 novou premennou σ_A a vonkajší parameter b_1 novou premennou σ_B . Po tejto zámene dostaneme

$$\lambda_A = \lambda_A(\mathcal{T}, \sigma_A, a_2, \dots, a_k) \quad (2.18)$$

$$\lambda_B = \lambda_B(\mathcal{T}, \sigma_B, b_2, \dots, b_\ell) \quad (2.19)$$

$$\lambda = \lambda(\mathcal{T}, \sigma_A, \sigma_B, a_2, \dots, a_k, b_2, \dots, b_\ell) \quad (2.20)$$

$$\sigma = \sigma(\mathcal{T}, \sigma_A, \sigma_B, a_2, \dots, a_k, b_2, \dots, b_\ell). \quad (2.21)$$

Vzhľadom na zmenu premenných vyjadríme teraz úplný diferenciál funkcie σ v tvare

$$\begin{aligned} d\sigma &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mathcal{T}} \right) d\mathcal{T} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_A} \right) d\sigma_A + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_B} \right) d\sigma_B \\ &+ \sum_{i=2}^k \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_i} \right) da_i + \sum_{j=2}^{\ell} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial b_j} \right) db_j. \end{aligned} \quad (2.22)$$

2.2 Druhý zákon termodynamiky

Porovnaním rovnice (2.22) a (2.15) obdržíme nasledovné dôležité vzťahy:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_A} = \frac{\lambda_A}{\lambda}, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_B} = \frac{\lambda_B}{\lambda}, \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{T}} \left(\frac{\lambda_A}{\lambda} \right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \mathcal{T}} \left(\frac{\lambda_B}{\lambda} \right) = 0, \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial}{\partial a_i} \left(\frac{\lambda_A}{\lambda} \right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial a_i} \left(\frac{\lambda_B}{\lambda} \right) = 0, \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial}{\partial b_j} \left(\frac{\lambda_A}{\lambda} \right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial b_j} \left(\frac{\lambda_B}{\lambda} \right) = 0, \quad (2.26)$$

$$i = 2, \dots, k; \quad j = 2, \dots, \ell.$$

Význam týchto pomerne komplikovaných rovníc spočíva v tom, že nám významným spôsobom determinujú (obmedzujú) formu funkčných závislostí (2.18) - (2.20). Napríklad zo vzťahu (2.24) bezprostredne vyplýva, že teplota môže do funkcií λ_A , λ_B a λ vstupovať len vo forme spoločnej multiplikatívnej funkcie $\chi(\mathcal{T})$, ktorá sa vo vzťahu (2.15) vykrátí. Na základe tejto skutočnosti môžeme teda rovnice (2.18) - (2.20) vyjadriť v tvare

$$\lambda_A = \chi(\mathcal{T}) f_A(\sigma_A, a_2, \dots, a_k) \quad (2.27)$$

$$\lambda_B = \chi(\mathcal{T}) f_B(\sigma_B, b_2, \dots, b_\ell) \quad (2.28)$$

$$\lambda = \chi(\mathcal{T}) f(\sigma_A, \sigma_B, a_2, \dots, a_k, b_2, \dots, b_\ell). \quad (2.29)$$

Tieto vzťahy je možné ešte podstatne zjednodušiť, ak si uvedomíme, že funkcia λ_A nezávisí od b_j a funkcia λ_B nezávisí od a_i . Potom pomocou rovníc (2.25) a (2.26) priamočiaro dokážeme, že funkcia λ nezávisí od a_i a b_j , a tiež, že funkcia λ_A nezávisí od a_i a funkcia λ_B nezávisí od b_j . Rovnice (2.27) - (2.29) sa teda podstatne zjednodušia a prepíšeme ich

2.2 Druhý zákon termodynamiky

nasledovne:

$$\lambda_A = T f_A(\sigma_A) \quad (2.30)$$

$$\lambda_B = T f_B(\sigma_B) \quad (2.31)$$

$$\lambda = T f(\sigma_A, \sigma_B), \quad (2.32)$$

Spoločnú funkciu $T = \chi(\mathcal{T})$ závislú na empirickej teplote $\mathcal{T}$ nazývame *absolútna teplota* a jej podrobnejšej analýze sa budeme venovať v nasledujúcom texte. Ak vzťahy (2.30) - (2.32) dosadíme do (2.12) - (2.14), potom po jednoduchšej matematickej úprave obdržíme

$$\frac{\mathrm{d}Q_A}{T} = f_A(\sigma_A) d\sigma_A \quad (2.33)$$

$$\frac{\mathrm{d}Q_B}{T} = f_B(\sigma_B) d\sigma_B \quad (2.34)$$

$$\frac{\mathrm{d}Q}{T} = f(\sigma_A, \sigma_B) d\sigma. \quad (2.35)$$

Keďže pravé strany rovníc (2.33) a (2.34) sú úplné diferenciály, musia aj výrazy na ľavej strane reprezentovať úplne diferenciály nejakej funkcie. Tieto nové funkcie budú teda definované vzťahmi

$$dS_A = \frac{\mathrm{d}Q_A}{T}, \quad dS_B = \frac{\mathrm{d}Q_B}{T} \quad (2.36)$$

a budeme ich nazývať *entropia podsystemu A* a *entropia podsystemu B*. Ďalším prirodzeným krokom je definovať *entropiu celého systému* rovnicou

$$dS = \frac{\mathrm{d}Q}{T}. \quad (2.37)$$

Vzhľadom na definíciu entropie podsystemu však musí byť aj dS úplný diferenciál. Musíme preto ukázať, že pravá strana rovnice (2.35) je úplný

2.2 Druhý zákon termodynamiky

diferenciál. Táto požiadavka môže byť splnená len vtedy, ak premenné σ_A a σ_B budú vstupovať do funkcie $f(\sigma_A, \sigma_B)$ len prostredníctvom premennej σ , t.j. musí platiť

$$f(\sigma_A, \sigma_B) = g(\sigma) = g[\sigma(\sigma_A, \sigma_B)]. \quad (2.38)$$

Aby sme dokázali, že funkcia $f(\sigma_A, \sigma_B)$ má skutočne tvar (2.38), využijeme rovnicu (2.15), ktorú pomocou (2.35) upravíme na tvar

$$f(\sigma_A, \sigma_B)d\sigma = f_A(\sigma_A)d\sigma_A + f_B(\sigma_B)d\sigma_B. \quad (2.39)$$

Z tohto vyjadrenia ľahko získame vzťahy

$$f(\sigma_A, \sigma_B)\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_A} = f_A(\sigma_A), \quad (2.40)$$

$$f(\sigma_A, \sigma_B)\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_B} = f_B(\sigma_B). \quad (2.41)$$

Deriváciou (2.40) podľa σ_B , (2.41) podľa σ_A a následným odčítaním výsledných výrazov obdržíme hľadanú rovnicu

$$\frac{\partial f}{\partial\sigma_A}\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_B} - \frac{\partial f}{\partial\sigma_B}\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_A} = \frac{\partial(f, \sigma)}{\partial(\sigma_A, \sigma_B)} = 0. \quad (2.42)$$

Podarilo sa nám teda ukázať, že jakobián funkcií f a σ je nulový, čo znamená že tieto dve funkcie sú navzájom závislé, t.j.

$$f(\sigma_A, \sigma_B) = g(\sigma). \quad (2.43)$$

2.2.3 Vzťah medzi absolútnou a empirickou teplotou – absolútna termodynamická teplotná škála

Absolútnu teplotu sme matematicky zaviedli pri formulácii 2. zákona termodynamiky ako integrujúci faktor diferenciálnej formy. Takáto definícia absolútnej teploty je však príliš všeobecná (funkciu $\chi(\mathcal{T})$ sme bližšie

2.2 Druhý zákon termodynamiky

vôbec nešpecifikovali) a bez fyzikálnych argumentov nie je možné ani zdôvodniť nevyhnutnosť zavedenia takejto veličiny.

Aby sme pochopili zásadný rozdiel medzi empirickou a absolútnou teplotou, musíme si uvedomiť, že teplota musí byť definovaná takým spôsobom, aby jej hodnota objektívne reflektovala mieru intenzity tepelného pohybu. To však znamená, že pri fixovaných vonkajších podmienkach by sme mali namerať pre daný systém kvantitatívne tú istú hodnotu teploty nezávislé od teplomera (termometra). Empirická teplota však túto požiadavku nespĺňa, pretože jej meranie sa uskutočňuje na základe zmeny určitého fyzikálneho parametra (napr. rozťažnosti, rozpínavosti) príslušnej termometrickej látky (napr. ortuti). Je však známe, že teplomery obsahujúce rôzne termometrické látky budú pri meraní poskytovať vo všeobecnosti rôzne hodnoty (okrem základných bodov 0°C a 100°C). Tento nedostatok odstraňuje druhý zákon termodynamiky, ktorá umožňuje definovať absolútnu termodynamickú škálu nezávislú od termometrickej látky. Naším hlavným cieľom v tejto časti bude teda nájsť explicitný vzťah medzi absolútnou a empirickou teplotou a ukázať, že číselné hodnoty funkcie $T = \chi(\mathcal{T})$ nezávisia od výberu empirickej teploty.¹¹

Budeme vychádzať z predpokladu, že empirická teplota študovaného termodynamického systému je τ a príslušná absolútna teplota bude nadobúdať hodnotu $T = \chi(\tau)$. Ďalej budeme predpokladať, že empirická teplota je meraná pomocou termometrickej látky, ktorej stav je jednoznačne určený vonkajším parametrom a a tou istou empirickou teplotou τ resp. absolútnou teplotou T . Kombináciou 1. a 2. zákona termodynamiky dostaneme pre termometrickú látku rovnicu

$$TdS = dU + Ad a. \quad (2.44)$$

Keďže $U = U(T, a)$ a $S = S(T, a)$, môžeme úplné diferenciály v predchá-

¹¹Tvar funkcie $\chi(\mathcal{T})$ však od výberu empirickej teploty závisí.

2.2 Druhý zákon termodynamiky

dzajúcej rovnici vyjadriť v tvare

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT + \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T da, \quad (2.45)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_a dT + \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_T da. \quad (2.46)$$

Dosadením týchto vyjadrení do (2.44) dostaneme rovnicu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_a dT + \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_T da = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] da, \quad (2.47)$$

z ktorej vyplývajú vzťahy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_a = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right]. \quad (2.48)$$

Pri ďalších matematických úpravách opätovne využijeme skutočnosť, že dS je úplný diferenciál a teda musí byť splnená tzv. podmienka integrability

$$\frac{\partial^2 S}{\partial a \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial a}, \quad (2.49)$$

resp.

$$\frac{\partial}{\partial a} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \right\}. \quad (2.50)$$

Pre vnútornú energiu platí analogická rovnica ako (2.44), takže po krátkej úprave zjednodušíme predchádzajúci vzťah nasledovne:

$$T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_a = \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A. \quad (2.51)$$

2.2 Druhý zákon termodynamiky

Predchádzajúca rovnica je dôležitá aj preto, že spája termickú a kalorickú stavovú rovnicu. Naším cieľom je však túto rovnicu vyriešiť tak, aby sme zistili ako závisí absolútna teplota od empirickej. Toto riešenie nájdeme, ak si uvedomíme, že funkčnú závislosť $T = \chi(\tau)$, možno chápať aj v inverznom zmysle t.j., $\tau = \psi(T)$, takže

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial A}{\partial \tau}\right)_a \frac{d\tau}{dT}. \quad (2.52)$$

Využitím (2.52) a (2.51) dostaneme diferenciálnu rovnicu

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \tau}\right)_a}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\tau + A} d\tau, \quad (2.53)$$

z ktorej integráciou v hraniciach τ_0 , τ obdržíme hľadanú závislosť

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \tau}\right)_a}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\tau + A} d\tau, \quad (2.54)$$

pričom absolútne teploty T resp. T_0 zodpovedajú empirickým teplotám τ resp. τ_0 . Vzhľadom na ďalšie úvahy je výhodné toto riešenie zapísať v zjednodušenom tvare

$$T = T_0 \exp(k_{0\tau}), \quad (2.55)$$

kde sme označili

$$k_{0\tau} = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \tau}\right)_a}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\tau + A} d\tau. \quad (2.56)$$

Z predchádzajúcej rovnice vidíme, že pri kvazistatickom prechode systémom z jedného stavu do druhého nemôže absolútna teplota meniť znamienko. Absolútna teplota je teda buď vždy kladná alebo záporná, pričom jej znamienko sa definuje dodatočnou podmienkou určujúcou, ktorá

2.2 Druhý zákon termodynamiky

teplota je vyššia a ktorá nižšia. Ak dva termodynamické systémy (telesá) majú rôzne teploty, potom vyššiu teplotu má ten systém, ktorý pri ich tepelnom kontakte bude odovzdávať teplo druhému systému. Táto podmienka vedie k záveru, že absolútna teplota je kladná $T > 0$, pričom tento záver platí pre všetky *normálne systémy*, t.j. také systémy pre ktoré je $\lim_{T \rightarrow \infty} U = \infty$. Vzťah (2.55) teraz využijeme na dôkaz toho, že absolútna termodynamická teplotná škála, na rozdiel od empirickej teplotnej škály, nezávisí od termometrickej látky. Najprv si uvedomíme, že rovnice (2.55) a (2.56) môžeme modifikovať aj pre iné hodnoty empirickej teploty, napr. pre teplotu τ_1 obdržíme:

$$T_1 = T_0 \exp(k_{1\tau}), \quad (2.57)$$

kde sme označili

$$k_{1\tau} = \int_{\tau_0}^{\tau_1} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \tau}\right)_a}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\tau + A} d\tau. \quad (2.58)$$

Z rovníc (2.55) a (2.57) vyjadríme absolútnu teplotu v tvare

$$T = (T_1 - T_0) \frac{\exp(k_{0\tau})}{\exp(k_{1\tau}) - 1}. \quad (2.59)$$

Každá teplotná škála je jednoznačne definovaná určením tzv. základných bodov tejto škály a určením meracej jednotky, t.j., zadaním veľkosti jedného dielika stupnice, ktorý zodpovedá jednému stupňu. Aby sme našli jednoznačnú súvislosť medzi absolútnou teplotnou škálou a empirickými škálami je potrebné priradiť teploty T_0 , T_1 , τ_0 a τ_1 základným bodom na príslušných teplotných škálach. Naviac, vzdialenosť medzi základnými bodmi na každej teplotnej škále musíme podeliť na rovnaké dieliky, aby sme teplotu merali rovnakou jednotkou (ktorou je stupeň) na všetkých stupniciach. Ak napríklad zvolíme $T_1 - T_0 = \tau_1 - \tau_0 = 100$, potom nájdeme súvislosť medzi absolútnou tzv. Kelvinovou a Clasiusovou teplotnou škálou ¹². Využijúc uvedené fakty, vráťme sa teraz k dôkazu, že tep-

¹²Samozrejme voľbou iného delenia dostaneme iné teplotné škály.

2.2 Druhý zákon termodynamiky

lota meraná pomocou absolútnej škály nezávisí na termometrickej látke. Predpokladajme teda, že teplotu systému je možné merať aj pomocou inej termometrickej látky, pričom absolútnej teplote Θ bude odpovedať empirická teplota β a podobne absolútnym teplotám Θ_0, Θ_1 môžeme vždy jednoznačne priradiť empirické teploty β_0, β_1 . V tomto prípade rovnica (2.59) nadobudne tvar

$$\Theta = (\Theta_1 - \Theta_0) \frac{\exp(k_{0\beta})}{\exp(k_{1\beta}) - 1}, \quad (2.60)$$

pričom $k_{0\beta}$ a $k_{1\beta}$ dostaneme zámenou τ_0 a τ_1 vo vzťahoch (2.59) a (2.60) za β_0 a β_1 . Takto získané vzťahy však možno upraviť nasledovne:

$$k_{0\beta} = \int_{\beta_0}^{\beta} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \beta}\right)_a}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\beta + A} d\beta = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \tau}\right)_a \frac{d\tau}{d\beta}}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\tau + A} d\beta = k_{0\tau} \quad (2.61)$$

$$k_{1\beta} = \int_{\beta_0}^{\beta_1} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \beta}\right)_a}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\beta + A} d\beta = \int_{\tau_0}^{\tau_1} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \tau}\right)_a \frac{d\tau}{d\beta}}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\tau + A} d\beta = k_{1\tau}. \quad (2.62)$$

Naviac, aj teraz môžeme bez ujmy na všeobecnosti zvoliť jednotku merania tak, aby platilo $\Theta_1 - \Theta_0 = \beta_1 - \beta_0 = 100$, čo v kombinácii s rovnicami (2.60)-(2.62) vedie k záveru, že $T = \Theta$. Skutočne sme teda matematicky dospeli k tvrdeniu, že hodnota teploty vyjadrená pomocou Kelvinovej škály nezávisí od termometrickej látky, a to je aj dôvod, prečo takto definovanú teplotnú škálu nazývame absolútna.

Ďalším veľmi dôležitým faktom, ktorý si musíme uvedomiť je, že základné body sú pre každú teplotnú stupnicu definované určitým špecifickým spôsobom, preto sú tieto body navzájom posunuté (t.j., napr. nulová teplota v Kelvinovej škále nezodpovedá nulovej teplote v ľubovoľnej empirickej škále). Na nájdenie prevodných matematických vzťahov medzi jednotlivými teplotnými škálami však môžeme s výhodou využiť práve

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly

vyššie dokázaný fakt, že absolútna teplota nezávisí od výberu termometrickej látky. Z tohto dôvodu je na konkrétne výpočty najpríjemnejšie aplikovať empirické zákony pre ideálne plyny, ktoré sú matematicky veľmi jednoduché. Konkrétne využijeme, že pre ideálny plyn pri konštantnom objeme platí vzťah

$$P = P_0(1 + \frac{\tau}{\alpha}), \quad (2.63)$$

kde $\alpha = 273.15^\circ\text{C}$ a τ predstavuje teplotu meraní v stupňoch Celzia. Ak teraz v rovniciach (2.56), (2.58) a (2.59) položíme $A = P$, $a = V$ a $T_1 - T_0 = \tau_1 - \tau_0 = 100$, dostaneme hľadaný vzťah v tvare

$$T = 273.15 + \tau. \quad (2.64)$$

Na ľavej strane tejto rovnice figuruje absolútna teplota vyjadrenia v stupňoch Kelvina a na pravej empirická termodynamická teplota v stupňoch Celzia, takže napr. absolútnej teplote 0K zodpovedá empirická teplota -273.15°C . Kvôli ilustrácii môžeme uviesť, že napr. prevod medzi absolútnou teplotnou stupnicou a stupnicou Roemera vyjadruje vzťah

$$T = 218.4 + \tau. \quad (2.65)$$

Tento vzťah ľahko získame aplikáciou tých istých rovníc, ktoré sme použili pre Celziovu stupnicu, avšak tu zvolíme veľkosť jedného stupňa tak, aby platilo $T_1 - T_0 = \tau_1 - \tau_0 = 80$.

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly

2.3.1 Funkcie odozvy systému na prívod/odoberanie tepla - tepelná kapacita

Reakciu termodynamického systému na prívod (odoberanie) tepla prostredníctvom vonkajšieho rezervoára charakterizuje funkcia odozvy, ktorú

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly

nazývame tepelná kapacita. Fyzikálne túto veličinu definujeme ako množstvo tepla, ktoré je potrebné systému dodať (alebo odobrať), aby sa jeho teplota zmenila presne definovaným termodynamickým procesom o jeden stupeň Kelvina, t.j.

$$C_Y = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_Y. \quad (2.66)$$

Príslušná derivácia na pravej strane tejto rovnice sa musí počítať v súlade s určitou matematickou podmienkou $Y = Y(a_1, \dots, a_n, T) = 0$, ktorá charakterizuje konkrétny termodynamický proces (explicitným príkladom tejto podmienky je napr. $V = konst$ pre izochorický proces, alebo $p = konst$ pre izobarický proces). Z uvedeného je zrejmé, že definícia tepelnej kapacity má zmysel len pre konkrétny termodynamický proces a tepelné kapacity pri rôznych procesoch budú zákonite rôzne. Fyzikálne teda tepelná kapacita popisuje schopnosť telesa absorbovať resp. odovzdávať teplo pri styku s okolím za presne stanovených termodynamických podmienok. Číselne môže tepelná kapacita nadobúdať hodnoty od $-\infty$ do $+\infty$, pričom termodynamický systém s nekonečnou kapacitou sa nazýva *termostat*. V praxi za termostat považujeme dostatočne robustný systém, ktorého teplota sa pri interakcii s inými telesami nemení (resp. sa mení len v rámci chyby merania). Je tiež zrejmé, že ak nejaký termodynamický systém umiestníme do do termostatu, potom po nadobudnutí termodynamickéj rovnováhy bude mať aj skúmaný systém teplotu ako termostat.

Explicitné vyjadrenia pre jednotlivé tepelné kapacity môžeme odvodiť pomocou 1. zákona termodynamiky, ak poznáme termické a kalorické stavové rovnice pre príslušný systém. Tento postup si teraz ozrejíme pre jednoduchý systém, ktorého stav je úplne špecifikovaný teplotou T a jediným vonkajším parametrom a , pričom budeme predpokladať, že stavové rovnice systému sú určené vzťahmi

$$A = A(a, T), \quad U = U(a, T). \quad (2.67)$$

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly

Rovnica (2.6) sa pre jednoduchý systém redukuje na

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] da, \quad (2.68)$$

odkiaľ ľahko dostaneme pre tepelné kapacity C_a a C_A vzťahy

$$C_a = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a \quad (2.69)$$

a

$$C_A = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A. \quad (2.70)$$

Kombináciou vzťahov (2.69) a (2.70) získame pre rozdiel tepelných kapacít rovnicu

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A. \quad (2.71)$$

Ak je vonkajším parametrom objem ($a = V$) a pridruženou silou tlak ($A = P$), potom rovnicu (2.71) zapíšeme v tvare

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.72)$$

Konkrétna aplikácia predchádzajúceho vzťahu je najjednoduchšia v prípade ideálneho plynu. Skutočne, ak využijeme, že pre ideálny plyn je $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ a $(\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{nR}{P}$, potom ľahko dospejeme k známej *Mayerovej rovnici*

$$C_P - C_V = nR. \quad (2.73)$$

Empirické skúsenosti dokazujú, že vnútorná energia je pri konštantných vonkajších parametroch a teplote priamo úmerná počtu častíc, a teda množstvu hmoty v systéme. Vzhľadom na definície tepelných kapacít je zrejmé, že tieto budú tiež veličiny extenzívne. V niektorých situáciách

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly

je však výhodnejšie študovať veličiny intenzívne a to mernú a molárnu tepelnú kapacitu. *Merná tepelná kapacita* je definovaná vzťahom

$$c_Y = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_Y. \quad (2.74)$$

kde m je hmotnosť systému. Jednotkou mernej kapacity v sústave SI je $JK^{-1}kg^{-1}$.

Analogicky definujeme *molárnu* tepelnú kapacitu

$$c_Y = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_Y. \quad (2.75)$$

kde n je počet molov v systéme a jednotkou molárnej kapacity v sústave SI je $JK^{-1}mol^{-1}$.

Ďalšou dôležitou kalorickou veličinou je latentné teplo. Kvôli názorosti zavedieme túto veličinu najprv pre jednoduchý systém a potom ju zovšeobecníme pre zložitejšie sústavy. Z rovnice (2.68) vyplýva, že systému je možné dodať (odobrať) isté množstvo tepla aj takým spôsobom, aby sa nezmenila jeho teplota. Ak teda realizujeme takýto termodynamický proces, položíme v rovnici (2.68) $dT = 0$ (t.j. $T = konst$) a pre dQ obdržíme vzťah

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] da, \quad (2.76)$$

odkiaľ pre *latentné teplo* l_a dostaneme vyjadrenie

$$\begin{aligned} l_a &= \left(\frac{dQ}{da} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A. \end{aligned} \quad (2.77)$$

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly

V prípade, že je vonkajším parametrom systému objem ($a = V$) a zovšeobecnenou silou tlak ($A = P$), nazývame príslušnú veličinu *latentné teplo objemovej zmeny* a rovnicu (2.77) prepíšeme tvare

$$\begin{aligned} l_V &= \left(\frac{dQ}{dV} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P. \end{aligned} \quad (2.78)$$

Z predchádzajúceho vyjadrenia je zrejmé, že latentné teplo objemovej zmeny predstavuje množstvo tepla, ktoré je termodynamickému systému potrebné dodať (odobrať), aby sa pri konštantnej teplote zmenil jeho objem o jednotku ($1m^3$). Kvôli konkrétnosti ešte dodajme, že v prípade ideálneho plynu sa latentné teplo objemovej zmeny redukuje na obzvlášť jednoduchý tvar

$$l_V = P. \quad (2.79)$$

Doteraz sme kvôli jednoduchosti definovali a diskutovali príslušné fyzikálne veličiny pre najjednoduchšie termodynamické systémy. Reálne fyzikálne situácie sú samozrejme oveľa zložitejšie a preto predmetom našej ďalšej diskusie bude zovšeobecnenie tepelnej kapacity a latentného tepla pre ľubovoľné systémy, ktorých stav je popísaný vonkajšími parametrami $a_1, \dots, a_n$ a teplotou T . Ak príslušné zovšeobecnené sily označíme $A_1, \dots, A_n$ a v rovnici (2.6) položíme $da_i = 0, \forall i$, potom pre zovšeobecnenú tepelnú kapacitu $C_{a_1, \dots, a_n}$ obdržíme vzťah

$$C_{a_1, \dots, a_n} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n}. \quad (2.80)$$

Keďže pri výpočte predchádzajúcej derivácie sú všetky vonkajšie parametre konštantné, predstavuje teda $C_{a_1, \dots, a_n}$ tepelnú kapacitu, keď systém pri príslušnom termodynamickom procese nevykonáva žiadnu prácu.

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly

Využitím predchádzajúceho vzťahu teraz ľahko odvodíme z rovnice (2.6) nasledovný všeobecný vzťah pre rozdiel tepelných kapacít

$$C_{A_1, \dots, A_n} - C_{a_1, \dots, a_n} = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, a_k \neq a_i} + A_i \right] \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{A_1, \dots, A_n}, \quad (2.81)$$

kde sme definovali zovšeobecnenú tepelnú kapacitu $C_{A_1, \dots, A_n} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{A_1, \dots, A_n}$. Prirodzeným spôsobom môžeme samozrejme zovšeobecniť aj definíciu latentného tepla (2.77), resp. (2.78), pričom získame vzťahy

$$\begin{aligned} l_{a_i} &= \left(\frac{dQ}{da_i} \right)_{T, a_k \neq a_i} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, a_k \neq a_i} + A_i \end{aligned} \quad (2.82)$$

a

$$l_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, a_k \neq a_i} + P. \quad (2.83)$$

Využitím všeobecných definícií (2.80) a (2.82) môžeme 1. vetu termodynamiky vyjadriť v alternatívnom tvare

$$dQ = C_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_{i=1}^n l_{a_i} da_i. \quad (2.84)$$

2.3.2 Funkcie odozvy systému na zmenu vonkajšieho tlaku - koeficient izotermickej a adiabetickej kompresibility

Reakciu systému na zmeny vonkajšieho tlaku najčastejšie charakterizujeme funkciami odozvy, ktoré nazývame izotermická a adiabatická kompresibilita. Kvôli jednoduchosti sa obmedzíme v ďalšom výklade len na

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly

jednoduchý termický homogénny termodynamický systém, na ktorý ako jediná vonkajšia sila pôsobí len tlak P . V takomto prípade definujeme *koefficient izotermickej kompresibility* vzťahom

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.85)$$

a *koefficient adiabatickej kompresibility* vzťahom

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S. \quad (2.86)$$

Ďalšou významnou termodynamickou veličinou, ktorá patrí tiež medzi funkcie odozvy je koefficient termálnej (tepelnej) rozťažnosti, ktorý definujeme rovnicou

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.87)$$

Tento koefficient teda popisuje, ako sa pri zmene jeho teploty o jeden stupeň zmení objem systému v pomere k celkovému objemu. Nepopisuje teda reakciu systému na zmeny vonkajšieho tlaku.

Kvôli úplnosti je potrebné uviesť, že pre iné termodynamické systémy zavádzame podľa potreby ďalšie funkcie odozvy, napr. magnetickú alebo elektrickú susceptibilitu.

Význam funkcií odozvy spočíva jednak v tom, že sú to experimentálne merateľné veličiny, ktoré umožňujú pochopenie mnohých fyzikálnych javov a procesov, ale aj v tom, že pomocou týchto veličín vieme matematicky formulovať podmienky stability rôznych termodynamických systémov (viď. časť 3.3).

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly

2.3.3 Základné termodynamické procesy a ich rovnice

Termodynamické procesy, ktoré môžu reálne prebiehať v makroskopických systémoch sú veľmi rôznorodé, pričom charakter týchto procesov a ich počet je determinovaný fyzikálnymi vlastnosťami samotného systému. Vo všeobecnosti však platí, že v každom termodynamickom systéme môžu prebiehať tri procesy: *izotermický* ($T = konst$), *adiabatický* ($\delta Q = 0$) a *polytropický* ($C_Y = C = konst$)¹³.

V jednoduchých systémoch sú okrem spomínaných troch procesov možné naviac procesy, pri ktorých je buď $a = konst$, alebo tiež $A = konst$. Ako najznámejšie príklady takýchto procesov možno spomenúť *izochorický* proces ($V = konst$) a *izobarický* proces ($P = konst$). V zložitejších systémoch charakterizovaných viacerými vonkajšími parametrami môžu prebiehať okrem spomínaných piatich procesov aj ďalšie termodynamické procesy.

Kvôli názornosti prediskutujeme teraz rovnice jednotlivých termodynamických procesov pre ideálny plyn. Zo stavovej rovnice (1.7) pre n molov ideálneho plynu ľahko získame rovnice jednotlivých procesov:

1. izotermický proces $P = \frac{k_1}{V}$, $k_1 = nRT = konst$
2. izochorický proces $P = k_2 T$, $k_2 = \frac{nR}{V} = konst$
3. izobarický proces $V = k_3 T$, $k_3 = \frac{nR}{P} = konst$.

Ako je zrejmé, rovnicu polytropického procesu nemožno získať len z termickej stavovej rovnice ani pre taký jednoduchý systém ako je ideálny plyn. Na odvodenie rovnice polytropy preto musíme vo všeobecnosti využiť 1. vetu termodynamiky a kalorickú stavovú rovnicu. Keďže pri polytropickom procese je merné teplo konštantné, vyjadríme množstvo tepla

¹³Je zrejmé, že adiabatický, resp. izotermický proces predstavujú špeciálne (limitné prípady polytropického procesu, keď zvolíme $C_Y = C = 0$, resp. $C_Y = C = \infty$).

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly

v tvare $\delta Q = C dT$, $C = konst$, potom 1. vetu termodynamiky (2.9) vyjadríme v tvare

$$C dT = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (2.88)$$

Zavedením označenia $\gamma = \frac{C_P - C_V}{C_V - C}$ a využitím vzťahu (2.6) za predpokladu $C_V \neq C$ upravíme prechádzajúcu rovnicu nasledovne

$$dT + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0. \quad (2.89)$$

Tento vzťah predstavuje hľadanú rovnicu polytropu ideálneho plynu v diferenciálnom tvare. Aby sme získali explicitný tvar polytropu v premenných T , V , vypočítame zo stavovej rovnice (1.7) výraz $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{P}{nR} = \frac{T}{V}$, ktorý dosadíme do predchádzajúcej rovnice a po triviálnej úprave dostaneme

$$\frac{dT}{T} + \gamma \frac{dV}{V} = 0. \quad (2.90)$$

Integráciou tejto rovnice získame hľadanú rovnicu polytropu pre ideálny plyn

$$TV^\gamma = konst. \quad (2.91)$$

Pri niektorých praktických aplikáciách je výhodnejšie rovnicu polytropu vyjadriť v premenných P , V . Aby sme takýto vzťah odvodili, je potrebné si uvedomiť, že v súlade so stavovou rovnicou (1.7) je teplota jednoznačnou funkciou tlaku a objemu. Preto môžeme úplný diferenciál teploty vyjadriť v tvare

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (2.92)$$

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly

a využitím tohto vzťahu potom prepísať diferenciálnu rovnicu (2.89) pre polytropu nasledovne

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + (\gamma + 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0. \quad (2.93)$$

Podobne ako v predchádzajúcom prípade, aj teraz vyjadríme príslušné parciálne derivácie využitím vzťahu (1.7) a obdržíme rovnicu

$$\frac{dP}{P} + (\gamma + 1) \frac{dV}{V} = 0. \quad (2.94)$$

Integráciou tohto vzťahu získame hľadanú rovnicu polytropy v premen-
ných P, V , t.j.:

$$PV^{\gamma+1} = konst. \quad (2.95)$$

V predchádzajúcom výklade sme spomínali, že adiabatický a izotermický proces je možné chápať ako špeciálne prípady polytropického procesu. Toto tvrdenie je ľahko overiteľné v prípade ideálneho plynu, ktorý sme podrobne rozoberali. Skutočne, pre $C = 0$ je $\gamma = \frac{C_P}{C_V} - 1$ a rovnica (2.95) sa redukuje na známu Poissonovu rovnicu pre adiabat ideálneho plynu

$$PV^\kappa = konst, \quad (2.96)$$

kde $\kappa = \frac{C_P}{C_V}$ Poissonova konštanta, ktorá závisí od zloženia ideálneho plynu, pričom pre jednoatómové plyny je $\kappa = \frac{5}{3}$, pre dvojatómové $\frac{7}{5}$ a pre trojatómové $\frac{4}{3}$.

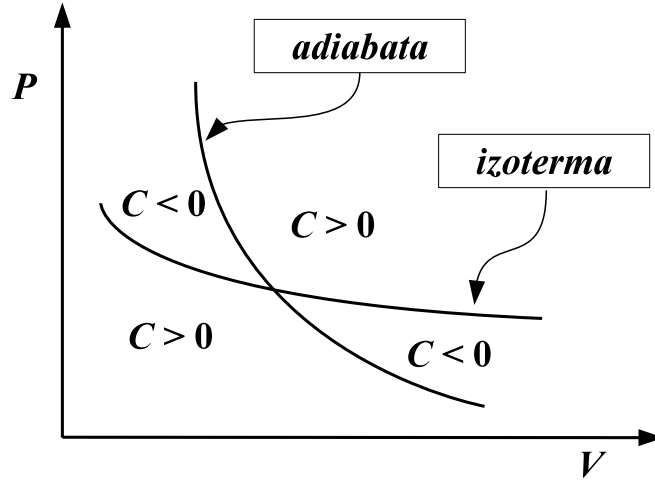
Podobne, ak uvážime, že

$$\lim_{C \rightarrow \infty} (\gamma + 1) = 1, \quad (2.97)$$

potom sa rovnica (2.95) zjednoduší na tvar

$$PV = konst, \quad (2.98)$$

2.3 Odozva termodynamického systému na vonkajšie stimuly



Obr. 3: Znáozornenie oblasti v diagrame $V - P$ pre polytropické procesy s kladnou a zápornou konštantnou tepelnou kapacitou

ktorý reprezentuje izotermu ideálneho plynu.

Kvôli hlbšiemu pochopeniu vyššie diskutovaných procesov, je užitočné kvalitatívne znázorniť tieto závislosti v diagrame $V - P$ (viď Obr. 3). Pre izotermu a adiabatú ideálneho plynu platia vzťahy

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V} \quad (2.99)$$

a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = -\kappa \frac{P}{V}, \quad (2.100)$$

2.3 Tretí zákon termodynamiky

takže ľahko zistíme, že

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{ad} = \kappa \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (2.101)$$

Ak naviac uvážime, že $\kappa > 1$, potom môžeme získať kvalitatívny diagram zobrazený na Obr. 3. Jednotlivé krivky na tomto obrázku predstavujú grafické zobrazenie vzťahov (2.96) a (2.98), a teda ak sa stavové parametre menia v súlade s jednou alebo druhou krivkou, potom v ideálnom plyne prebieha buď adiabatický alebo izotermický proces. Ak sa stavové parametre menia iným spôsobom, ale v súlade s rovnicou (2.95), potom prebiehajúci proces je polytropický. Môžeme si tiež všimnúť, že polytropické procesy so zápornou tepelnou kapacitou ($C < 0$) môžu prebiehať len v oblasti medzi príslušnou izotermou a adiabatou.

Na záver ešte poznamenajme, že závery ktoré sme urobili na základe štúdia ideálneho plynu sa dajú priamočiaro zovšeobecniť aj na iné fyzikálne systémy.

2.4 Tretí zákon termodynamiky a jej dôsledky

Pri matematickej formulácii druhého termodynamického zákona sme okrem absolútnej teploty definovali aj ďalšiu mimoriadne dôležitú fyzikálnu veličinu – entropiu. Ako je však zrejmé z príslušných výpočtov, entropia je vo fenomenologickej termodynamike definovaná len prostredníctvom úplného diferenciálu a teda nie úplne jednoznačne. V mnohých praktických aplikáciach, keď nám stačí poznať len rozdiel entropie medzi rôznymi stavmi skúmaného systému, nám táto neurčitosť neprekáža. Avšak v prípadoch, kde je nutné poznať presnú hodnotu entropie v konkrétnom termodynamickom stave, nám prirodzene takáto voľnosť v definícii entropie spôsobí zásadné problémy. Je teda zrejmé, že tento nedostatok je principiálneho charakteru a musí byť odstránený, čo je obsiahnuté práve treťou vetou termodynamiky.

2.3 Tretí zákon termodynamiky

Entropiu systému v ľubovoľnom rovnovážnom stave môžeme vypočítať integráciou z prvého zákona termodynamiky, t.j.,

$$S = S_0 + \int \frac{1}{T} \left(dU + \sum_i A_i da_i \right), \quad (2.102)$$

odkiaľ vidíme, že z matematického hľadiska je neurčitost' v entropii reprezentovaná integračnou konštantou S_0 .

Riešenie problému s nejednoznačnosťou entropie bolo pôvodne navrhnuté už začiatkom 20. storočia Waltherom Nernstom, ktorý na základe celého radu experimentálnych meraní dospel k záveru, že entropia rôznych látok vykazuje pri veľmi nízkych teplotách univerzálne správanie. Tvrdenie, ktoré fixuje integračnú konštantu S_0 je známe ako **Nernstov princíp alebo tretí zákon termodynamiky** a znie takto: *V blízkosti nulovej absolútnej teploty prebiehajú vratné izotermické procesy bez zmeny entropie, pričom nulová izotema ($T = 0$) splýva s vrátnou izentropu $S = konst.$* Matematicky vyjadrujeme toto tvrdenie rovnicou

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (2.103)$$

Tu je potrebné explicitne zdôrazniť, že Nernstov princíp hovorí o tom, ako sa pri absolútnej nule správa zmena entropie, t.j. rozdiel entropií $S_1 - S_2$ dvoch stabilných rovnovážnych stavov skúmaného systému. Táto formulácia samozrejme nevylučuje, že samotná entropia môže nadobúdať pre $T = 0$ konečnú nenulovú hodnotu. Nernstova formulácia tretieho zákona termodynamiky teda nie v rozpore s experimentálnymi a teoretickými prácami, kde bolo nespochybniteľne dokázané, že aj pre dokonale kryštalické látky je $\lim_{T \rightarrow 0} S = konst.$

Striktnejšie formulácie niektorých autorov (napr. M. Planck (1930)), ktoré tvrdia, že $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ majú len obmedzenú platnosť pre niektoré experimentálne systémy a rozhodne ich nemožno považovať za formulácie

2.3 Tretí zákon termodynamiky

rovnocenné s Nernstovým princípom, keďže existuje viacero experimentálnych systémov, ktoré v nulovej teplote vykazujú nenulovú hodnotu entropie.

2.4.1 Nedosiahnuteľnosť nulovej absolútnej teploty

Veľmi zaujímavým dôsledkom 3. zákona termodynamiky je fakt, že neexistuje žiadna fyzikálna procedúra, pomocou ktorej by sme mohli nejaký systém ochladiť na 0K. Zaujímavá a z praktického hľadiska veľmi dôležitú formuláciu 3. zákona termodynamiky navrhol v r. 1937 F. Simon, ktorý tvrdí, že *absolútnu teplotu bod $T = 0$ nie je možné dosiahnuť konečným počtom termodynamických procesov*. Nulová absolútna teplota je teda asymptotickým bodom, ku ktorému je možné sa ľubovoľne blízko priblížiť, ale nemožno ho exaktne dosiahnuť.

Aby sme dokázali toto tvrdenie, budeme uvažovať Carnotov cyklus znázornený na Obr. 4. V znázornenom diagrame predpokladáme, že teplota termostatu je $T_1 > 0$ a teplota chladiča nech je $T_2 = 0$. Je tiež evidentné, že úseky 1–2 a 3–4 sú izotermy a úseky 2–3 a 4–1 reprezentujú adiabaty.

Keďže dS je úplný diferenciál, je zrejmé, že pre ľubovoľný kruhový dej musí platiť rovnica

$$\oint dS = 0, \quad (2.104)$$

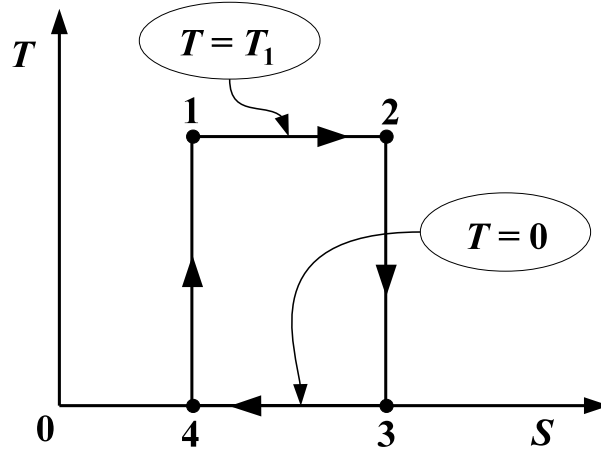
resp.

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (2.105)$$

Ak označíme zmeny entropie na príslušných úsekoch ΔS_{ij} , potom rovnicu (2.101) prepíšeme v tvare

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0. \quad (2.106)$$

2.3 Tretí zákon termodynamiky



Obr. 4: Carnotov cyklus pre argumentáciu nedosiahnuteľnosti absolútnej nuly.

Členy ΔS_{23} a ΔS_{41} sú samozrejme nulové, lebo príslušné časti Carnotovho cyklu predstavujú adiabatické procesy. Keďže v dôsledku platnosti 3. zákona termodynamiky je nulový aj člen ΔS_{34} , môžeme na základe predchádzajúcej rovnice urobiť záver, že nutne aj posledný člen ΔS_{12} musí byť nulový. Toto tvrdenie je však v evidentnom spore s realitou, lebo pri izotermickom procese 1–2 skúmaný systém získal kladné množstvo tepla $Q = T_1 \oint dS = T_1 \Delta S_{12} > 0$, čo implikuje nenulovosť ΔS_{12} .

Kvôli úplnosti dodajme, že je možné ukázať aj platnosť obráteného tvrdenia, t.j. z predpokladu nedosiahnuteľnosti nulovej absolútnej teploty je možné dokázať platnosť Nernstovho princípu. Takéto tvrdenie teda predstavuje alternatívnu formuláciu 3. zákona termodynamiky.

Zaujímavé zovšeobecnenie tretieho zákona termodynamiky sformuloval r. 1959 Falk: *Entropia a energia systému majú každá oddelene svoju*

2.3 Tretí zákon termodynamiky

najnižšiu hodnotu. Ak nadobúda energia systému svoju najnižšiu hodnotu, tak aj entropia je minimálna, avšak obrátené tvrdenie neplatí. Táto formulácia teda priradzuje najnižšiu hodnotu entropie základnému stavu systému a jej hlavnou výhodou je, že sa explicitne neodvoláva na teplotu, takže umožňuje aplikáciu tohto princípu aj na systémy, ktorým teplotu nemožno priradiť.

Kapitola 3

Termodynamické potenciály pre kvazistatické procesy

3.1 Termodynamické potenciály pre systémy s konštantným počtom častíc

Potenciál, resp. potenciálna energia sú fyzikálne veličiny s ktorými sa v rámci fyziky prvýkrát stretávame v mechanike, resp. teórii elektromagnetického poľa. Ako príklad možno uviesť známe tvrdenie z mechaniky, ktoré hovorí, že *mechanická práca vykonaná systémom sa rovná úbytku potenciálnej energie*. Na základe *analógie* s mechanikou možno aj v termodynamike zaviesť pojem potenciálu. Tento postup budeme kvôli jednoduchosti ilustrovať na prípade jednoduchého homogénneho systému s konštantným počtom častíc, pre ktorý môžeme 1. vetu termodynamiky prepísať v tvare

$$dU = TdS - Ada. \quad (3.1)$$

Je zrejmé, že pri adiabatickom vratnom procese $dS = 0$ platí $-(dU)_S = (Ada)_S = (dW)_S$, a teda môžeme vysloviť analogické tvrdenie, že práca

3.1 Termodynamické potenciály

vykonaná systémom sa rovná úbytku vnútornej energie. Naviac rozšírením tejto analógie s mechanikou môžeme entropiu S a vonkajší parameter a nazvať *zovšeobecnené termodynamické súradnice* a následne záporne vzatú absolútnu teplotu $-T$ budeme interpretovať ako zovšeobecnenú termodynamickú silu prislúchajúcu entropii a vonkajší parameter A bude predstavovať zovšeobecnenú silu prislúchajúcu parametru a . Najčastejšie sa matematické vzťahy pre termodynamické potenciály uvádzajú pre špeciálny prípad $A = P$, $a = V$, takže predchádzajúca rovnica nadobúda tvar

$$dU = TdS - PdV, \quad (3.2)$$

pričom samozrejme musia byť splnené vzťahy

$$T(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P(S, V) = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (3.3)$$

Vnútoraná energia je teda termodynamickým potenciálom závislým v tomto jednoduchom prípade od dvoch nezávislých premenných - entropie a objemu, ktoré budeme nazývať *prirodzenými premennými*. Skôr ako pristúpime k definícii ďalších termodynamických potenciálov, musíme si uvedomiť, že pri analýze rôznych termodynamických systémov nám premenné S, V nemusia vyhovovať (napr. entropiu experimentálne nevieme priamo merať). V závislosti od konkrétnej fyzikálnej situácie je rozumnejšie rôzne termodynamické systémy a deje opisovať pomocou rôznych nezávislých premenných. Z matematického hľadiska prechod k novým nezávislým premenným nazývame *Legendreova transformácia*. Túto transformáciu využijeme prirodzene aj my na zavedenie nových termodynamických potenciálov, pričom kvôli jednoduchosti sa opäť obmedzíme len na jednoduché homogénne termodynamické systémy charakterizované tlakom a objemom. Zovšeobecneniam tejto procedúry na zložitejšie systémy sa budeme venovať v závere tejto kapitoly.

3.1 Termodynamické potenciály

Z hľadiska praktických aplikácií sú najviac využívané tri termodynamické potenciály, ktoré nazývame *entalpia*, *Helmholtzova voľná energia* a *Gibbsova voľná energia*. Tieto potenciály definujeme vzťahmi (Legendreovými transformáciami):

$$\text{Entalpia} \quad H = U + PV \quad (3.4)$$

$$\text{Helmholtzova voľná energia} \quad F = U - TS \quad (3.5)$$

$$\text{Gibsova voľná energia} \quad G = U + PV - TS. \quad (3.6)$$

Podobne ako vnútorná energia, aj ostatné termodynamické potenciály vždy závisia na dvojici tzv. prirodzených premenných, konkrétne $H = H(S, P)$, $F = F(T, V)$, $G = G(T, P)$, ako to vyplynie z ďalších výpočtov.

Diferencovaním predchádzajúcich troch rovníc a využitím (3.2) obdržime postupne nasledovné vzťahy

$$dH = TdS + VdP, \quad (3.7)$$

$$T(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S, \quad (3.8)$$

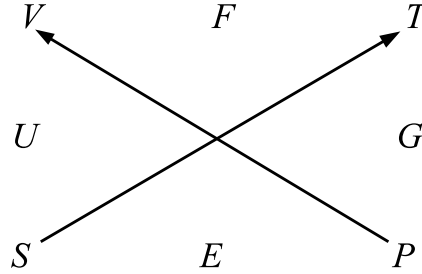
$$dF = -SdT - PdV, \quad (3.9)$$

$$S(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (3.10)$$

$$dG = -SdT + VdP, \quad (3.11)$$

$$S(T, P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T. \quad (3.12)$$

3.1 Termodynamické potenciály



Obr. 5: Mnemotechnická pomôcka na odvodenie vzťahov (3.3), (3.8), (3.10) a (3.12)

Vyjadrenia jednotlivých stavových veličín pomocou derivácií termodynamických potenciálov sú pomerne ťažké na presné zapamätanie, preto sa často používa mnemotechnická pomôcka znázornená na Obr. 5. Podľa tejto schémy počítame vždy deriváciu príslušného potenciálu podľa jednej z premenných, ktoré ho obklopujú a táto derivácia sa rovná veličine, ktorá je prepojená šípkou s premennou podľa ktorej derivujeme. Je tiež zrejmé, že v prípade, ak postupujeme proti smeru šípky, dávame pred príslušnú veličinu znamienko mínus.

Vzťahy (3.2), (3.7), (3.9) a (3.11) predstavujú úplné diferenciály, v dôsledku čoho musia byť splnené nasledovné rovnice, ktoré v termodynamike nazývame **Maxwellove relácie**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (3.14)$$

3.1 Termodynamické potenciály

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (3.15)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (3.16)$$

Aj keď definície jednotlivých potenciálov na základe Legendreovej transformácie sú jednoduché a ľahko pochopiteľné, neposkytujú nám tieto definície relevantnú fyzikálnu interpretáciu. Aby sme objasnili fyzikálny význam jednotlivých termodynamických potenciálov H , F a G , musíme v študovanom systéme analyzovať isté termodynamické procesy, ktoré umožnia interpretovať termodynamické potenciály pomocou iných termodynamických veličín, napr. tepla a práce.

Uvažujme najprv, že v systéme prebieha izobarický proces $P = konst$, potom pre zmenu entalpie dostaneme z rovnice (3.7) vťah

$$(dH)_P = T(dS)_P = (\delta Q)_P. \quad (3.17)$$

Ak teda skúmaný systém prejde pri izobarickom procese zo stavu 1 do stavu 2, potom na základe predchádzajúcej rovnice môžeme tvrdiť, že teplo, ktoré bolo pri takomto procese dodané systému sa rovná rozdielu entalpie konečného (2) a počiatočného stavu (1). Rovnicu (3.17) môžeme fyzikálne samozrejme interpretovať aj tak, že teplo, ktoré systém odovzdá okoliu pri izobarickom procese sa rovná rozdielu entalpie počiatočného a konečného stavu, čo vyjadríme nasledovne

$$Q_P = - \int_1^2 dH = H_1 - H_2. \quad (3.18)$$

Vzhľadom na súvislosť entalpie s teplom nazývajú tento termodynamický potenciál niektorí autori aj tepelnou funkciou, resp. tepelným obsahom. Naviac, zo vzťahu (3.7) je zrejmé, že pri adiabaticko-izobarických procesoch ($S = konst$, $P = konst$) sa entalpia jednoduchého systému zachováva.

3.1 Termodynamické potenciály

Fyzikálnu interpretáciu ďalšieho termodynamického potenciálu, Helmholtzovej voľnej energie, obržíme, ak budeme uvažovať, že stav systému sa mení izotermicky ($T = konst$). V takomto prípade zo vzťahu (3.9) vyplýva rovnosť

$$-(dF)_T = (PdV)_T = (dW)_T, \quad (3.19)$$

ktorá hovorí, že práca vykonaná systémom pri izotermickom procese sa rovná úbytku voľnej energie. Z definičného vzťahu pre voľnú energiu je zrejmé, že pri izotermickom procese musí platiť

$$-(dF)_T = -d(U - TS)_T = -(dU)_T + T(dS)_T = (dW)_T, \quad (3.20)$$

a teda môžeme konštatovať, že systém vykonáva prácu jednak na úkor úbytku svojej vnútornej energie, ale aj v dôsledku tepla $(\dot{d}Q)_T = T(dS)_T$ získaného z termostatu. Helmholtzova energia teda predstavuje istú neviazanú (voľnú) časť energie, ktorá sa pri izotermických procesoch mení na prácu. Fyzikálnu interpretáciu voľnej energie, t.j. vzťah (3.19), možno v mnohých prípadoch priamo využiť na výpočet Helmholtzovej voľnej energie. Kvôli úplnosti uveďme ešte podobné úvahy aj pre Gibbsov potenciál. Ako je zrejmé zo vzťahu (3.11) pre úplny diferenciál Gibbsovho potenciálu, nie je možné fyzikálne interpretovať tento potenciál rovnako jednoducho ako entalpiu či Helmholtzovu voľnú energiu. Aby sme našli vhodnú fyzikálnu interpretáciu Gibbsovho potenciálu, musíme uvažovať zložitejší fyzikálny systém a pripustiť, že práca môže byť vykonaná okrem tlaku P aj pôsobením ďalších síl (napr. magnetických, elektrických a chemických síl), ktoré označíme A_i a im pridružené vonkajšie parametre označíme a_i . Celkovú prácu vyjadríme tak, že oddelíme tlak a ostatné sily, t.j.,

$$dW = PdV + \sum_i A_i da_i \quad (3.21)$$

3.1 Termodynamické potenciály

a pre úplny diferenciál dG obdržíme vzťah

$$dG = -SdT + VdP - \sum_i A_i da_i. \quad (3.22)$$

Z tejto rovnice prirodzene vyplývajú nasledovné vťahy

$$S(T, P, a_1, \dots, a_n) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, a_1, \dots, a_n} \quad (3.23)$$

$$V(T, P, a_1, \dots, a_n) = -\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, a_1, \dots, a_n} \quad (3.24)$$

$$A_i(T, P, a_1, \dots, a_n) = -\left(\frac{\partial G}{\partial a_i}\right)_{T, P, a_j \neq a_i}. \quad (3.25)$$

Naviac, ak budeme uvažovať, že v systéme prebehol izotermicko-izobarický proces (t.j., $T = konst$, $P = konst$), potom z rovnice (3.22) dostaneme

$$-(dG)_{T,P} = \left(\sum_i A_i da_i\right)_{T,P}, \quad (3.26)$$

a teda môžeme tvrdiť, že zmena Gibbsovej voľnej energie systému pri izobaricko-izochorickom procese sa rovná práci vykonanej všetkými ostatnými pôsobiacimi silami okrem tlaku.

Význam termodynamických potenciálov je jednoznačne determinovaný dôležitými vzťahmi s kľúčovými stavovými veličinami, ako sme to ukázali v predchádzajúcej diskusii. Je však potrebné zdôrazniť, že pri skúmaní rôznych fyzikálnych systémov nevieme vždy vypočítať všetky potrebné termodynamické potenciály, ani v rámci termodynamiky ale ani štatistickej fyziky. Táto skutočnosť môže obmedzovať jednak pochopenie rôznych fyzikálnych javov, ale aj napr. stanovenie podmienok termodynamickej rovnováhy skúmaného systému. Ako príklad možno uviesť štúdium mriežkových spinových modelov, pre ktoré často vieme metódami štatistickej fyziky s dostatočnou presnosťou vypočítať ich vnútornú energiu,

3.1 Termodynamické potenciály

avšak odvodenie vzťahov pre Helmholtzovu a Gibbsovu voľnú energiu je problematické. Zvlášť problematický je predovšetkým fakt, že práve tieto dve veličiny nám umožňujú analyzovať stabilitu takýchto systémov pri konečných teplotách a za prítomnosti vonkajších polí. Je preto dôležité hľadať ďalšie matematické vzťahy jednak medzi jednotlivými potenciálmi, ale aj medzi stavovými veličinami. Tomuto problému sa budeme venovať v ďalšej časti.

3.2 Gibbsove-Helmholtzove rovnice a niektoré dôležité vzťahy medzi termodynamickými veličinami

Matematické vzťahy odvodené v predchádzajúcom texte nám umožňujú získať ďalšie užitočné rovnice, ktoré je možné využiť pri štúdiu konkrétnych fyzikálnych problémov.

Ako prvé odvodíme rovnice, ktoré umožňujú výpočet príslušnej voľnej energie len pomocou vnútornej energie, resp. entalpie systému, pričom budeme znovu kvôli jednoduchosti uvažovať jednoduchý homogénny systém popísaný stavovou rovnicou

$$P = P(V, T), \quad \text{resp.} \quad V = V(P, T). \quad (3.27)$$

Dosadením vyjadrení pre entropiu (3.10) a (3.12) do definičných vzťahov (3.5) a (3.6) dostaneme rovnice

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V \quad (3.28)$$

$$H = H - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P, \quad (3.29)$$

3.1 Termodynamické potenciály

ktoré nazývame Gibbsove-Helmholtzove. Pre tepelné kapacity pri konštantnom objeme a tlaku dostaneme využitím definičných vzťahov (2.66) a (2.37) známe rovnice

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad (3.30)$$

ktoré môžeme opätovným využitím vyjadrení pre entropiu (3.10) a (3.12) prepísať v tvare

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V, \quad C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P. \quad (3.31)$$

Ako sme ukázali v druhej kapitole, tepelné kapacity spolu súvisia a v prípade jednoduchého homogénneho systému pre ich rozdiel platí

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (3.32)$$

pričom na základe rovnice (2.84) môžeme výraz v hranatej zátvorke vyjadriť v tvare

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (3.33)$$

Dosadením (2.33) do (2.32) získame vzťah

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (3.34)$$

Tento vzťah je výhodné ešte ďalej upraviť tak, aby obsahoval buď len derivácie tlaku, alebo len derivácie objemu podľa príslušných nezávislých premenných.

3.1 Termodynamické potenciály

Ak je stavová rovnica vyjadrená v tvare $P = P(T, V)$, potom úplný diferenciál tlaku je daný rovnicou

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV, \quad (3.35)$$

odkiaľ ľahko zistíme, že

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \quad (3.36)$$

a dosadením tejto rovnice do (2.34) obdržíme

$$C_P - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \quad (3.37)$$

Ak je stavová rovnica vyjadrená v tvare $V = V(T, P)$, potom analogickým postupom získame vyjadrenie

$$C_P - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}. \quad (3.38)$$

Obidve predchádzajúce rovnice nám hovoria, že v prípade jednoduchého homogénneho systému je možné určiť rozdiel medzi tepelnými kapacitami len pomocou stavovej rovnice.

3.3 Termodynamické potenciály a stabilita jednoduchých termodynamických systémov

Prirodzená požiadavka stability rovnovážneho stavu termodynamických systémov determinuje závislosti termodynamických potenciálov na teplote a vonkajších silách (parametroch). Túto skutočnosť teraz podrobnejšie prediskutujeme pre prípad jednoduchých homogénnych systémov, ktorých stavová rovnica má tvar $P = P(T, V)$, resp. $V = V(T, P)$.

Naším cieľom bude dokázať, že stabilita systému vyžaduje, aby Gibbsov potenciál $G(T, P)$ bol konkávnou funkciou teploty a tlaku. Podobne Helmholtzov potenciál $F(T, V)$ musí byť konkávnou funkciou teploty a konvexnou funkciou objemu.

Pri stanovení funkčných závislostí Helmholtzovej a Gibssovej voľnej energie, ktoré zaručia tepelnú a mechanickú stabilitu jednoduchého termodynamického systému využijeme doteraz odvodené vzťahy, ktoré vhodne upravíme. Naše úvahy začneme konštatovaním, že tepelná kapacita C_V je vždy nezáporná veličina, lebo vnútorná energia systému je pri konštantných vonkajších parametroch monotónne rastúcou funkciou teploty. Podobne aj koeficient izotermickej kompresibility $K_T \geq 0$, ako to vyplýva z definičného vzťahu (2.85).

Ďalej vyjadríme parciálne derivácie $(\frac{\partial S}{\partial T})_P$ a $(\frac{\partial V}{\partial P})_T$ vzťahmi

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.39)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \quad (3.40)$$

ktoré pomocou rovníc (2.66), (2.85) - (2.87) prepíšeme po elementárnych

3.1 Termodynamické potenciály

úpravách v tvare

$$K_T(C_P - C_V) = TV\alpha_P^2 \quad (3.41)$$

$$C_P(K_T - K_S) = TV\alpha_P^2. \quad (3.42)$$

Z rovnice (3.41) vyplýva nerovnosť

$$C_P \geq C_V \geq 0, \quad (3.43)$$

po zohľadnení ktorej z rovnice (3.42) získame vzťah

$$K_T \geq K_S. \quad (3.44)$$

Využitím vzťahov pre entropiu (3.10), (3.12) a nerovnosti (3.43) teraz ľahko ukážeme, že

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \leq 0 \quad (3.45)$$

a

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T} \leq 0, \quad (3.46)$$

čo znamená, že obidva termodynamické potenciály sú konkávne funkcie teploty. Podobne, vychádzajúc zo vzťahov (3.10), (3.12) a nerovnosti $K_T \geq 0$ zistíme, že

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -VK_T \leq 0 \quad (3.47)$$

a

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{VK_T} \geq 0, \quad (3.48)$$

3.1 Termodynamické potenciály

čo nám umožňuje konštatovať, že Gibbsov potenciál je konkávnou funkciou tlaku a Helmholtzov potenciál je konvexnou funkciou objemu.

Na záver našich úvah v tejto časti ešte uveďme, že pri štúdiu termodynamických systémov môžeme využiť nasledovné užitočné vzťahy, vyplývajúce z rovníc (3.41) a (3.42)

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{K_T}{K_S}, \quad (3.49)$$

$$C_P = \frac{TV\alpha_P^2}{(K_T - K_S)}, \quad (3.50)$$

$$C_V = \frac{TV\alpha_P^2 K_S}{(K_T - K_S)K_T}. \quad (3.51)$$

3.4 Systémy s premenným počtom častíc a ich termodynamické potenciály

Predmetom našich doterajších analýz boli veľmi jednoduché termodynamické systémy, v ktorých sa počet častíc v stave termodynamickej rovnováhy, a teda ani pri kvazistatických procesoch nemenil. V prírode však existuje veľa rôznych procesov, keď sa počet častíc mení (napr. chemické reakcie, fázové prechody, atp.), preto je potrebné zovšeobecniť termodynamiku matematicky tak, aby sme mohli takéto systémy a termodynamické procesy skúmať.

Skôr ako pristúpime ku konkrétnym výpočtom, je potrebné si uvedomiť, že množstvo látky v skúmanom systéme môžeme matematicky vystihnúť zadaním počtu častíc N , zadaním počtu molov látky n , alebo v prípade zložitejších systémov aj koncentráciami jednotlivých zložiek.

3.1 Termodynamické potenciály

V tomto texte budeme popisovať závislosti na množstve hmoty práve cez počet častíc N .

Vzhľadom na zložitosť problematiky nie je možné skúmať príslušné fyzikálne zákonitosti hneď od počiatku na komplikovaných systémoch a za všeobecných podmienok. Preto najprv začneme analyzovať dobre definované jednoduché termodynamické systémy, ktoré nám však umožnia dostatočne pochopiť mnoho podstatných javov spojených s premenným počtom častíc a neskôr si ozrejmieme možné zovšeobecnenia.

Začneme skúmaním homogénneho systému v stave termodynamickej rovnováhy, pozostávajúceho len z jedného druhu častíc (atómov, molekúl, fermiónov, či bozónov). Budeme tiež predpokladať, že na systém nepôsobia žiadne vonkajšie polia, ktoré by narušili jeho homogenitu. Oproti doteraz skúmaným systémom musíme predpokladať, že príslušné stavové funkcie budú explicitne závislé aj na počte častíc. Preto, napr. stavová rovnica a vnútorná energia systému budú vyjadrené v tvare:

$$P = P(V, T, N), \quad (3.52)$$

$$U = U(S, V, N). \quad (3.53)$$

Vnútorná energia, entropia a objem sú extenzívne termodynamické veličiny charakterizujúce skúmaný systém. Ako bude zrejmé z ďalšieho postupu, je výhodné okrem týchto aditívnych veličín zaviesť aj veličiny pripadajúce na jednu časticu (resp. na jednotku hmoty). Tieto veličiny sú prirodzene definované vzťahmi

$$u = \frac{U(S, V, N)}{N}, \quad s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N}, \quad (3.54)$$

a pomocou nich môžeme rovnicu (3.53) vyjadriť v tvare

$$Nu = U(Ns, Nv, N). \quad (3.55)$$

3.1 Termodynamické potenciály

V špeciálnom prípade $N = 1$ dostaneme vzťah

$$u = U(s, v, 1) \equiv u(s, v), \quad (3.56)$$

ktorý hovorí, že vnútorná energia pripadajúca na jednotku hmoty (jednu časticu) závisí len na intenzívnych veličinách s, v . V dôsledku toho môžeme ľahko ukázať, že celková vnútorná energia systému je homogénna funkcia prvého stupňa vzhľadom k aditívnym premenným, ktorá navyše závisí na počte častíc lineárne, ako to vyžaduje jej aditívnosť. Skutočne, kombináciou (3.56) a prvého vzťahu v (3.54) dostaneme výsledok potvrdzujúci toto tvrdenie:

$$u(s, v) = U\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = \frac{1}{N}U(S, V, N). \quad (3.57)$$

Práve vlastnosť homogenity vnútornej energie, ale aj ďalších termodynamických potenciálov je tou vlastnosťou, ktorá zásadným spôsobom determinuje konečný matematický tvar týchto veličín.

Ak teda zoberieme do úvahy fakt, že vnútorná energia $U(S, V, N)$ je homogénnou funkciou prvého rádu vzhľadom na tri aditívne premenné, získame na základe Eulerovej teóremy (viď. Dodatok I) vzťah

$$U = S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} + V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} + N\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}. \quad (3.58)$$

Táto rovnica definuje vnútornú energiu pre systémy s premenným počtom častíc, pričom jej definitívnu podobu spresníme nájdením významu parciálnych derivácií na jej pravej strane. Vo všeobecnosti môžeme úplný diferenciál vnútornej energie pre systém s premenným počtom častíc vyjadriť v tvare

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN. \quad (3.59)$$

3.1 Termodynamické potenciály

Táto rovnica sa pre konštantný počet častíc $dN = 0$ prirodzene musí redukovať na rovnicu (3.2), takže prvé dve parciálne derivácie je nutné stotožniť s teplotou a zápornou hodnotou tlaku (viď (3.3)), t.j.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P. \quad (3.60)$$

Tretí člen na pravej strane rovnice (3.59) vyjadruje zmenu vnútornej energie, ktorá v systéme nastáva zmenou počtu častíc pri konštantnej entropii a objeme. Takéto zmeny vnútornej energie sú typicky pozorované pri chemických reakciách, preto sa tento člen nazýva chemický potenciál a definujeme ho vzťahom

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}. \quad (3.61)$$

Kvôli úplnosti dodajme, že názov chemický potenciál dostatočne nevystihuje význam a použitie tejto veličiny, pretože vzťah (3.61) určuje zmenu vnútornej energie nielen pri chemických reakciách, ale aj pri fázových prechodoch, ionizácii či disociácii. Je zrejmé, že vnútorná energia systému s premenným počtom častíc závisí na troch nezávislých premenných $U = U(S, V, N)$ a pomocou vzťahov (3.60) a (3.61) ju vyjadríme v tvare

$$U = U(S, V, N) = TS - PV + \mu N, \quad (3.62)$$

pričom jej úplný diferenciál je daný vzťahom

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (3.63)$$

Keďže aj ostatné termodynamické potenciály sú homogénne funkcie prvého radu vzhľadom na extenzívne premenné, môžeme využitím analogických úvah ako pre vnútornú energiu nájsť ich explicitné vyjadrenia.

3.1 Termodynamické potenciály

Entalpia $H = H(S, P, N)$ systému s premenným počtom častíc je funkciou troch nezávislých premenných, z ktorých sú dve extenzívne (entropia a počet častíc) a jedna premenná je intenzívna (tlak). Úplný diferenciál entalpie je vo všeobecnosti daný vzťahom

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} dN, \quad (3.64)$$

pričom pre $N = \text{const}$ sa tento vzťah redukuje na rovnicu (3.7). Následne, na základe rovníc (3.8) môžeme prvé dve parciálne derivácie stotožniť s teplotou a objemom systému, t.j.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N} = V. \quad (3.65)$$

Tretia parciálna derivácia tentokrát popisuje zmenu entalpie spôsobenú zmenou počtu častíc v systéme pri konštantnej entropii a tlaku. Túto veličinu nazveme opäť chemický potenciál μ , pričom teraz je vo všeobecnosti μ funkciou entropie, tlaku a počtu častíc. Môžeme teda písať

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P}. \quad (3.66)$$

Na získanie explicitného vzťahu pre entalpiu využijeme opäť Eulerovu teorému (pozri Dodatok I), na základe ktorej obržíme rovnicu

$$H = S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N} + N \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P}, \quad (3.67)$$

ktorú využitím (3.65) a (3.66) prepíšeme do tvaru

$$H = H(S, P, N) = TS + \mu N. \quad (3.68)$$

Úplný diferenciál entalpie môžeme teraz vyjadriť nasledovne:

$$dH = TdS + VdP + \mu dN. \quad (3.69)$$

3.1 Termodynamické potenciály

Je zrejmé, že aj odvodenie Helmholtzovej a Gibbsovej voľnej energie systému s premenným počtom častíc sa realizuje analogickým postupom, ako pre vnútornú energiu a entalpiu, len je potrebné zobrať do úvahy, že tieto potenciály závisia na iných prirodzených premenných. Vzhľadom na rovnaké matematické postupy nebudeme už podrobne opakovať celý postup, ale uvedieme len finálne vzťahy.

Helmholtzova voľná energia je pre systémy s premenným počtom častíc funkciou dvoch extenzívnych premenných (objem a počet častíc) a jednej intenzívnej premennej (teplota), t.j. $F = F(T, V, N)$. Ako sme už spomenuli, veľmi podobným postupom ako pre vnútornú energiu a entalpiu je možné získať nasledovné vzťahy:

$$F = F(T, V, N) = -PV + \mu N, \quad (3.70)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (3.71)$$

kde

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (3.72)$$

Nakoniec, kvôli úplnosti uveďme ešte finálne vzťahy pre Gibbsov potenciál $G = G(T, P, N)$, ktorý závisí na dvoch intenzívnych premenných T, P a jednej extenzívnej premennej N . Zopakovaním známych úvah a výpočtov dospejeme k vyjadreniam

$$G = G(T, P, N) = \mu N, \quad (3.73)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (3.74)$$

pričom musí platiť

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu. \quad (3.75)$$

3.1 Termodynamické potenciály

Poznamenaníme, že význam všetkých veličín vo vzťahoch (3.70)-(3.75) je zrejmý z predchádzajúcich výpočtov. Naviac, ľahko môžeme overiť, že aj v prípade premenného počtu častíc sú pre termodynamické potenciály splnené definičné vzťahy (3.4)-(3.6), ktorých platnosť je nevyhnutná z dôvodu konzistentnosti celej termodynamiky.

Hlavný význam vzťahov získaných pre termodynamické potenciály spočíva v tom, že nám umožňujú výpočet mnohých experimentálne merateľných veličín, ktorých závislosti na príslušných nezávislých premenných fyzikálne charakterizujú študovaný systém. Ako príklad možno uviesť Gibbsov potenciál, ktorý je jednou z kľúčových fyzikálnych veličín v teórii fázových prechodov, umožňujúcou stanovenie oblasti stability rôznych fáz a pochopenie fázových prechodov. Z rovnice (3.73) vyplýva, že chemický potenciál je vlastne Gibbsov potenciál pripadajúci na jednu časticu systému ($\mu(T, P, N) = G(T, P, N)/N$), čo nám objasňuje význam chemického potenciálu v teórii fázových prechodov.

Okrem štyroch termodynamických potenciálov, ktoré sme podrobnejšie diskutovali, je samozrejme možné definovať prostredníctvom Legendrovej transformácie aj ďalšie zaujímavé potenciály v závislosti od konkrétneho fyzikálneho problému.

Ako príklad môžeme uviesť tzv. grandkanonický potenciál, ktorý definujeme vzťahom

$$\Omega = F - \mu N = -PV. \quad (3.76)$$

Keďže nezávislými prirodzenými premennými sú pre grandkanonický potenciál T, V, μ , je jeho úplný diferenciál určený rovnicou

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu, \quad (3.77)$$

pričom samozrejme sú splnené vzťahy

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{P,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \quad (3.78)$$

3.1 Termodynamické potenciály

Všetky doterajšie vzťahy pre systémy s premenným počtom častíc sme odvodili za predpokladu, že skúmaný systém pozostáva len z jednej látky, t.j. je jednokomponentný. Zovšeobecnenie na viackomponentné systémy sa opiera o aplikáciu Eulerovej teóremy, pričom je potrebné zohľadniť, že nezávislými premennými sú aj všetky N_i . Po zopakovaní príslušných výpočtov z úvodu tejto časti však zistíme, že konečné vzťahy pre termodynamické potenciály a ich úplné diferenciály sa od rovníc pre jednokomponentný systém líšia len tým, že namiesto výrazu μdN vystupuje $\sum_i \mu_i dN_i$, a výraz $N d\mu$ sa zmení na $\sum_i N_i d\mu_i$. Veličiny μ_i a N_i reprezentujú chemický potenciál a počet častíc i -tej komponenty a sumácia sa vzťahuje na všetky komponenty systému.

Pre termodynamické potenciály systému pozostávajúceho z r komponent teda dostaneme vzťahy

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i, \quad (3.79)$$

$$H = TS + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i, \quad (3.80)$$

$$F = -PV + \sum_{i=1}^r \mu_i N_i, \quad (3.81)$$

$$G = \sum_{i=1}^r \mu_i N_i, \quad (3.82)$$

$$\Omega = F - \sum_{i=1}^r \mu_i N_i = -PV. \quad (3.83)$$

3.1 Termodynamické potenciály

Podobne, pre úplné diferenciály termodynamických potenciálov r –komponentného systému obdržíme

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i, \quad (3.84)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i, \quad (3.85)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i, \quad (3.86)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i, \quad (3.87)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - \sum_{i=1}^r N_i d\mu_i. \quad (3.88)$$

Kapitola 4

Druhý termodynamický zákon pre nestatické procesy

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

V predchádzajúcich častiach sme sformulovali základné princípy termodynamiky a študovali sme niektoré termodynamické systémy, pričom sme vždy explicitne alebo implicitne predpokladali, že prechod systému medzi ľubovoľnými dvoma rovnovážnymi stavmi je kvazistatický. Pripomeňme si, že počas kvazistatického procesu je systém po celú dobu procesu v rovnovážnom stave (resp. stave infinitezimálne blízkom) a proces je vždy vratný.

Je potrebné poznamenať, že definícia kvazistatického procesu je kľúčovým pojmom na matematické sformulovanie termodynamiky. Na druhej strane je nutné si uvedomiť, že všetky reálne procesy prebiehajú ako procesy nestatické. Ak ľubovoľný termodynamický systém prechádza z jedného rovnovážneho stavu do druhého nestatickým procesom, potom tento systém počas tejto zmeny sa nenachádza v rovnovážnom stave. Stav termodynamického systému počas nestatického procesu teda nie je len

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

funkciou vonkajších parametrov a teploty, pretože vnútorné parametre systému môžu nadobúdať rôzne hodnoty aj pri fixovaných vonkajších parametroch a teplote. To samozrejme znamená, že v nerovnovážnom stave je nutné pokladať za nezávislé premenné aj vnútorné parametre systému. Tiež je nutné si uvedomiť, že v pri nestatickom procese sa môže meniť počet častíc v systéme a dokonca ani tlak, teplota a hustota nemusia byť všade rovnaké, takže je nutné tieto veličiny špecifikovať v každom okamihu nestatického procesu (pre každý nerovnovážny stav systému). Nestatické procesy sú nevratné a zvyčajne ich rozdeľujeme na pomalé a rýchle (turbulentné).

Pomalé nestatické procesy sú také procesy, pri ktorých je relaxačná doba jednotlivých častí systému podstatne kratšia, ako relaxačná doba celého systému. To znamená, že rovnovážny stav v jednotlivých častiach nastane oveľa skôr, ako termodynamická rovnováha celého systému, a teda jednotlivé makroskopické časti systému môžeme považovať za rovnovážne podsystemy. Ako príklady pomalých nestatických procesov možno uviesť difúziu, chemické reakcie, fázové prechody atp.

Rýchle (turbulentné) nestatické procesy definujeme ako procesy, pri ktorých relaxačné doby aj malých makroskopických častí sú porovnateľné s relaxačnou dobou celého systému. Pri turbulentných procesoch teda ani malým makroskopickým častiam systému nemožno priradiť rovnovážne stavové parametre. Medzi turbulentné procesy možno zaradiť napr. expanziu plynu do vákua, detonačné procesy či procesy rýchleho spaľovania.

Je nutné poznamenať, že medzi pomalými a turbulentnými nestatickými procesmi nie sú z termodynamického hľadiska zásadné rozdiely. Pre obidva typy procesov termodynamika určuje smer ich priebehu (rast entropie) a tiež podmienku termodynamickej rovnováhy, ktorá je determinovaná maximálnou hodnotou entropie. Ako je zrejmé priamo z definícií, hlavné rozdiely medzi týmito procesmi sú v ich kinetike a tiež v možnosti matematického opisu (pomalé procesy je matematicky oveľa ľahšie

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

popísať ako turbulentné).

Rozšírenie našich úvah na nestatické procesy vyžaduje predovšetkým spresnenie Carathéodoryho princípu o poznatok, že pri nestatických procesoch rastie entropia, čo implikuje nasledovné tvrdenie: adiabatické spojenie dvoch rovnovážnych stavov termicky homogénneho systému je možné len v prípade, že entropia konečného stavu nie je menšia, ako entropia východzieho stavu.

V ďalších častiach matematicky sformulujeme termodynamické zákony pre nestatické procesy, pričom sa obmedzíme len na pomalé procesy.

4.2 Druhý zákon termodynamiky pre nestatické procesy

Prvú vetu termodynamiky pre nestatické procesy vyjadríme matematicky v rovnakom tvare ako pre kvazistatické procesy,

$$\mathrm{d}Q = dU + \mathrm{d}W, \quad (4.1)$$

avšak teraz zahŕňa výraz $\mathrm{d}W$ jednak prácu vykonanú vonkajšími silami, ale aj prácu vykonanú silami, ktoré spôsobujú zmenu počtu častíc. Budeme uvažovať, že skúmaný systém môže prechádzať medzi dvoma blízkymi rovnovážnymi stavmi (počiatočným stavom 1 a konečným stavom 2), pričom samotný prechod sa môže realizovať buď kvazistaticky, alebo nestaticky. Zmena vnútornej energie dU je úplným diferenciálom, a teda je rovnaká pre obidva procesy. Naproti tomu veličiny $\mathrm{d}Q^{(r)}$ a $\mathrm{d}W^{(r)}$ prislúchajúce kvazistatickej (reverzibilnej) zmene sa budú líšiť od odpovedajúcich hodnôt $\mathrm{d}Q^{(i)}$ a $\mathrm{d}W^{(i)}$ pri nestatickom (ireverzibilnom) prechode, čo vyplýva z faktu, že nie sú úplnými diferenciálmi.

Pri takto zvolenom označení je teda kvazistatický prechod $1 \rightarrow 2$ popísaný rovnicou

$$\mathrm{d}Q^{(r)} = dU + \mathrm{d}W^{(r)} \quad (4.2)$$

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

a nestatický proces charakterizuje vzťah

$$\delta Q^{(i)} = dU + \delta W^{(i)}. \quad (4.3)$$

Odčítaním týchto vzťahov dostaneme rovnicu pre určitý cyklický proces $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ v tvare

$$\delta Q^{(i)} - \delta Q^{(r)} = \delta W^{(i)} - \delta W^{(r)}. \quad (4.4)$$

Takýto cyklický proces pozostáva z nestatického prechodu $1 \rightarrow 2$ pri ktorom systém získa teplo $\delta Q^{(i)}$ a vykoná sa práca $\delta W^{(i)}$ a z kvazistatického prechodu $2 \rightarrow 1$, pri ktorom systém odovzdá termostatu teplo $-\delta Q^{(r)}$ a vykoná prácu $\delta W^{(r)}$. Ľavá strana rovnice (4.4) vyjadruje celkové teplo systémom získané a pravá reprezentuje prácu vykonanú systémom pri popísanom cyklickom procese.

Dokážeme teraz sporom, že obidva tieto rozdiely musia byť záporné. Predpokladajme, že rozdiel $\delta W^{(i)} - \delta W^{(r)}$ môže byť kladný. To však znamená, že by bol možný nasledovný cyklický proces: systém získa od termostatu teplo $\delta Q^{(i)}$ a prejde z rovnovážneho stavu 1 nestatickým procesom do nového rovnovážneho stavu 2. Potom sa systém z tohto stavu vráti kvazistatickým prechodom naspäť do rovnovážneho stavu 1, pričom odovzdá termostatu teplo $-\delta Q^{(r)}$. Celkový rozdiel $\delta Q^{(i)} - \delta Q^{(r)}$ by bol potom kladný a bolo by ho možné využiť na vykonanie kladnej práce, čo je však v rozpore s 2. vetou termodynamiky. V prípade, že by platilo $\delta W^{(i)} - \delta W^{(r)} = 0$, muselo by na základe (4.4) byť aj $\delta Q^{(i)} = \delta Q^{(r)}$, čo by však znamenalo, že nevratný (nestatický) prechod $1 \rightarrow 2$ je možné kvazistaticky obrátiť. Systém by pri takomto procese odovzdal termostatu teplo $-\delta Q^{(i)} = -\delta Q^{(r)}$ a musel by vykonať prácu $\delta W^{(i)} = \delta W^{(r)}$, čo ale nie je možné.

Ukázali sme teda, že musí platiť vzťah

$$\delta Q^{(i)} - \delta Q^{(r)} = \delta W^{(i)} - \delta W^{(r)} < 0, \quad (4.5)$$

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

z ktorého vyplývajú nerovnosti

$$\delta Q^{(r)} > \delta Q^{(i)} \quad (4.6)$$

a

$$\delta W^{(r)} > \delta W^{(i)}. \quad (4.7)$$

Keďže zmenu tepla pri kvazistatickom procese môžeme vyjadriť ako $\delta Q^{(r)} = TdS$, môžeme nerovnosť (4.6) prepísať v tvare

$$TdS > \delta Q^{(i)}. \quad (4.8)$$

Z tohto vzťahu priamo vyplýva, že pri nestatickom adiabatickom procese ($\delta Q^{(i)} = 0$) musí platiť nerovnosť (4.6) prepísať v tvare

$$T(dS)_{ad} > 0, \quad (4.9)$$

resp.

$$(dS)_{ad} > 0, \quad (4.10)$$

takže nestatický adiabatický prechod termodynamického systému medzi dvoma rovnovážnymi stavmi je vždy spojený s nárastom entropie. U kvazistatických adiabatických procesov je $dS = 0$, a teda izentropa je totožná z adiabatou.

Vo všeobecnosti môžeme tvrdiť, že získanie kladného tepla systémom pri ľubovoľnom nestatickom prechode medzi dvoma rovnovážnymi stavmi je vždy spojené s nárastom entropie systému ($dS > 0$).

Keďže entropia je jednoznačná a ohraničená funkcia stavových premenných, potom pri ľubovoľnom cyklickom nestatickom procese je $\oint dS = 0$, takže musí byť splnený vzťah

$$0 > \oint \frac{\delta Q^{(i)}}{T}, \quad (4.11)$$

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

ktorý nazývame Claussiusova nerovnosť.

Pre cyklické kvazistatické procesy je tiež $\oint dS = 0$ a platí tzv. Clausiusova rovnica

$$\oint \frac{\bar{d}Q^{(r)}}{T} = 0. \quad (4.12)$$

Ak vynecháme indexy (r) a (i) označujúce typ procesu, potom vzťahy (4.11) a (4.12) zapíšeme spoločne takto:

$$0 \geq \oint \frac{\bar{d}Q}{T}, \quad (4.13)$$

pričom musíme mať na zreteli, že nerovnosť platí pre nestatické a rovnosť pre kvazistatické procesy. Tento spôsob zápisu budeme používať aj v ďalšom texte.

V súlade s touto konvenciou obdržíme vzťah

$$TdS \geq \bar{d}Q, \quad (4.14)$$

ktorý umožňuje vyjadriť 1. vetu termodynamiky v tvare

$$TdS \geq dU + \bar{d}W. \quad (4.15)$$

Ak teraz vyjadríme elementárnu prácu rovnicou

$$\bar{d}W = \sum_i A_i da_i - \sum_j \mu_j dN_j, \quad (4.16)$$

potom 1. vetu termodynamiky zapíšeme nasledovne

$$TdS \geq dU + \sum_i A_i da_i - \sum_j \mu_j dN_j. \quad (4.17)$$

Pre izolovaný systém platí $U = konst$, $a_i = konst$ a $N_j = konst$, takže je splnená podmienka $dS \geq 0$, čo dokazuje tvrdenie, že entropia pri nestatických procesoch uzavretého systému vzrastá. Po skončení nestatického

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

procesu sa vzrast entropie zastaví a systém sa dostane do nového rovnovážneho stavu. Je zrejmé, že tento rovnovážny stav (izolovaného) systému zodpovedá maximu entropie.

Matematicky môžeme teda podmienku maxima entropie v izolovanom systéme vyjadriť vzťahmi

$$dS = 0, \quad d^2S < 0, \quad (4.18)$$

pričom je nutné zobrať do úvahy tiež podmienky $U = konst$, $a_i = konst$ a $N_j = konst$ ¹⁴. Nerovnicu $d^2S < 0$ je nutné chápať ako podmienku pre negatívnu definitnosť príslušnej kvadratickej diferenciálnej formy pri súčasnom splnení rovnice $dS = 0$. Na záver ešte môžeme pripomenúť, že vzťahom (4.18) spravidla vyhovuje viacero riešení, pričom stabilnému rovnovážnemu stavu systému zodpovedá absolútne maximum entropie. Ostatné riešenia predstavujú lokálne minimá, ktoré fyzikálne zodpovedajú tzv. metastabilným rovnovážnym stavom.

¹⁴Podmienky izolovanosti systému je možné buď priamo dosadiť do (4.18), alebo ich započítať metódou Lagrangeových multiplikátorov, keďže ide o učenie viazaných extrémov entropie.

4.3 Termodynamické potenciály nerovnovážnych systémov

V tejto časti sa budeme venovať konkrétnym aplikáciám vzťahov (4.18) na nájdenie podmienok rovnováhy pre rôzne termodynamické systémy. Pre tento účel je nutné definovať entropiu a termodynamické potenciály pre nerovnovážne systémy, pričom budeme uvažovať len pomalé nestatické procesy. Ako to vyplýva priamo z definície, pri takýchto procesoch je možné skúmaný nerovnovážny systém rozdeliť na makroskopické rovnovážne podsystemy. Každý takýto podsystem je samozrejme možné charakterizovať vonkajšími parametrami a teplotou. Ak by všetky podsystemy boli po celú dobu úplne od seba izolované, potom by sa ich stavové parametre nemohli meniť a systém ako celok by nemohol nikdy dosiahnuť rovnovážny stav. V skutočnosti však podsystemy spolu interagujú a tieto vzájomné interakcie iniciujú termodynamické procesy, ktoré vedú k vzniku rovnováhy v celom (izolovanom) systéme. Stavové parametre jednotlivých podsystemov sa v čase menia dovtedy, až kým v stave termodynamickej rovnováhy nenadobudnú hodnoty vyplývajúce zo vzťahov (4.18).

V každom okamihu nestatického procesu môžeme zmenu entropie ľubovoľného z podsystemov vyjadriť rovnicou

$$dS_i = \frac{1}{T_i} dU_i + \frac{1}{T_i} \delta W_i, \quad (4.19)$$

kde T_i , U_i a W_i reprezentujú teplotu, vnútornú energiu a vykonanú prácu pre i -tý podsystem.

Entropiu celého nerovnovážneho systému môžeme v každom čase vyjadriť ako súčet entropií všetkých podsystemov, t.j.,

$$S = \sum_i S_i. \quad (4.20)$$

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

S takto definovanou celkovou entropiou je možné teraz hľadať podmienky rovnováhy pre rôzne nerovnovážne izolované systémy.

Túto procedúru teraz podrobne vysvetlíme na jednoduchom príklade izolovaného systému, ktorý sa skladá z pary a kvapaliny, ktoré sú vo vzájomnom kontakte. Je zrejmé, že obidva podsystemy si môžu vymieňať molekuly (hmotu), pričom samozrejme dochádza aj k zmenám objemu, vnútornej energie a entropie aj u pary, aj u kvapaliny. Ak teraz kvôli určitosti priradíme pare index 1 a kvapaline index 2, tak zmenu entropie pre jednotlivé fázy môžeme vyjadriť formálne rovnakou rovnicou

$$dS_i = \frac{1}{T_i} dU_i + \frac{P_i}{T_i} dV_i - \frac{\mu_i}{T_i} dN_i, \quad i = 1, 2. \quad (4.21)$$

Celková entropia je potom daná vzťahom

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2. \quad (4.22)$$

Z podmienok izolácie celého systému vyplývajú podmienky

$$U_1 + U_2 = konst, \quad V_1 + V_2 = konst, \quad N_1 + N_2 = konst, \quad (4.23)$$

resp.,

$$dU_1 = -dU_2, \quad dV_1 = -dV_2, \quad dN_1 = -dN_2. \quad (4.24)$$

Po dosadení (4.24) do (4.22) a preskupení jednotlivých členov obdržíme pre zmenu celkovej entropie rovnicu

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1, \quad (4.25)$$

ktorá v stave termodynamickej rovnováhy ($dS = 0$) nadobudne podobu

$$0 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1. \quad (4.26)$$

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

Táto rovnica musí byť splnená pre ľubovoľné (nenulové) zmeny vnútornej energie, objemu a počtu častíc v jednotlivých fázach, čo je možné len ak bude platiť

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (4.27)$$

Tieto tri rovnice, v poradí ako sú uvedené, vyjadrujú nutné podmienky pre tepelnú, mechanickú a chemickú rovnováhu izolovaného systému. Aby sme však skutočne zaručili, že príslušné stacionárne body zodpovedajú maximu entropie, musíme požadovať splnenie druhej podmienky v (4.18), t.j. $d^2S < 0$. V našom prípade je celková entropia funkciou šiestich nezávislých premenných $S = S(U_1, U_2, V_1, V_2, N_1, N_2)$, preto je druhý diferenciál vyjadrený rovnicou

$$\begin{aligned} d^2S = & \frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} (dU_1)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V_1^2} (dV_1)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial N_1^2} (dN_1)^2 \\ & + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U_1 \partial V_1} dU_1 dV_1 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U_1 \partial N_1} dU_1 dN_1 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial V_1 \partial N_1} dV_1 dN_1 \\ & + \frac{\partial^2 S}{\partial U_2^2} (dU_2)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V_2^2} (dV_2)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial N_2^2} (dN_2)^2 \\ & + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U_2 \partial V_2} dU_2 dV_2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U_2 \partial N_2} dU_2 dN_2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial V_2 \partial N_2} dV_2 dN_2. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Vzťahy (4.23) však umožňujú zredukovať počet nezávislých premenných na tri, čím sa predchádzajúca rovnica zjednoduší na tvar

$$\begin{aligned} d^2S = & 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} (dU_1)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial V_1^2} (dV_1)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial N_1^2} (dN_1)^2 \\ & + 4 \frac{\partial^2 S}{\partial U_1 \partial V_1} dU_1 dV_1 + 4 \frac{\partial^2 S}{\partial U_1 \partial N_1} dU_1 dN_1 + 4 \frac{\partial^2 S}{\partial V_1 \partial N_1} dV_1 dN_1. \end{aligned} \quad (4.29)$$

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

Táto rovnica predstavuje kvadratickú formu troch premenných dU_1, dV_1 a dN_1 a môžeme ju vyjadriť v tvare

$$d^2S = 2 \begin{pmatrix} dU_1, & dV_1, & dN_1 \end{pmatrix} H_S \begin{pmatrix} dU_1 \\ dV_1 \\ dN_1 \end{pmatrix}, \quad (4.30)$$

kde H_S reprezentuje tzv. Hessovu maticu, ktorej prvky sú príslušné druhé parciálne derivácie entropie vypočítané v stacionárnych bodoch. Ak zoberieme do úvahy podmienky integrability, potom Hessovu maticu môžeme vyjadriť v tvare

$$H_S = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U_1 \partial V_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial U_1 \partial N_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V_1 \partial U_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial V_1^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial V_1 \partial N_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial N_1 \partial U_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial N_1 \partial V_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial N_1^2} \end{pmatrix}. \quad (4.31)$$

Podmienka $d^2S \geq 0$ sa potom transformuje na požiadavku negatívnej definitnosti Hessianu, čo znamená, že musia byť splnené nasledovné podmienky:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} < 0 \quad (4.32)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U_1 \partial V_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V_1 \partial U_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial V_1^2} \end{vmatrix} > 0 \quad (4.33)$$

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U_1 \partial V_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial U_1 \partial N_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V_1 \partial U_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial V_1^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial V_1 \partial N_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial N_1 \partial U_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial N_1 \partial V_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial N_1^2} \end{vmatrix} < 0. \quad (4.34)$$

Je zrejmé, že uvedené tri nerovnosti kladú významné obmedzenia na zmeny stavových veličín v stave termodynamickej rovnováhy. Musíme si však uvedomiť, že najjednoduchší spôsob verifikácie relácií (4.32)-(4.34) je numerická analýza pomocou počítača. Ako explicitne ukážeme v ďalšej časti, aj samotné podmienky termodynamickej rovnováhy (4.18) je vhodnejšie vyjadriť v inom ekvivalentnom tvare, ktorý je na konkrétne aplikácie oveľa výhodnejší. Navyše nás bude zaujímať či je možné naše doterajšie úvahy rozšíriť nad rámec izolovaného systému. Pre takéto zovšeobecnenie je kľúčový poznatok, že podobne ako entropiu, môžeme definovať pri pomalých nestatických procesoch aj ostatné termodynamické potenciály nerovnovážneho systému.

Ak označíme indexom i príslušné termodynamické veličiny i -tého (makroskopického) podsystemu, potom napr. voľná (Helmholtzova) energia celého systému je súčtom príspevkov od jednotlivých podsystemov, t.j.:

$$F = \sum_i F_i, \quad (4.35)$$

kde

$$F_i = U_i - T_i S_i. \quad (4.36)$$

Analogicky pre celkovú entalpiu H , Gibbsov potenciál G a grandkano-

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

nický potenciál Ω obrdžíme

$$H = \sum_i H_i, \quad H_i = U_i + P_i V_i \quad (4.37)$$

$$G = \sum_i G_i, \quad G_i = U_i - T_i S_i + P_i V_i \quad (4.38)$$

$$\Omega = \sum_i \Omega_i, \quad \Omega_i = -P_i V_i. \quad (4.39)$$

Takto definované termodynamické potenciály môžeme s výhodou využiť na stanovenie podmienok termodynamickej rovnováhy aj pre systémy, ktoré nie sú striktné uzavreté. Ako ukážeme ďalej, princíp maxima entropie je možné využiť aj pre systémy, ktoré sú v tepelnom, mechanickom alebo chemickom kontakte s okolitým prostredím. V takýchto situáciach sa princíp maxima entropie matematicky uplatní implicitne v podobe podmienok pre minimá termodynamických potenciálov (4.37)-(4.39) v stave termodynamickej rovnováhy.

Budeme sa teraz zaoberať niektorými typickými prípadmi, pričom budeme vždy uvažovať jednoduché homogénne systémy s konštantným počtom častíc, t.j. $dN = 0$.

Najjednoduchšie je nájsť podmienky rovnováhy termodynamického systému pre **izentropicko-izochorický** proces $S = konst$, $V = konst$. Ak totiž prepíšeme (4.15) v tvare

$$dU \leq T dS - P dV, \quad (4.40)$$

potom je zrejmé, že pri spomínanom izentropicko-izochorickom procese ($dS = dV = 0$) vnútorná energia systému klesá ($dU \leq 0$) až dovtedy, kým v stave termodynamickej rovnováhy nenadobudne absolútne minimum. Podmienky pre toto absolútne maximum vnútornej energie potom vyjadrujú vzťahy

$$\begin{aligned} dU &= 0, & d^2U &> 0 \\ S &= konst, & V &= konst, \end{aligned} \quad (4.41)$$

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

pričom uvedenú nerovnosť je nutné opäť chápať ako podmienku pre pozitívnu definitnosť príslušnej kvadratickej formy, resp. príslušného Hessianu ¹⁵. Odvodenie podmienok rovnováhy pre termodynamické systémy s inými zafixovanými parametrami je založené na Legendreovej transformácii a je matematicky veľmi jednoduché, preto ďalší výklad urobíme v kompaktnej podobe.

Začneme stanovením podmienok termodynamической rovnováhy pre systémy pri konštantnej teplote a objeme, t.j. pre **izotermicko-izochorický** proces. V tomto prípade podmienky rovnováhy získame, ak od obidvoch strán rovnice (4.40) odčítame úplný diferenciál $d(TS)$. Využitím definičného vzťahu (3.5) potom výslednú nerovnicu vyjadríme v tvare

$$dF \leq -SdT - PdV. \quad (4.42)$$

Táto nerovnica nám hovorí, že Helmholtzova voľná energia je tou fyzikálnou veličinou, ktorá pri izotermicko-izochorických procesoch v systémoch s konštantným počtom častíc klesá ($dF \leq 0$, ak $dT = dV = 0$), až kým v stave termodynamической rovnováhy nenadobudne absolútne minimum. Podmienky termodynamической rovnováhy teda vyjadrujú vzťahy

$$\begin{aligned} dF &= 0, & d^2F &> 0 \\ T &= konst, & V &= konst. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Podobným spôsobom (pripočítaním diferenciálu $d(PV)$ k obidvom stranám (4.40)) zistíme, že pre **izentropicko-izobarický** proces klesá entalpia systému a prirodzene nadobúda svoju minimálnu hodnotu v stave termodynamической rovnováhy. Takéto fyzikálne správanie sa termodynamického systému popisujeme vzťahmi

$$dH \leq TdS + VdP, \quad (4.44)$$

¹⁵V tomto význame je nutné chápať aj podobné nerovnosti v ďalšom texte pre všetky ostatné termodynamické potenciály.

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

$$dH \leq 0, \quad S = konst, \quad P = konst, \quad (4.45)$$

$$\begin{aligned} dH &= 0, & d^2H &> 0 \\ S &= konst, & P &= konst. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Ďalším termodynamickým potenciálom, ktorý ma veľký význam pri štúdiu mnohých reálnych termodynamických systémov je Gibbsova voľná energia. Úplne analogickým postupom, ako v predchádzajúcich prípadoch zistíme, že Gibbsova voľná energia systémov s konštantným počtom častíc klesá pri **izotermicko-izobarických procesoch** a nadobúda absolútne minimum v stave termodynamickej rovnováhy. Matematicky teda musí Gibbsova voľná energia spĺňať nasledovné vzťahy

$$dG \leq -SdT + VdP, \quad (4.47)$$

$$dG \leq 0, \quad T = konst, \quad P = konst, \quad (4.48)$$

$$\begin{aligned} dG &= 0, & d^2G &> 0 \\ T &= konst, & P &= konst. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Na záver tejto časti sa budeme podrobnejšie venovať podmienkam termodynamickej rovnováhy termodynamického systému, v ktorom sa na rozdiel od všetkých doteraz uvažovaných prípadov môže meniť aj počet častíc všetkých komponent. Najprv nerovnicu (4.17) pre $A = V$, $a = P$ prepíšeme v tvare

$$dU \leq TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (4.50)$$

V ďalšom kroku odčítame diferenciál $d(TS + \sum_i \mu_i dN_i)$ od obidvoch strán tejto nerovnice a obdržíme vzťah

$$d\Omega \leq -SdT - PdV - \sum_i N_i d\mu_i, \quad (4.51)$$

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

kde sme zohľadnili definíciu grandkanonického potenciálu $\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i N_i$. Ak teraz budeme uvažovať **izotermicko-izochorický proces** ($dT = dV = 0$), **pri ktorom sa nemení chemický potenciál ani jednej z komponent**, t. j., $d\mu_i = 0, \forall i$, potom grandkanonický potenciál systému bude klesať, až kým stave termodynamickej rovnováhy nenadobudne absolútne minimum. Tento proces matematicky popíšeme vzťahmi

$$d\Omega \leq 0, \quad T = konst, \quad V = konst, \quad \mu_i = konst, \forall i \quad (4.52)$$

$$\begin{aligned} d\Omega &= 0, & d^2\Omega &> 0 \\ T &= konst, & V &= konst, & \mu_i &= konst, \forall i. \end{aligned} \quad (4.53)$$

4.4 Maximálna práca vykonaná telesom vo vonkajšom prostredí

Z hľadiska praktických a obzvlášť technologických aplikácií je dôležité odhadnúť aké maximálne množstvo práce môže vykonať daný termodynamický systém za určitých (jednoznačne definovaných) podmienok. Doteraz vybudovaný aparát nám umožňuje urobiť tento odhad v rôznych situáciach. Postup ilustrujeme na typickom a dostatočne všeobecnom prípade. Konkrétne budeme uvažovať izolovaný systém, ktorý sa skladá zo skúmaného telesa, pracovného objektu a okolitého prostredia. O pracovnom telese budeme predpokladať, že je adiabaticky izolované aj od skúmaného telesa, aj od prostredia. V ďalších výpočtoch bude S označovať entropiu skúmaného systému, S_0 entropiu prostredia a S' entropiu pracovného objektu. Podobne, tlak a teplotu skúmaného telesa označíme ako P a T a prostredia ako P_0 a T_0 . Navyše, tlak a teplotu prostredia budeme počas celého procesu považovať za konštantné veličiny, pre ktoré platí $P_0 \neq P$ a $T_0 \neq T$. Predpokladáme teda, že skúmaný systém nie je v termodynamickej rovnováhe s okolitým prostredím a našou úlohou je

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

nájsť také matematické podmienky, pri ktorých skúmaný systém vykoná na pracovnom telese maximálnu prácu. Pre tento účel je nutné vykonať termodynamickú analýzu skúmaného telesa, pričom je potrebné zohľadniť znamienkovú konvenciu pre teplo a prácu.

Prvú vetu termodynamiky zapíšeme v tvare

$$-\delta Q_0 = dU + \delta W - P_0 dV_0, \quad (4.54)$$

kde $-\delta Q_0$ reprezentuje celkové množstvo tepla získané skúmaným systémom z okolitého prostredia, dU je zmena vnútornej energie skúmaného telesa a δW predstavuje prácu vykonanú skúmaným systémom na pracovnom objekte. Výraz $-P_0 dV_0$ vyjadruje prácu, ktorú vykoná prostredie na skúmanom systéme, keď sa pri konštantnom tlaku P_0 zmení jeho objem o dV_0 . Na získanie vzťahu pre maximálnu prácu využijeme skutočnosť, že počas ľubovoľnej termodynamickej zmeny musí celková entropia spĺňať nerovnosť

$$d(S + S' + S_0) = dS + dS' + dS_0 \geq 0, \quad (4.55)$$

pričom $dS' = 0$ a pre zmenu entropie prostredia platí :

$$dS_0 = \frac{\delta Q_0}{T_0}. \quad (4.56)$$

Kombináciou ostatných dvoch vzťahov obdržíme nerovnicu

$$-\delta Q_0 \geq T_0 dS, \quad (4.57)$$

z ktorej po zohľadnení uzavretosti celého systému ($dV + dV_0 = 0$) a rovnice (4.54) dostaneme

$$\delta W \leq -(dU + T_0 dS - P_0 dV). \quad (4.58)$$

Podľa predpokladu sú však tlak P_0 a teplota T_0 prostredia konštantné, takže predchádzajúcu nerovnosť môžeme prepísať v nasledovnom tvare

$$\delta W \leq -d(U + T_0 S - P_0 V). \quad (4.59)$$

4.1 Nestatické procesy a nerovnovážne stavy

Z predchádzajúcej nerovnosti vyplýva, že maximálna práca je daná vzťahom

$$dW_{max} = -d(U + T_0S - P_0V), \quad (4.60)$$

ktorý zodpovedá vratnému procesu.

Uvažujme teraz špeciálny prípad keď skúmané teleso nebude vykonávať žiadnu prácu na pracovnom objekte. V tomto prípade sa stav systému bude spontánne približovať k rovnovážnemu stavu, pričom bude splnená nerovnosť

$$d(U + T_0S - P_0V) \leq 0. \quad (4.61)$$

V stave termodynamickej rovnováhy teda veličina $U + T_0S - P_0V$ nadobudne minimálnu hodnotu.

Kapitola 5

Heterogénne systémy

5.1 Podmienky termodynamickej rovnováhy pre heterogénne systémy. Gibbsovo pravidlo fáz

V praxi sme spravidla konfrontovaní so zložitými fyzikálnymi systémami pozostávajúcimi z viacerých podsystemov, ktoré možno považovať z termodynamického hľadiska za homogénne. Takéto podsystemy môžeme v stave termodynamickej rovnováhy jednoznačne charakterizovať hodnotami stavových parametrov (napr. teplota, hustota, chemické zloženie ...), pričom tieto parametre nadobúdajú v konkrétnom podsysteme rovnaké hodnoty. Je však potrebné si tiež uvedomiť, že aj pre podsystemy, ktoré sú navzájom v kontakte, sa tieto stavové parametre budú odlišovať. Tiež je zrejmé, že pri prechode z jedného podsystemu do druhého sa niektoré veličiny môžu meniť spojito (napr. magnetizácia, entropia, vnútorná energia) a niektoré skokom (napr. špecifický objem, špecifické tepelné kapacity, magnetizácia).

Hlavnou úlohou teórie heterogénnych systémov je nájsť podmienky

5.1 Heterogénne systémy

termodynamickej rovnováhy a tiež podmienky pre prechody medzi jednotlivými fázami. Matematická formulácia týchto podmienok bude predmetom našich ďalších úvah.

Rovnovážne homogénne podsystemy (makroskopické časti) heterogénneho systému, ktoré môžu koexistovať vo vzájomnom dotyku nazývame **fázy**. Za rôzne fázy považujeme v termodynamike rôzne skupenské stavy, rôzne kryštalické modifikácie, rôzne magnetické či elektrické stavy, ale napr. aj normálny a supravodivý stav v supravodičoch. Ďalšími dôležitými faktami, ktoré musíme zobrať do úvahy je to, že daná fáza môže byť zložená z viacerých rôznych látok (chemických zlúčenín, resp. molekúl) a tieto látky môžu medzi sebou chemicky reagovať. Pre kvantitatívny popis heterogénnych systémov definujeme **počet nezávislých komponent k** vzťahom

$$k = X - y, \quad (5.1)$$

kde X je celkový počet látok (chemických zlúčenín) a y je celkový počet možných chemických reakcií. Kvôli určitosti označme celkový počet fáz v systéme ako p .

Keďže predpokladáme, že každá fáza je v stave termodynamickej rovnováhy, vieme na základe prvej vety termodynamiky zmenu jej vnútornej energie $dU^{(r)}$ vyjadriť rovnicou

$$dU^{(r)} = T^{(r)}dS^{(r)} - P^{(r)}dV^{(r)} + \sum_{i=1}^k \mu_i^{(r)} dn_i^{(r)}, \quad (5.2)$$

kde index $r = 1, 2, \dots, p$ čísloje jednotlivé fázy heterogénneho systému a index $i = 1, 2, \dots, k$ označuje nezávislé komponenty. Odvodíme teraz podmienky rovnováhy celého systému za predpokladu, že celková entropia,

5.1 Heterogénne systémy

celkový objem a množstvá jednotlivých komponent sa nemenia, t.j.

$$dS^{(1)} + dS^{(2)} + \dots + dS^{(p)} = 0 \quad (5.3)$$

$$dV^{(1)} + dV^{(2)} + \dots + dV^{(p)} = 0 \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} + \dots + dn_1^{(p)} &= 0 \\ dn_2^{(1)} + dn_2^{(2)} + \dots + dn_2^{(p)} &= 0 \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ dn_k^{(1)} + dn_k^{(2)} + \dots + dn_k^{(p)} &= 0. \end{aligned}$$

Stav termodynamickej rovnováhy heterogénneho systému je matematicky určený viazaným minimom celkovej vnútornej energie, pričom príslušné väzbové podmienky definované vzťahmi (5.3)-(5.5) je nutné zobrať do úvahy prostredníctvom Lagrangeových multiplikátorov. Podmienku viazaného extrémumu celkovej vnútornej energie $U = \sum_{r=1}^p U^{(r)}$ potom explicitne vyjadríme v tvare

$$\begin{aligned} & [\lambda_S + T^{(1)}]dS^{(1)} + [\lambda_S + T^{(2)}]dS^{(2)} + \dots + [\lambda_S + T^{(p)}]dS^{(p)} \\ & + [\lambda_V + P^{(1)}]dV^{(1)} + [\lambda_V + P^{(2)}]dV^{(2)} + \dots + [\lambda_V + P^{(p)}]dV^{(p)} \\ & + [\lambda_1 + \mu_1^{(1)}]dn_1^{(1)} + [\lambda_1 + \mu_1^{(2)}]dn_1^{(2)} + \dots + [\lambda_1 + \mu_1^{(p)}]dn_1^{(p)} \\ & + [\lambda_2 + \mu_2^{(1)}]dn_2^{(1)} + [\lambda_2 + \mu_2^{(2)}]dn_2^{(2)} + \dots + [\lambda_2 + \mu_2^{(p)}]dn_2^{(p)} \\ & \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ & + [\lambda_k + \mu_k^{(1)}]dn_k^{(1)} + [\lambda_k + \mu_k^{(2)}]dn_k^{(2)} + \dots + [\lambda_k + \mu_k^{(p)}]dn_k^{(p)} = 0. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Veličiny $\lambda_S, \lambda_V, \lambda_1, \dots, \lambda_k$ predstavujú vyššie spomínané Lagrangeove multiplikátory. Vzhľadom na to, že predchádzajúca rovnica musí byť splnená pri ľubovoľných zmenách nezávislých premenných, musia byť všetky výrazy v hranatých zátvorkách rovné nule. Z tejto požiadavky vyplývajú

5.1 Heterogénne systémy

vzťahy,

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(p)} = -\lambda_S \equiv T \quad (5.7)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(p)} = \lambda_V \equiv P \quad (5.8)$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(p)} = -\lambda_1 \equiv \mu_1 \quad (5.9)$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(p)} = -\lambda_2 \equiv \mu_2 \quad (5.10)$$

$$\begin{array}{cccc} \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(p)} = -\lambda_k \equiv \mu_k, & & & \end{array} \quad (5.11)$$

ktoré určujú fyzikálny význam všetkých Lagrangeových multiplikátorov. Naviac je zrejmé, že rovnice (5.7) a (5.8) vyjadrujú podmienky teplotnej a mechanickej rovnováhy. Sústava rovníc (5.9)-(5.11) nám hovorí, že v rovnovážnom stave nadobúda chemický potenciál každej nezávislej komponenty tú istú hodnotu v celom heterogénnom systéme.

Ďalšou veľmi dôležitou otázkou je zistiť počet nezávislých fáz, ktoré môžu v heterogénnom systéme koexistovať v rovnováhe. Aby sme mohli na túto otázku odpovedať, je nutné podrobnejšie analyzovať sústavu rovníc (5.9)-(5.11) z hľadiska jej riešiteľnosti.

Jednotlivé nezávislé komponenty sa v rôznych fázach vyskytujú v rôznom množstve. Namiesto absolútnych molárnych či hmotnostných pomerov je však výhodnejšie tieto množstvá charakterizovať koncentráciami $c_j^{(r)}$ jednotlivých komponent v jednotlivých fázach. Všetky koncentrácie musia prirodzene spĺňať nasledovnú normovaciu podmienku

$$\sum_{j=1}^k c_j^{(r)} = 1, \quad r = 1, 2, \dots, p. \quad (5.12)$$

Chemický potenciál ľubovoľnej nezávislej komponenty (μ_j) bude teda funkciou teploty T , tlaku P a koncentrácií $c_j^{(r)}$ tejto komponenty vo všetkých fázach. Vzhľadom na normovaciu podmienku je počet nezávislých

5.1 Heterogénne systémy

premenných $2 + (k - 1)$. Celkový počet nezávislých stavových parametrov pre náš heterogénny systém je teda $2 + (k - 1)p$. Keďže sústava podmienok (5.9)-(5.11) predstavuje $(p - 1)k$ nezávislých rovníc, tak podmienku jej riešiteľnosti vyjadruje nerovnosť

$$(p - 1)k \leq 2 + (k - 1)p, \quad (5.13)$$

resp.

$$p \leq k + 2. \quad (5.14)$$

Túto nerovnosť nazývame **Gibbsovo pravidlo fáz** a hovorí nám, že v heterogénnom systéme obsahujúcom k nezávislých komponent môže byť v rovnováhe najviac $k + 2$ rôznych fáz. V prípade, že počet fáz, ktoré sú v rovnováhe je menší ako $k + 2$, potom $f = k + 2 - p$ intenzívnych termodynamických parametrov systému môže v rovniciach (5.9)-(5.11) nadobúdať ľubovoľné hodnoty ¹⁶, pričom nebude narušený rovnovážny stav celého systému. Preto sa veličina f nazýva počet termodynamických stupňov voľnosti a Gibbsovo pravidlo fáz potom môžeme vyjadriť v alternatívnom tvare

$$f \equiv k + 2 - p \geq 0. \quad (5.15)$$

Prediskutujme teraz niekoľko najjednoduchších aplikácií Gibbsovho pravidla.

5.1.1 Jednokomponentný systém

Z Gibbsovej nerovnosti (5.14) vyplýva, že v jednokomponentnom systéme môžu byť v rovnováhe najviac tri rôzne fázy ($k = 1$, $p \leq 3$).

¹⁶Nesmieme však zabudnúť na to, že akékoľvek zmeny týchto veličín musia vyhovovať stavovej rovnici.

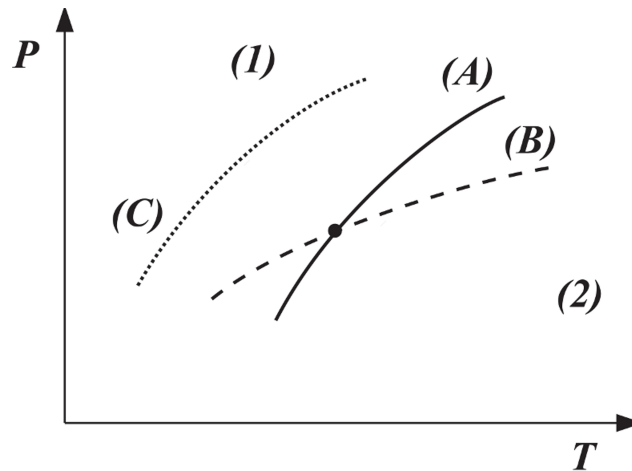
5.1 Heterogénne systémy

a) Prípád $p = 1$

Prípád jednokomponentného jednofázového systému je najjednoduchší možný prípad, keďže ide vlastne o homogénny systém. Počet termodynamických stupňov voľnosti je rovný dvom ($f = 2$), čo znamená, že tlak a teplota takéhoto systému sa môžu meniť ľubovoľne, avšak v súlade so stavovou rovnicou.

b) Prípád $p = 2$

V tomto prípade je situácia zaujímavejšia, keďže v systéme môžu koexistovať dve rôzne fázy a počet termodynamických stupňov voľnosti $f = 1$. Keďže ide o jednokomponentný systém, chemické potenciály oboch fáz budú len funkciami tlaku a teploty a sústava rovníc sa zredukuje na jediný vzťah

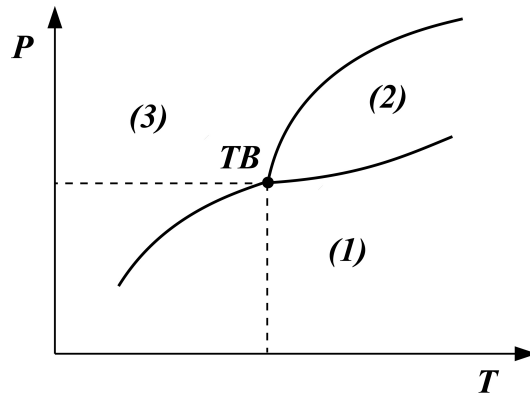


Obr. 6: Schematický fázový diagram pre dvojkomponentný termodynamický systém.

$$\mu^{(1)}(P, T) = \mu^{(2)}(P, T). \quad (5.16)$$

5.1 Heterogénne systémy

Je zrejmé, že práve tento vzťah redukuje počet termodynamických stupňov voľnosti o jednotku. Kvôli názornosti uvádzame typický priebeh fázového diagramu v rovine $T - P$ na Obr. 6. Krivka označená písmenom (A) reprezentuje hraničnú krivku, ktorá oddeľuje dve rovnovážne fázy označené (1) a (2). Keďže všetky body na krivke (A) vyhovujú súčasne stavovej rovnici systému a rovnici (5.15), je zrejmé, že táto krivka určuje všetky možné hodnoty premenných T a P , pri ktorých v systéme koexistujú obidve fázy. Krivka (B) znázorňuje prípad systému, v ktorom v závislosti na hodnotách T a P je stabilná buď jedna alebo druhá fáza, pričom je možná aj koexistencia týchto fáz, ale len v jednom bode, ktorým je priesečník kriviek (A) a (B). Nakoniec, krivka (C) ilustruje prípad, keď v systéme bude rovnovážna len jediná fáza pri ľubovoľnej zmene intenzívnych veličín.



Obr. 7: Schematický fázový diagram pre trojkomponentný termodynamický systém. TB označuje trojný bod, kde koexistujú všetky tri fázy.

c) Prípad $p = 3$

V tomto prípade o heterogénny systém, ktorý nemá žiadne termodynamické stupne voľnosti ($f = 0$) a sústava (5.9)-(5.11) sa zjednoduší na dve

5.1 Heterogénne systémy

nezávislé rovnice

$$\mu^{(1)}(P, T) = \mu^{(2)}(P, T) = \mu^{(3)}(P, T). \quad (5.17)$$

Keďže počet nezávislých premenných je zhodný s počtom rovníc, môžu všetky tri fázy koexistovať len v izolovanom bode, ktorý sa nazýva **trojný bod**. Situácia pre jednokomponentný heterogénny systém s tromi fázami je schematicky znázornená na Obr. 7. Jednotlivé znázornené krivky vymedzujú hranice existencie čistých fáz (1), (2) a (3). Bod označený v $T - P$ diagrame ako TB reprezentuje trojný bod systému, kde koexistujú všetky tri fázy. Pravdepodobne najznámejšou látkou patriacou do tejto triedy je H_2O , ktorej tri fázy predstavujú ľad, voda a para.

Kapitola 6

Fázové prechody

6.1 Ehrenfestova klasifikácia fázových prechodov

Ako sme už spomínali v predchádzajúcej časti, podmienky fázovej rovnováhy vyžadujú aby teplota, tlak a chemické potenciály všetkých nezávislých komponent boli rovnaké v celom heterogénnom systéme, t.j. vo všetkých koexistujúcich fázach. Je teda zrejmé, že ak budeme spojito meniť tlak a teplotu systému, musia sa spojito meniť aj chemické potenciály všetkých komponent. Toto tvrdenie sa vzťahuje aj na také zmeny, pri ktorých systém prejde z jednej rovnovážnej fázy do druhej.

Pod pojmom ***fázový prechod*** budeme rozumieť takú zmenu stavu systému, keď zmenou termodynamických parametrov systému dôjde k preťatiu niektorej z kriviek fázovej rovnováhy určenej rovnicami (5.9)-(5.11). Našou úlohou je teraz zistiť či sú všetky fázové prechody z fyzikálneho hľadiska rovnaké, alebo existujú medzi nimi zásadnejšie rozdiely. Hneď na úvod možno konštatovať, že aj experimentálne poznatky, aj teoretická analýza hovoria, že mechanizmus fázových prechodov môže byť

6 Fázové prechody a kritické javy

veľmi rozdielny a je preto nutné zaviesť určitú klasifikáciu, ktorá bude tieto špecifiká vystihovať.

Každá fáza predstavuje homogénny termodynamický systém tej istej látky, preto odlišenie ľubovoľných dvoch fáz vyžaduje odlišnosť spravidla viacerých fyzikálnych vlastností (napr. magnetizácie, susceptibility, tepelnej kapacity,). Táto odlišnosť vo fyzikálnych vlastnostiach sa prejaví nespojitými zmenami (t.j. skokmi) v deriváciách chemického potenciálu celého systému na krivkách fázovej rovnováhy. Z praktického hľadiska sú veľmi dôležité fázové prechody v jednokomponentných systémoch, ktoré budeme v ďalšom analyzovať podrobnejšie. Keďže chemický potenciál jednokomponentného systému je vlastne Gibbsov molárny potenciál, resp. Gibbsov potenciál redukovaný na jednu časticu, môžeme pri skúmaní vlastností fázových prechodov vyšetrovať derivácie Gibbsovho potenciálu, namiesto derivácií chemického potenciálu. Práve na základe vyšetrovania diskontinuit Gibbsovho potenciálu zaviedol v. 1933 P. Ehrenfest klasifikáciu fázových prechodov, ktorá sa používa dodnes.

Podľa tejto klasifikácie budeme nazývať **fázový prechod prvého druhu** taký prechod, pri ktorom v bode fázového prechodu vykazujú prvé derivácie Gibbsovho potenciálu konečný skok. Z rovníc (3.11) a (3.12) potom vyplýva, že pri fázových prechodoch prvého druhu sa nespojito mení objem systému a jeho entropia, ktoré sú vyjadrené ako prvé derivácie G . Diskontinuitu entropie ΔS a objemu ΔV pri fázovom prechode (1) $\rightarrow$ (2) určíme z rovníc

$$\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(G^{(2)} - G^{(1)} \right)_P, \quad (6.1)$$

$$\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\partial}{\partial P} \left(G^{(2)} - G^{(1)} \right)_T. \quad (6.2)$$

Z doterajšej diskusie je zrejmé, že pri fázových prechodoch prvého druhu

6 Fázové prechody a kritické javy

sa vylúči, alebo pohltí latentné teplo

$$l_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta V} \right)_T. \quad (6.3)$$

Fázové prechody prvého druhu sú reprezentované takými fyzikálnymi procesmi ako je napr. sublimácia, topenie, vyparovanie, prechody medzi rôznymi magnetickými fázami, prechod medzi normálnou a supravodivou fázou v nenulovom vonkajšom magnetickom poli, atp.

Fázové prechody druhého druhu sú podľa Ehrenfestovej klasifikácie také prechody, pri ktorých sú prvé derivácie Gibbsovoho potenciálu v bode fázového prechodu spojité, avšak druhé derivácie Gibbsovoho potenciálu vykazujú v bode prechodu skok. Pri týchto fázových prechodoch sa teda nevylučuje ani nepohlcuje latentné teplo, lebo entropia aj objem systému sa menia spojitou. Naproti tomu také veličiny ako je napr. tepelná kapacita, izobarická tepelná rozťažnosť, izotermická rozťažnosť, atp. vykazujú v bode fázového prechodu druhého druhu diskontinuity. Skoky jednotlivých fyzikálnych veličín vypočítame z nasledujúcich rovníc

$$\Delta C_P = -T \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = T \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad (6.4)$$

$$\Delta \gamma = \frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right) = \frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (6.5)$$

$$\Delta K = \frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = -\frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (6.6)$$

Z doterajších úvah vyplýva, že stavové parametre, ako je teplota, tlak, objem, magnetizácia, atp., sú v bode fázového prechodu druhého druhu rovnaké pre rôzne fázy, preto môžeme tvrdiť, že príslušné fázy v tomto bode splývajú.

6 Fázové prechody a kritické javy

Jednoduchú Ehrenfestovu klasifikačnú schému je možné postupne rozšíriť aj na fázové prechody tretieho a vyššieho druhu, takže by sme v princípe mali vedieť správne klasifikovať všetky fázové prechody, ktoré sa v prírode môžu vyskytovať. V praxi však narazíme na problém, že praktické experimentálne meranie nespojitostí vyšších derivácií Gibbsovej voľnej energie je veľmi náročné, a preto je prakticky nemožné Ehrenfestovu schému aplikovať. Navyiac, intenzívne experimentálne aj teoretické štúdium fázových prechodov v posledných desaťročiach ukázalo, že Ehrenfestove jednoduché pravidlá neumožňujú dobre rozlíšiť a zaradiť mnohé prípady reálne pozorovaných fázových prechodov. Preto je nutné fázové prechody klasifikovať na základe modernejšej schémy, ktorú opíšeme v ďalšej časti a ktorá nie je založená len na striktnej analýze derivácií Gibbsovej voľnej energie.

6.2 Moderná klasifikácia fázových prechodov

V súčasnej teórii fázových prechodov sa používa modernejšia klasifikácia, podľa ktorej rozdeľujeme fázové prechody do dvoch širokých tried. Do prvej triedy patria fázové prechody, pri ktorých sa uvoľňuje alebo pohlcuje latentné teplo, pričom teplota systému je počas celého procesu konštantná. Samotný systém sa pri takomto prechode nachádza vo fázovo mixovanom stave, keď v systéme koexistujú v rovnováhe rôzne makroskopické fázy. Tieto prechody nazývame **fázové prechody prvého druhu**, rovnako ako v Ehrenfestovej klasifikácii. Do druhej triedy začleňujeme všetky prechody, ktoré je možné charakterizovať ako **spojité fázové prechody**. Pri spojitých prechodoch dochádza v bode fázového prechodu k splynutiu rôznych fáz systému, takže ich fyzikálne vlastnosti sa stanú identické. Pre tieto fázové prechody je typické, že v bode fázového prechodu diverguje susceptibilita a korelačná dĺžka, pričom korelačné funkcie klesajú v okolí kritického bodu mocninne. Do tejto triedy patria všetky fázové prechody druhého druhu, ale aj ďalšie fázové prechody,

6 Fázové prechody a kritické javy

ktoré podľa Ehrenfestovej klasifikácie nemožno považovať za fázové prechody druhého druhu. Na ilustráciu uvedieme niekoľko zásadných rozdielov medzi rôznymi spojitými fázovými prechodmi. Je všeobecne známe, že pri všetkých fázových prechodoch druhého druhu dochádza v bode fázového prechodu k spontánnemu narušeniu určitých symetrií systému (napr. pri prechode z paramagnetickej do feromagnetickej fázy dochádza k narušeniu rotačnej symetrie). Naproti tomu, napr. Kosterlitzov-Thoulessov fázový prechod v dvojrozmernom XY modeli je spojitý, ale k narušeniu symetrie nedochádza. Podobne je to aj pri kvantových fázových prechodoch v dvojrozmerných elektrónových plynch. Teória fázových prechodov a kritických javov je dnes rozsiahla samostatná oblasť fyziky s modernými experimentálnymi aj teoretickými metodikami, ktoré výsledky presahujú rámec úvodného kurzu termodynamiky. Z tohto dôvodu sa v ďalšom texte obmedzíme len na odvodenie termodynamických vzťahov pre fázové prechody v najjednoduchších systémoch.

6.3 Clausiusova-Clapeyronova rovnica pre fázové prechody prvého druhu

V tejto časti odvodíme rovnice, ktoré musia byť splnené pri fázových prechodoch prvého druhu v jednokomponentných systémoch. Krivka fázovej rovnováhy jednokomponentného systému je vyjadrená rovnicou (5.16), odkiaľ po zderivovaní získame vzťah

$$\left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T}\right)_P + \frac{dP}{dT}\left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T}\right)_P + \frac{dP}{dT}\left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial P}\right)_T, \quad (6.7)$$

z ktorého nahradením parciálnych derivácií chemického potenciálu špecifickou entropiou a objemom odvodíme Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu. Príslušné vzťahy získame zo vzťahu pre úplný diferenciál chemického potenciálu, ktorý získame tak, že vydelíme rovnicu (3.11) počtom

6 Fázové prechody a kritické javy

častíc

$$d\mu = -sdT + vdP, \quad (6.8)$$

kde veličiny $s = S/N$ a $v = V/N$ predstavujú špecifickú entropiu a špecifický objem. Využitím (6.8) prepíšeme rovnicu (6.7) do tvaru

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}. \quad (6.9)$$

Túto rovnicu môžeme ďalej upraviť pomocou výrazu pre latentné teplo, ktorý získame nasledovnou jednoduchou integráciou

$$q = \int_{(1)}^{(2)} Tds = T(s^{(2)} - s^{(1)}). \quad (6.10)$$

Dosadením (6.10) do (6.9) dostaneme Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu, ktorá platí pre všetky fázové prechody prvého druhu:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T\Delta v}, \quad \Delta v = v^{(2)} - v^{(1)}. \quad (6.11)$$

Z tejto rovnice vieme určiť zmenu tlaku s teplotou pozdĺž krivky fázovej rovnováhy. Pri skúmaní niektorých systémov je výhodnejšie rovnicu prepísať v tvare

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta v}{q}, \quad (6.12)$$

ktorý umožňuje získať závislosť teploty fázového prechodu od tlaku. Kvôli úplnosti ešte uveďme, že v súlade s našou znamienkovou konvenciou kladná hodnota $q > 0$ zodpovedá prípadu pohlcovania tepla systémom pri prechode z fázy (1) do fázy (2). Pri opačnom fázovom prechode (2) $\rightarrow$ (1) systém teplo bude vylučovať a teda q bude záporné.

6 Fázové prechody a kritické javy

Teraz podrobnejšie prediskutujeme aplikáciu Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice na proces vyparovania kvapaliny, ktorý je typickým príkladom fázového prechodu prvého druhu. Naším cieľom bude zistiť, ako sa mení tlak celého rovnovážneho systému so zmenou jeho teploty, pri koexistencii pary a kvapaliny. Kvôli jednoduchosti budeme predpokladať, že para predstavuje ideálny plyn, takže sa dá popísať stavovou rovnicou

$$Pv^{(2)} = RT. \quad (6.13)$$

Okrem toho v rovnici (6.11) môžeme zanedbať objem kvapaliny voči objemu pary, keďže pre reálne systémy zvyčajne platí $v^{(1)} \ll v^{(2)}$. Za týchto predpokladov dostaneme diferenciálnu rovnicu

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{RT^2}, \quad (6.14)$$

ktorá má riešenie

$$P(T) = konst. \exp\left(\frac{1}{R} \int \frac{q}{T^2} dT\right). \quad (6.15)$$

Clausiusova-Clapeyronova rovnica umožňuje určiť aj zmeny špecifického objemu systému s teplotou pri fázovej rovnováhe. Za týmto účelom najprv vyjadríme úplný diferenciál špecifického objemu vzťahom

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP. \quad (6.16)$$

Z predchádzajúcej rovnice ľahko vyjadríme

$$\frac{dv}{dT} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}, \quad (6.17)$$

odkiaľ využitím (6.13) a (6.14) dostaneme hľadanú rovnicu

$$\frac{dv}{dT} = \frac{R}{P} \left(1 - \frac{q}{RT}\right). \quad (6.18)$$

Analytické riešenie tejto rovnice je však vo všeobecnosti veľmi obtiažne, pretože tlak je nutné vypočítať z rovnice (6.15). Z fyzikálneho hľadiska je dôležité si uvedomiť, že predchádzajúca rovnica opisuje vlastne zmenu objemu pary, keďže zmena objemu kvapaliny je prakticky zanedbateľná.

6.4 Ehrenfestove rovnice pre fázové prechody druhého druhu

Pri odvodení vzťahov, ktoré platia pre fázové prechody druhého druhu budeme vychádzať z rovníc (6.7)-(6.9), ktoré sú platné pre fázovú rovnováhu v ľubovoľnom jendokomponentnom systéme. Pri fázových prechodoch druhého druhu sa však na rozdiel od fázových prechodov prvého druhu aj entropia aj objem menia spojito, preto v rovnici (6.9) dostávame neurčitý výraz typu 0/0. Z matematickej analýzy je však známe, že tieto typy neurčitých výrazov je možné vypočítať pomocou l'Hospitalovho pravidla. Deriváciou čitateľa aj menovateľa podľa teploty vo vzťahu (6.9) získame rovnicu

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial s^{(2)}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial s^{(1)}}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial v^{(2)}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial v^{(1)}}{\partial T}\right)_P}, \quad (6.19)$$

ktorú využitím rovníc (6.7) a (6.9) upravíme nasledovne

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta c_P}{Tv\Delta\alpha_P}. \quad (6.20)$$

Keďže špecifické entropie a objemy oboch fáz závisia okrem teploty aj od tlaku, môžeme v rovnici (6.9) derivovať čitateľa aj menovateľa podľa

6 Fázové prechody a kritické javy

tlaku a získame vzťah

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial s^{(2)}}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial s^{(1)}}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial v^{(2)}}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial v^{(1)}}{\partial P}\right)_T}. \quad (6.21)$$

Ak si uvedomíme, že $(\partial s)/(\partial P)_T = -(\partial v)/(\partial T)_P$, môžeme predchádzajúcu rovnicu prepísať v tvare

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T}, \quad (6.22)$$

resp.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\alpha_P}{\Delta K_T}. \quad (6.23)$$

Vyjadrením zmeny tepelnej kapacity zo vzťahu (6.20) a izobarickej rozťažnosti z predchádzajúceho vzťahu získame tzv. **Ehrenfestove rovnice**:

$$\Delta c_P = T v \left(\frac{dP}{dT}\right)^2 \Delta K_T, \quad (6.24)$$

$$\Delta\alpha_P = \frac{dP}{dT} \Delta K_T. \quad (6.25)$$

6.5 Landauova teória fázových prechodov

Ako je zrejmé z diskusie v predchádzajúcej časti, pri fázových prechodoch prvého druhu sa mení skokom stav systému, ale aj jeho symetria.

6 Fázové prechody a kritické javy

Naproti tomu, pri spojitých fázových prechodoch sa stav systému mení kontinuálne a symetria sa buď mení skokom, alebo sa nemení vôbec. Intuitívne je tiež jasné, že v samotnom bode fázového prechodu musí byť systém v takom rovnovážnom stave, ktorý zahŕňa prvky symetrie oboch fáz. L. D. Landau vypracoval v r. 1937 všeobecnú fenomenologickú teóriu pre kontinuálne fázové prechody pri ktorých dochádza k zmene symetrie systému. Podrobnejšiemu pochopeniu tejto elegantnej teórie sa budeme venovať v ďalšom výklade. Jedným z kľúčových predpokladov tejto teórie je existencia fyzikálneho parametra, ktorý sa nazýva **parameter usporiadania** a ktorý budeme označovať φ . Parameter usporiadania nadobúda nulovú hodnotu vo fáze s vyššou symetriou $\varphi = 0$ a nenulovú hodnotu $\varphi \neq 0$ vo fáze s nižšou symetriou. Kvôli jednoduchosti budeme v ďalšom výklade nazývať fázou s vyššou symetriou ako **symetrická fáza** a fázou s nižšou symetriou pomenujeme **nesymetrická fáza**. Ako príklady parametra usporiadania možno uviesť spontánnu magnetizáciu u feromagnetických látok ($\varphi = m$), rozdiel hustôt kvapalnej a plynnej fázy pri fázových prechodoch kvapalina-plyn ($\varphi = \rho_{kvap} - \rho_{plyn}$) alebo makroskopickú vlnovú funkciu pre supravodiče ($\varphi = \psi(\mathbf{r})$). Je však nutné zdôrazniť, že neexistuje žiaden všeobecný a univerzálny návod, ako zvoliť parameter usporiadania pre konkrétny prípad fázového prechodu.

Kvantitatívna (matematická) formulácia Landauovej teórie je založená na štúdiu fyzikálnych veličín systému pri zadaných odchýlkach od symetrického stavu (t.j. pri zadaných hodnotách parametra usporiadania). Gibbsova voľná energia teda bude okrem stavových premenných (napr. teplota a tlak) aj funkciou parametra usporiadania $G(T, P, \varphi)$. Tu je však potrebné si uvedomiť, že parameter usporiadania nie je úplne ekvivalentný ostatným stavovým parametrom. Napr. tlak a teplota sú premenné veličiny, ktoré môžu byť zadané ľubovoľne, avšak parameter usporiadania je nutné určiť z podmienky rovnováhy, teda z podmienky minima G pri zadaných hodnotách T a P . Ďalším všeobecne platným matematickým dôsledkom spojitý zmeny stavu systému pri fázovom pre-

6 Fázové prechody a kritické javy

chode je, že parameter usporiadania môže nadobúdať v blízkom okolí bodu fázového prechodu ľubovoľne malé hodnoty.

Kvôli konkrétnosti sformulujeme teraz Landauovu teóriu za predpokladu, že stav systému je úplne definovaný len tlakom a teplotou. Okrem toho budeme predpokladať, že zmenu symetrie pri fázovom prechode vyjadruje len jeden skalárny parameter usporiadania. V súlade so všeobecnými predpokladmi teórie rozvineme Gibbsovu voľnú energiu na okolí bodu fázového prechodu do radu podľa mocnín φ

$$G(T, P, \varphi) = G_0 + \alpha\varphi + A\varphi^2 + B\varphi^3 + C\varphi^4 + \dots, \quad (6.26)$$

kde koeficienty α , A , B a C sú funkciami T a P . Člen $G_0 = G_0(T, P)$ reprezentuje Gibbsovu voľnú energiu symetrickej fázy, keď je $\varphi = 0$. Nutnú podmienku minima Gibbsovej voľnej energie vyjadríme vzťahom

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varphi}\right)_{T,P} = \alpha + 2A\varphi + 3B\varphi^2 + 4C\varphi^3 + \dots = 0. \quad (6.27)$$

Táto rovnica musí okrem nenulového riešenia poskytovať pre parameter usporiadania aj triviálne riešenie, ináč by fázový prechod nemohol byť spojitý. Z rovnice (6.27) vyplýva, že splnenie tejto podmienky vedie k požiadavke, aby koeficient α bol identicky rovný nule, t.j. $\alpha \equiv 0$.

Pre analýzu spojitých fázových prechodov stačí v rozvoji Gibbsovej energie uvažovať len členy do štvrtého rádu, preto po zohľadnení nulovosti lineárneho člena dostaneme jednoduchší vzťah

$$G(T, P, \varphi) = G_0 + A\varphi^2 + B\varphi^3 + C\varphi^4, \quad (6.28)$$

z ktorého ľahko odberieme podmienky pre minimum Gibbsovej energie vzhľadom k premennej φ v tvare

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varphi}\right)_{T,P} = (2A + 3B\varphi + 4C\varphi^2)\varphi = 0 \quad (6.29)$$

6 Fázové prechody a kritické javy

a

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varphi^2}\right)_{T,P} = 2A + 6B\varphi + 12C\varphi^2 > 0. \quad (6.30)$$

Z rovnice (6.29) získame jedno triviálne rovnovážne riešenie $\varphi_0 = 0$, ktoré je stabilné, ak je splnená podmienka $A > 0$. Toto riešenie prislúcha symetrickej fáze (napr. v prípade feromagnetickkej látky to môže byť neusporiadaná paramagnetická fáza). Okrem toho dostaneme z rovnice

$$2A + 3B\varphi + 4C\varphi^2 = 0 \quad (6.31)$$

dve rôzne nenulové riešenia

$$\varphi_{\pm} = \frac{-3B \pm \sqrt{9B^2 - 32AC}}{8C}. \quad (6.32)$$

Podmienky stability riešení (6.32) nájdeme elimináciou druhého člena na pravej strane nerovnice (6.30). Získame takto nerovnosť

$$-A + 2C\varphi_{\pm}^2 > 0, \quad (6.33)$$

ktorá bude splnená pre ľubovoľné hodnoty T a P len vtedy, ak bude platiť

$$A < 0, \quad C > 0. \quad (6.34)$$

Zistili sme teda, že koeficient $A > 0$ pre symetrickú fázu a $A < 0$ pre nesymetrickú fázu. V samotnom bode fázového prechodu musí teda platiť

$$A_c(T, P) = 0, \quad (6.35)$$

kde index c vyjadruje, že ide o hodnotu v kritickom bode. Zistíme teraz aké hodnoty nadobúdajú v bode fázového prechodu ostatné koeficienty.

6 Fázové prechody a kritické javy

Keďže fázový prechod musí byť kontinuálny, musia obidve fázy v kritickom bode splynúť. To znamená, že musí platiť

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ P \rightarrow P_c}} \varphi_{\pm} = \lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ P \rightarrow P_c}} \left(\frac{-3B \pm \sqrt{9B^2 - 32AC}}{8C} \right) = 0, \quad (6.36)$$

pričom T_c a P_c predstavujú hodnoty teploty a tlaku, pri ktorých nastáva fázový prechod. Vzhľadom na platnosť rovnice (6.35), teda musí byť aj $B_c(T, P) = 0$.

Bod spojitého fázového prechodu je teda určený vzťahmi

$$A_c(T, P) = 0, \quad B_c(T, P) = 0, \quad C_c(T, P) > 0, \quad (6.37)$$

z ktorých získame jediné riešenie (izolovaný bod). V prírode však existujú systémy, ktorých vnútorná symetria vyžaduje, aby koeficient $B(T, P)$ bol rovný nule identicky, teda pre ľubovoľné hodnoty teploty a tlaku. V takýchto systémoch sú potom jednotlivé fázy oddelené spojitou krivkou fázových prechodov $T_c = T_c(P)$ alebo $P_c = P_c(T)$, ktorá je určená vzťahmi

$$A_c(T, P) = 0, \quad C_c(T, P) > 0. \quad (6.38)$$

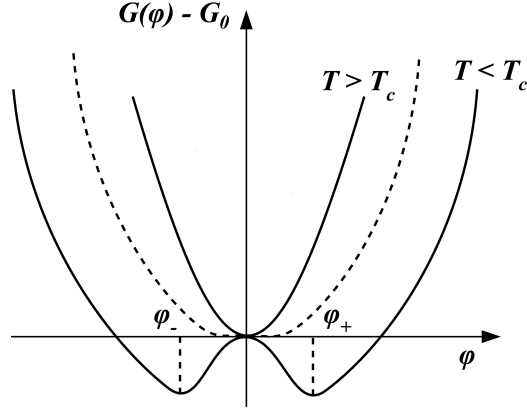
Prvý vzťah zrejme determinuje spojitú krivku fázových prechodov a druhý vzťah zaručuje ich termodynamickú stabilitu. Na krivke fázových prechodov je stabilné len riešenie $\varphi = \varphi_{\pm} = 0$.

Budeme sa teraz podrobnejšie venovať štúdiu kontinuálnych fázových prechodov určených rovnicou (6.38), t.j. obmedzíme sa na systémy pre ktoré je $B(T, P) \equiv 0$. Rovnica (6.29) pre Gibbsovu voľnú energiu sa potom zjednoduší na tvar

$$G(T, P, \varphi) = G_0(T, P) + A(T, P)\varphi^2 + C(T, P)\varphi^4, \quad (6.39)$$

pričom požiadavka globálnej termodynamickej stability systému vyžaduje splnenie nerovnosti $C(T, P) > 0$. Z rovnice (6.39) je hneď zrejmé, že

6 Fázové prechody a kritické javy



Obr. 8: Typické priebehy funkcie $G(\varphi) - G(0)$ v závislosti od φ pre rôzne teploty.

Gibbsova voľná energia je invariantná voči zmene znamienka parametra usporiadania, t.j., $G(T, P, \varphi) = G(T, P, -\varphi)$ a v závislosti od teploty má priebeh zobrazený na Obr. 8. Budeme tiež predpokladať, že koeficient $A(T, P)$ nemá v blízkom okolí krivky fázových prechodov singularity, a teda ho môžeme rozvinúť do Taylorovho radu nasledovným spôsobom

$$A(T, P) = a(P)(T - T_c), \quad (6.40)$$

kde $a(P) = (\partial A / \partial T)_{T=T_c}$. Koeficient $C(P, T)$ nahradíme jeho hodnotou v kritickom bode, t.j. $C(T_c, P) = C(P)$. Rozvoj pre Gibbsovu voľnú energiu potom môžeme vyjadriť v tvare

$$G(T, P, \varphi) = G_0(T, P) + a(P)(T - T_c)\varphi^2 + C(P)\varphi^4, \quad (6.41)$$

pričom samozrejme je $C(P) > 0$.

Kvôli stručnosti a lepšej prehľadnosti nebudeme pri ďalších výpočtoch vypisovať explicitnú závislosť koeficientov a a C na tlaku. Navyiac, je potrebné si uvedomiť, že pri získaní vzťahu (6.41) sme sa v rozvojoch

6 Fázové prechody a kritické javy

obmedzili len na absolútne a lineárne členy, preto budú rovnice odvodené pre všetky ďalšie fyzikálne veličiny platiť s vyhovujúcou presnosťou len v dostatočnej blízkosti kritickej teploty.

Podobne ako v predchádzajúcom texte, aj teraz najprv vypočítame príslušné rovnovážne hodnoty parametra usporiadania φ z nutnej podmienky minima Gibbsovej voľnej energie, t.j. $\frac{\partial G}{\partial \varphi} = 0$. Týmto postupom získame nasledovnú rovnicu

$$2\varphi \left[a(T - T_c) + 2C\varphi^2 \right] = 0, \quad (6.42)$$

ktorá na okolí T_c poskytuje pre φ netriviálne riešenie

$$\varphi^2 = \frac{a}{2C} (T_c - T). \quad (6.43)$$

Z tohto výsledku je zrejmé, že existencia nesymetrickej fázy závisí od znamienka koeficienta a : pre $a > 0$ existuje nesymetrická fáza pre $T < T_c$ a pri $a < 0$ je táto fáza stabilná pri vysokých teplotách, t.j. $T > T_c$. Okrem toho je tiež jasné, že bez ohľadu na fyzikálne charakteristiky a mikroskopické odlišnosti vykazuje parameter usporiadania na okolí kritickej teploty správanie typu

$$\varphi \sim (T_c - T)^{1/2}, \quad (6.44)$$

čo na naznačuje značnú univerzalitu fázových prechodov, ktorú kvantitatívne vyjadrujeme tzv. kritickými indexmi. Pre parameter usporiadania označujeme kritický index gréckym písmenom β a teda môžeme tvrdiť, že v Landauovej teórii je $\beta = 1/2$ pre všetky systémy vykzujúce fázové prechody 2. druhu.

Spätným dosadením (6.43) do (6.41) dostaneme pre Gibbsovu voľnú energiu nesymetrickej fázy vzťah

$$G(T, P) = G_0(T, P) - \frac{a^2}{4C} (T - T_c)^2, \quad (6.45)$$

6 Fázové prechody a kritické javy

z ktorého využitím (3.12) a (3.30) získame pre entropiu a tepelnú kapacitu C_P na okolí kritickej teploty nasledovné vyjadrenia

$$S(T, P) = S_0(T, P) + \frac{a^2}{2C}(T - T_c), \quad (6.46)$$

$$C_P(T, P) = C_{P0}(T, P) + T \frac{a^2}{2C}. \quad (6.47)$$

Ak si uvedomíme, že $G_0(T, P)$, $S_0(T, P)$ a $C_{P0}(T, P)$ sú hodnoty príslušných veličín pre symetrickú fázu, potom na základe (6.43)-(6.45) môžeme urobiť niekoľko konkrétnych záverov vyplývajúcich z Landauovej teórie:

1. Gibbsova voľná energia a entropia sa v kritickej teplote menia spojit, keďže $G(T_c, P) = G_0(T_c, P)$ a tiež $S(T_c, P) = S_0(T_c, P)$.
2. Parameter usporiadania vykazuje v blízkosti kritickej teploty univerzálne spávanie typu $\varphi \sim (T_c - T)^\beta$, kde $\beta = 1/2$.
3. Tepelná kapacita sa v kritickej teplote mení nespojit, pričom veľkosť skoku rastie lineárne s hodnotou kritickej teploty, ako to vyplýva zo vzťahu $C_P(T, P) - C_{P0}(T, P) = T_c a^2 / (2C)$.
4. Hodnota tepelnej kapacity nesymetrickej fázy je v kritickej teplote väčšia ako tepelná kapacita symetrickej fázy, t.j. $C_P(T, P) > C_{P0}(T, P)$.

Na záver tejto časti ešte poznamenajme, že samotný charakter fázového prechodu nezávisí od znamienka parametra a , preto sa môžeme v ďalšej diskusii obmedziť len na prípad $a > 0$, ktorý je v praxi oveľa frekvantovanejší.

6.6 Vplyv vonkajšieho poľa na fázové prechody

Landauovu teóriu fázových prechodov 2. druhu môžeme jednoduchým spôsobom rozšíriť aj na systémy vo vonkajšom poli, pričom fyzikálnu podstatu pôsobiaceho poľa nie je nutné špecifikovať. Fyzikálne aj matematicky konzistentný spôsob ako zahrnúť účinky vonkajšieho poľa spočíva v pridaní člena $-h\varphi$ do rozvoja Gibbsovej voľnej energie, ktorý takto nadobudne tvar

$$G(T, P, \varphi) = G_0(T, P) + a(P)t\varphi^2 + C(T, P)\varphi^4 - h\varphi, \quad (6.48)$$

kde h značí intenzitu vonkajšieho poľa a $t = T - T_c(P)$. Deriváciou tejto rovnice podľa h získame vzťah

$$-\frac{\partial G(T, P, \varphi)}{\partial h} = \varphi, \quad (6.49)$$

z ktorého vyplýva, že parameter usporiadania φ je nenulový pri ľubovoľných nenulových hodnotách vonkajšieho poľa h . To znamená, že vonkajšie pole znižuje symetriu symmetrickejšej fázy systému a jasný rozdiel medzi fázami zaniká. Diskrétny bod fázového prechodu následne zaniká a namiesto výrazného skoku vzniká v tepelnej kapacite anomália, ktorá je rozťahnutá na širší teplotný interval. Šírku tohto intervalu odhadneme z podmienky $h\varphi \sim at\varphi^2$ ¹⁹, kde za φ dosadíme vyjadrenie (6.43). Takto dostaneme

$$t \sim h^{2/3} \frac{B^{1/3}}{a}. \quad (6.50)$$

Ďalšie podstatné fyzikálne informácie získame analýzou nasledujúcej nutnej podmienky rovnováhy

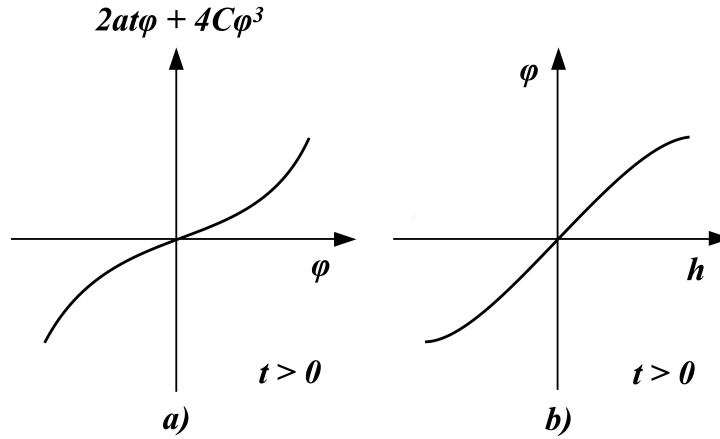
$$2at\varphi^2 + 4C\varphi^3 = h, \quad (6.51)$$

¹⁹Kvôli prehľadnosti nebudeme uvádzať explicitné závislosti koeficientov od jednotlivých premenných a navyše budeme študovať prechody pri pevne zadanom tlaku.

6 Fázové prechody a kritické javy

ktorú získame z rovnice $(\partial G/\partial \varphi)_{T,P,h} = 0$. Riešením rovnice (6.51) vypočítame závislosť parametra usporiadania na magnetickom polí, pričom príslušné priebehy budú mať rôzny charakter v závislosti od znamienka parametra t .

Pre $t > 0$ je závislosť ľavej strany rovnice (6.51) od parametra usporiadania schematicky znázornená na Obr. 9a). V tomto prípade ide o monotónne rastúcu funkciu premennej φ , preto rovnica (6.51) má pri ľubovoľnej hodnote h jediný reálny koreň, ktorý sa rovná nule len pre $h = 0$. Ako je kvalitatívne načrtnuté na Obr. 9b), funkcia $\varphi(h)$ je potom jednoznačná a znamienka φ a h sú zhodné.

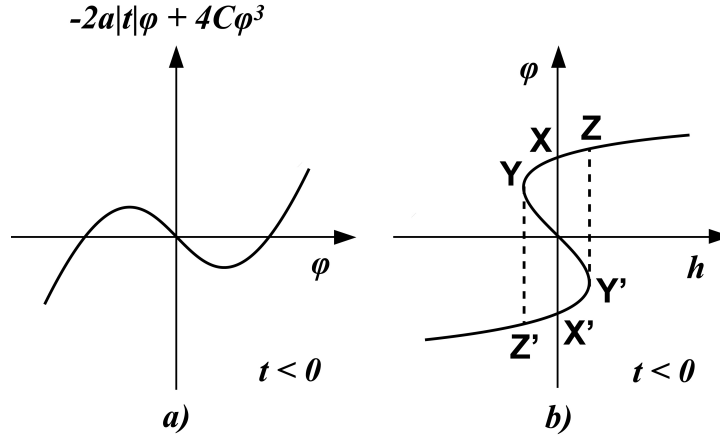


Obr. 9:

- a) Závislosť ľavej strany rovnice (6.51) od vonkajšieho poľa pre $t > 0$.
b) Závislosť parametra usporiadania φ od h pre $t > 0$.

Ak je však $t < 0$, potom ľavá strana rovnice (6.51) nie je monotónnou funkciou φ a vo všeobecnosti je možné nájsť riešením (6.51) tri rôzne reálne korene (viď Obr. 10a)). To však znamená, že funkcia $\varphi(h)$ je v istom intervale polí $-h_t < h < h_t$ nejednoznačná a vykazuje priebeh,

6 Fázové prechody a kritické javy



Obr. 10:

- a) Závislosť ľavej strany rovnice (6.51) od vonkajšieho poľa pre $t < 0$.
 b) Závislosť parametra usporiadania φ od h pre $t < 0$.

ktorý je schematicky zobrazený na Obr. 10b). Hraničnú hodnotu intervalu h_t určíme z podmienky

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} (2at\varphi^2 + 4C\varphi^3) = 2at + 12C\varphi^2, \quad (6.52)$$

odkiaľ vyjadríme φ a dosadíme do rovnice (6.51). Po jednoduchšej úprave nakoniec dostaneme pre h_t vzťah

$$h_t = \sqrt{\frac{1}{C} \left(\frac{2a|t|}{3} \right)^3}. \quad (6.53)$$

V skutočnosti sa dá jednoduchým výpočtom ukázať, že na Obr. 10b) úsek krivky YY' zodpovedá nestabilným stavom (maximu Gibbsovej voľnej energie), pretože v tejto časti je $(\partial^2 G / \partial \varphi)_{T,h} < 0$. Časti krivky medzi

6 Fázové prechody a kritické javy

bodmi XY a $X'Y'$ síce zodpovedajú minimu Gibbsovej energie, avšak podrobnejšia analýza vedie k záveru, že ide o lokálne minimá zodpovedajúce metastabilným stavom systému. Rovnovážne a stabilné stavy korešpondujú pri fixovanej teplote globálnemu minimu G a zodpovedajú úsekom krivky $X'Z'$ a XZ . Ak teda pri určitej fixovanej teplote $T < T_c$ budeme postupne znižovať intenzitu vonkajšieho poľa, bude parameter usporiadania postupne klesať, až pri nulovom poli nastane fázový prechod prvého druhu. V bode $h = 0$ koexistujú dve fázy, ktoré sa líšia znamienkom parametra usporiadania $\varphi = \pm\sqrt{a|t|/(2C)}$.

Objasníme ešte podrobnejšie fyzikálny význam hraničného poľa h_t . Veličina h_t určená vzťahom (6.53) udáva hodnotu vonkajšieho poľa, pri ktorej poľom indukovaná veličina $\varphi_i \sim \chi h$ nadobúda rádovo rovnaké hodnoty ako spontánny parameter usporiadania $\varphi_s = \pm\sqrt{a|t|/(2C)}$, ($h = 0$). Vonkajšie polia spĺňajúce nerovnosť $h \ll h_t$ potom klasifikujeme ako slabé polia, ktoré v prvom priblížení neovplyvujú na termodynamické veličiny systému. Naopak, za silné vonkajšie polia budeme považovať polia vyhovujúce podmienke $h \gg h_t$ a takéto polia majú v prvom priblížení zásadný vplyv na termodynamiku systému. Ako je zrejmé z rovnice (6.53), v samotnom kritickom bode, t.j. pre $t = 0$, $T = T_c$, môžeme v tomto zmysle považovať za silné ľubovoľné vonkajšie pole. To samozrejme znamená, že termodynamické veličiny sú pri fázových prechodoch determinované zásadným spôsobom práve vonkajšími poľami.

Na záver tejto časti ešte preštudujeme tzv. počiatočnú susceptibilitu, ktorú definujeme vzťahom

$$\chi = \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial h} \right)_T. \quad (6.54)$$

Využitím rovnice (6.51) vypočítame výraz

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial h} \right)_T = \frac{1}{2at + 12C\varphi^2}, \quad (6.55)$$

6 Fázové prechody a kritické javy

pomocou ktorého pre susceptibilitu získame vzťahy

$$\chi = \frac{1}{2at} = \frac{1}{2a}(T - T_c)^{-1} \quad \text{ak } T > T_c \quad (6.56)$$

$$\chi = -\frac{1}{4at} = \frac{1}{4a}(T_c - T)^{-1} \quad \text{ak } T < T_c, \quad (6.57)$$

z ktorých je zrejmé, že počiatočná susceptibilita vykazuje v ktitickej teplote divergentný priebeh typu $\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma}$ s kritickým indexom $\gamma = 1$.

6.7 Fázové prechody prvého druhu a trikritický bod

Aj keď Landauova teória je primárne určená na štúdium spojitých fázových prechodov, ukazuje sa, že rozšírením rozvoja Gibbsovej voľnej energie je možné študovať aj tzv. trikritické body a tiež nespojité fázové prechody.

V tejto časti sa teda budeme venovať zovšeobecneniu Landauovej teórie na fázové prechody 1. druhu. Z predchádzajúcej časti vieme, že ak príslušné koeficienty v rozvoji (6.39) spĺňajú vzťahy

$$A(T_c, P) = 0, \quad C(T_c, P) > 0,$$

potom ide o fázový prechod druhého druhu. Ak koeficient C zmení znamienko a stane sa záporným ($C(T_c, P) < 0$), potom v okolí kritickej línie neexistuje nenulové (v absolútnej hodnote ľubovoľne malé) riešenie pre parameter usporiadania, takže sa symetria systému nemôže meniť kontinuálne a v systéme sa objavia fázové prechody prvého druhu. Je však veľmi dôležité si uvedomiť, že hranica fázového prechodu prvého druhu môže byť stanovená len približne a jej presnosť je limitovaná samotným rozvojom Gibbsovej energie. Ako sme už niekoľkokrát konštatovali, v bode fázového prechodu prvého druhu koexistujú dve fázy

6 Fázové prechody a kritické javy

s rôznou symetriou. Pre jasnejšie rozlíšenie týchto fáz budeme v ďalšom výklade symetrickú fázu nazývať neusporiadaná a nesymetrickú usporiadaná fáza ¹⁷. Je tiež zrejmé, že na kritickej línii musí existovať jeden bod, ktorý oddeľuje fázové prechody druhého a prvého druhu. Takýto bod sa nazýva **trikritický** a jeho polohu dostaneme vyriešením nasledovnej sústavy rovníc:

$$A(T_t, P_t) = 0, \quad C(T_t, P_t) = 0. \quad (6.58)$$

Aby sme mohli matematicky opísať správanie sa systému v blízkosti trikritického bodu, musíme v rozvoji Gibbsovej voľnej energie uvažovať aj člen šiesteho radu, t. j.:

$$G(T, P, \varphi) = G_0(T, P) + A(T, P)\varphi^2 + C(T, P)\varphi^4 + D(T, P)\varphi^6, \quad (6.59)$$

pričom podmienky termodynamickej stability samotného trikritického bodu vyžadujú $D(T, P) > 0$ a člen piateho stupňa v rozvoji musí byť rovný nule identicky. Veľmi dôležitým je fakt, že člen 6. rádu nemá žiaden vplyv na matematické vzťahy pre fázové prechody druhého druhu, ktoré sme podrobne diskutovali v predchádzajúcej časti. Môžeme teda konštatovať, že φ^6 teória v sebe konzistentne zahŕňa φ^4 teóriu.

Trikritický bod je teda určený vzťahmi (6.58), ktoré je však nutné doplniť o podmienku stability

$$D(T_t, P_t) > 0. \quad (6.60)$$

Ide o pomerne špeciálny bod na krivke fázovej rovnováhy, ktorý však bol experimentálne pozorovaný v rôznorodých fyzikálnych systémoch (napr. v zmesi ^3He a ^4He , v antiferomagnetickom systéme FeCl_2 , vo feroelektrikách KDPO_4 a tekutých kryštáloch).

¹⁷Toto pomenovanie sa štandardne používa napr. v teórii magnetizmu, kde neusporiadanú fázu obyčajne reprezentuje paramagnetická fáza a usporiadaná fáza je feromagnetická, ferimagnetická, prípadne antiferomagnetická

6 Fázové prechody a kritické javy

V bodoch fázového prechodu prvého druhu dve rôzne fázy môžu koexistovať len ak ich chemické potenciály budú rovnaké. Z tejto požiadavky vyplýva rovnosť

$$G(T, P, \varphi) = G_0(T, P), \quad (6.61)$$

resp.,

$$\varphi^2(A + C\varphi^2 + D\varphi^4). \quad (6.62)$$

Predchádzajúca rovnica má triviálne riešenie

$$\varphi_0 = 0, \quad (6.63)$$

ktoré zodpovedá neusporiadanej fáze a nenulové riešenia, vyhovujúce vŕahu

$$A + C\varphi^2 + D\varphi^4 = 0. \quad (6.64)$$

Rovnovážne hodnoty parametra usporiadania v rámci Landauovej teórie však musia vyhovovať nutnej podmienke minima Gibbsovej voľnej energie danej vzťahom (6.59), teda rovnici

$$\frac{\partial G}{\partial \varphi} = 2A\varphi + 4C\varphi^3 + 6D\varphi^5 = 0, \quad (6.65)$$

ktorú upravíme nasledovne

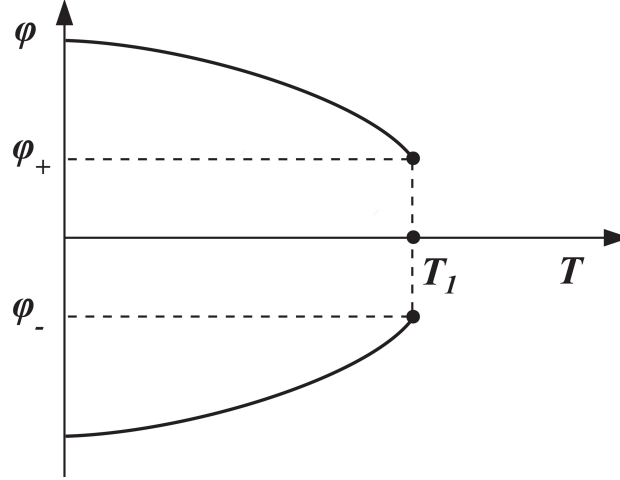
$$\varphi(A + 2C\varphi^2 + 3D\varphi^4) = 0. \quad (6.66)$$

Je evidentné, že riešenie (6.63) je rovnovážne, avšak aby aj netriviálne riešenia (6.64) boli rovnovážne, musia byť súčasne splnené rovnice

$$A + C\varphi^2 + D\varphi^4 = 0 \quad (6.67)$$

$$A + 2C\varphi^2 + 3D\varphi^4 = 0. \quad (6.68)$$

6 Fázové prechody a kritické javy



Obr. 11: *Typický teplotný priebeh parametra usporiadania φ pri fázovom prechode 1. druhu.*

Táto sústava rovníc poskytuje niekoľko riešení, z ktorých hľadané riešenie má tvar

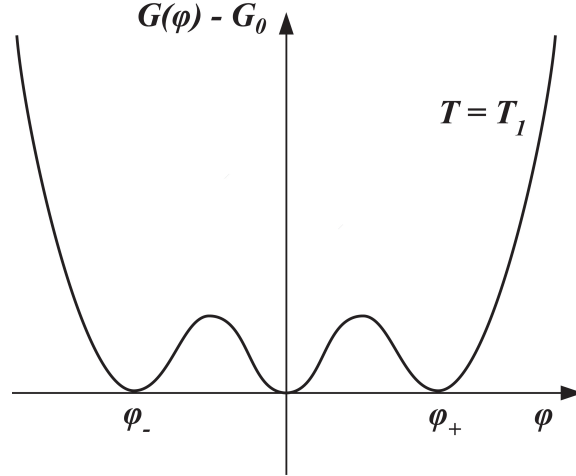
$$\varphi_{\pm} = \pm \left(-\frac{C}{2D} \right)^{1/2} \quad \text{a} \quad A = \frac{C^2}{4D} \quad (6.69)$$

Krivka fázových prechodov prvého druhu je teda určená vzťahmi

$$C^2 - 4AD = 0, \quad C < 0, \quad D > 0 \quad (6.70)$$

a v bodoch tejto krivky koexistujú dve fázy odlišujúce sa hodnotou parametra usporiadania. Parameter usporiadania sa preto mení skokom, ako je to znázornené na Obr. 11, kde sme teplotu fázového prechodu označili T_1 . Avšak v trikritickom bode, keď je $A = 0$, $C = 0$, všetky tri fázy splývajú a diskontinuita parametra usporiadania zaniká. Rozdiel voľnej energie nesymetrickej a symetrickej fázy vykazuje typický priebeh v závislosti od typu fázového prechodu, ako je to zrejme z Obr. 12.

6 Fázové prechody a kritické javy



Obr. 12: Typický priebeh funkcie $G(\varphi) - G_0$ pri fázovom prechode 1. druhu.

Ako sme objasnili v predchádzajúcom texte, krivka fázových prechodov prvého druhu je spojitým pokračovaním krivky fázových prechodov druhého druhu a hranicou medzi oboma je trikritický bod. Naviac sa tieto dve krivky spájajú takým spôsobom, že ich derivácie v trikritickom bode splývajú, čo môžeme názorne vidieť na Obr. 13. Najprv si uvedomíme, že krivka fázových prechodov druhého druhu je určená implicitne vzťahom $A = 0$, takže derivácia dT/dP je určená rovnicou

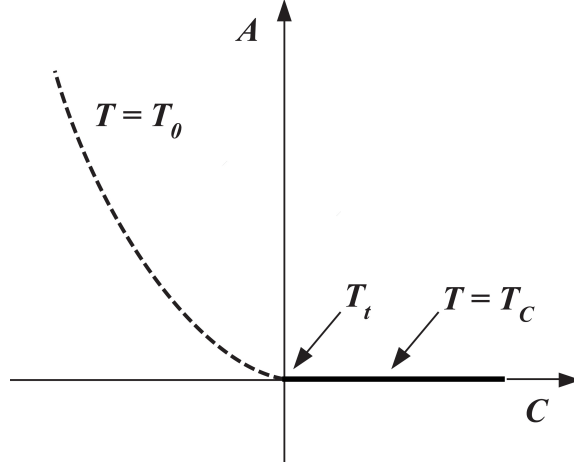
$$dA = 0. \quad (6.71)$$

Analogickým spôsobom dostaneme z rovnice (6.70) pre deriváciu dT/dP na krivke fázového prechodu prvého druhu vzťah

$$2DdA + 2AdD - CdC = 0. \quad (6.72)$$

V trikritickom bode je však $A = 0$ aj $C = 0$, takže sa rovnica (6.72) zredukuje na (6.71), čo bolo potrebné dokázať.

6 Fázové prechody a kritické javy



Obr. 13: Fázový diagram v rovine AC .

Na záver tejto časti ešte vyšetříme priebehy magnetizácie v blízkom okolí trikritického bodu. Ako ďalej ukážeme, asymptotické správanie sa magnetizácie závisí od toho, ako sa k trikritickému bodu približujeme. Pokiaľ sa blížíme z oblasti fázového priestoru, kde sú lokalizované fázové prechody druhého druhu, musí byť $C > 0$ a parameter usporiadania vyjadríme približne v tvare

$$\varphi \approx \left(-\frac{A}{2C}\right)^{1/2} \approx \left[\frac{a_t}{2C(T_t)}\right]^{1/2} (T_t - T)^{1/2}, \quad (6.73)$$

pričom veličiny s indexom t sú reprezentované ich hodnotami v trikritickom bode.

Ak sa k trikritickému bodu blížíme z oblasti fázových prechodov prvého druhu, potom musí platiť nerovnosť $C < 0$ a parameter usporiadania je daný vzťahom

$$\varphi \approx \left(-\frac{A}{3D}\right)^{1/4} \approx \left[\frac{a_t}{3D(T_t)}\right]^{1/4} |T_t - T|^{1/4}. \quad (6.74)$$

6 Fázové prechody a kritické javy

Môžeme teda konštatovať, že kritický index $\beta = 1/2$ alebo $1/4$ v závislosti od cesty, ktorou sa približujeme k trikritickému bodu. Analogické správanie (t.j. dva kritické indexy) vykazujú v okolí trikritického bodu aj ostatné fyzikálne veličiny.

6.8 Fázové prechody prvého druhu a metastabilné stavy

Aj v tejto časti budeme uvažovať rozvoj Gibbsovej voľnej energie do šiesteho rádu vzhľadom na φ , ktorý zapíšeme v stručnejšej podobe

$$G(T, P, \varphi) = G_0(T, P) + A\varphi^2 + C\varphi^4 + D\varphi^6. \quad (6.75)$$

Ako sme už diskutovali, takýto termodynamický potenciál popisuje fázové prechody prvého druhu ak je $C < 0$ a $D > 0$. Všetky možné stabilné riešenia musia v duchu Landauovej teórie vyhovovať podmienkam minima tohto výrazu, ktorých explicitná podoba je nasledovná

$$\frac{\partial G(T, P, \varphi)}{\partial \varphi} = \varphi(A + 2C\varphi^2 + 3D\varphi^4) = 0, \quad (6.76)$$

$$\frac{\partial^2 G(T, P, \varphi)}{\partial \varphi^2} = A + 6C\varphi^2 + 15D\varphi^4 \geq 0. \quad (6.77)$$

Ako je zrejmé, riešenie $\varphi_0 = 0$ zodpovedajúce neusporiadanej fáze existuje pri ľubovoľných hodnotách A, C, D a je stabilné pre $A > 0$, t.j. $T > T_c$ ¹⁸. Pre $A < 0$ ($T < T_c$) je triviálne riešenie nestabilné, pretože zodpovedá maximu G .

¹⁸ T_c získame riešením rovnice $A(T_c, P) = 0$, ale tentokrát to nie je teplota fázového prechodu druhého druhu, lebo $C < 0$.

6 Fázové prechody a kritické javy

Okrem nulového riešenia dostaneme z rovnice (6.77) aj nasledujúce štyri nenulové riešenia

$$\varphi_{\pm} = \pm \left(\frac{-C + E}{3D} \right)^{1/2}, \quad (6.78)$$

a

$$\varphi'_{\pm} = \pm \left(\frac{-C - E}{3D} \right)^{1/2}, \quad (6.79)$$

kde

$$E = \sqrt{C^2 - 3AD}. \quad (6.80)$$

Všetky štyri riešenia (6.78) a (6.79) musia bez ohľadu na ich stabilitu byť reálne veličiny, preto môžu existovať len za istých obmedzujúcich podmienok, ktoré teraz stanovíme.

Keďže uvažujeme prípad $C < 0$, potom riešenia (6.78) budú reálne, ak bude splnená podmienka

$$C^2 - 3AD \geq 0, \quad (6.81)$$

alebo

$$A \leq \frac{C^2}{3D}. \quad (6.82)$$

Podobne aj riešenia (6.79) budú reálne vtedy, ak budú súčasne splnené podmienky

$$C + E < 0 \quad \text{and} \quad A \leq \frac{C^2}{3D}, \quad (6.83)$$

ktoré môžeme zlúčiť do tvaru

$$0 \leq A \leq \frac{C^2}{3D}. \quad (6.84)$$

6 Fázové prechody a kritické javy

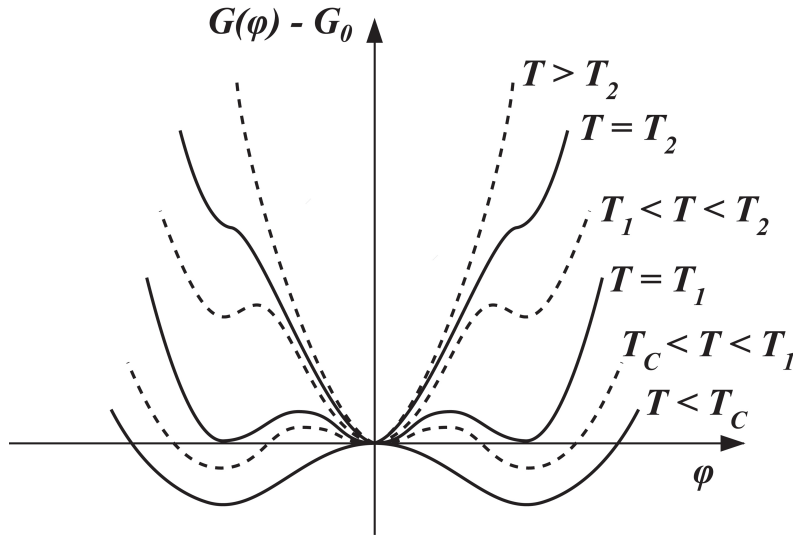
Po dosadení (6.78) do (6.77) dostaneme nerovnosť

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varphi^2}\right)_{\varphi=\varphi_{\pm}} = \frac{8E}{3D}(E+C) < 0, \quad (6.85)$$

avšak po substitúcii (6.79) sa nerovnosť zmení nasledovne

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varphi^2}\right)_{\varphi=\varphi'_{\pm}} = \frac{8E}{3D}(E+C) > 0. \quad (6.86)$$

Z rovnice (6.85) je zrejmé, že riešenia $\varphi_{\pm}$ reprezentujú termodynamicky



Obr. 14: Charakteristické priebehy funkcie $G(\varphi) - G_0$ pre rôzne teploty.

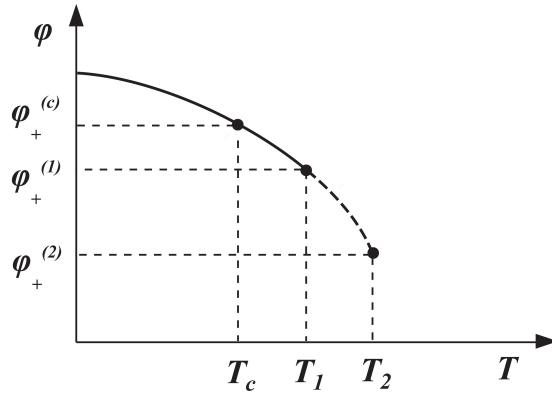
rovnovážne a to buď stabilné, alebo metastabilné stavy systému podľa toho, aká je absolútna hodnota príslušného minima Gibbsovej voľnej energie. Podobne zo vzťahu (6.86) vyplýva, že riešenia $\varphi'_{\pm}$ reprezentujú

6 Fázové prechody a kritické javy

výlučne termodynamicky nerovnovážne stavy systému, prislúchajúce maximám Gibbsovho potenciálu. V ďalšom výklade sa prirodzene budeme venovať len analýze rovnovážnych riešení φ_0 a $\varphi_{\pm}$ a im zodpovedajúcich miním Gibbsovho potenciálu. Substitúciou (6.78) do (6.75) dostaneme

$$G(T, P, \varphi_{\pm}) = G_0 + \left(\frac{\varphi_{\pm}^2}{9D} \right) (6AD - C^2 + CE). \quad (6.87)$$

Našou úlohou je pochopiť, v ktorých oblastiach fázového priestoru sú stabilné resp. metastabilné jednotlivé fázy systému, čo vyžaduje porovnanie hodnôt jednotlivých miním Gibbsovho potenciálu. Príslušné priebehy rozdielu $G(\varphi) - G_0$ pre fixovaný tlak a rôzne teploty sú zobrazené na Obr. 14 a im zodpovedajúce závislosti $\varphi(T)$ na Obr. 15.



Obr. 15: Teplotné priebehy parametra usporiadania φ zodpovedajúce priebehom Gibbsovho potenciálu z Obr. 14.

Zo vzťahu (6.87) vyplýva, že $G(\varphi_{\pm}) < G_0$ pre

$$6AD - C^2 + CE < 0, \quad (6.88)$$

teda

$$A < \frac{C^2}{4D}. \quad (6.89)$$

6 Fázové prechody a kritické javy

Podobne zistíme, že $G(\varphi_{\pm}) > G_0$, ak

$$6AD - C^2 + CE > 0, \quad (6.90)$$

teda

$$\frac{C^2}{4D} < A < \frac{C^2}{3D}. \quad (6.91)$$

Aby sme detailne pochopili ako sa vyvíja fázová rovnováha v systéme, objasníme definíciu jednotlivých charakteristických teplôt a dáme ich do súvislosti s priebehmi Gibbsovoho potenciálu a parametra usporiadania.

Teplota T_c je definovaná ako riešenie rovnice $A(T_c, P) = 0$, avšak táto teplota teraz nereprezentuje teplotu fázového prechodu druhého druhu, lebo $C < 0$. Pri tejto teplote teda okrem triviálneho riešenia, ktoré existuje pri všetkých teplotách nájdeme aj nenulové riešenie v tvare

$$\varphi_{\pm}^{(c)} = \pm \left(-\frac{2C}{3D} \right)^{1/2}. \quad (6.92)$$

Charakteristickú teplotu T_1 získame zo vzťahu (6.70), t.j.

$$C^2(T_1, P) - 4A(T_1, P)D(T_1, P) = 0.$$

Pretože platí vzťah

$$T_1 = T_c + \frac{C^2}{4aD} > T_c, \quad (6.93)$$

je teplota T_1 vždy väčšia ako T_c , ak je parameter $a = (\partial A / \partial T)_P > 0$. Keďže teplota T_1 je teplota fázového prechodu prvého druhu, zodpovedajúci parameter usporiadania je vyjadrený rovnicou

$$\varphi_{\pm}^{(1)} \pm \left(-\frac{C}{2D} \right)^{1/2}. \quad (6.94)$$

6 Fázové prechody a kritické javy

Tretiu charakteristickú teplotu dostaneme, ak vo vzťahu (6.81) bude platiť rovnosť, t.j.

$$C^2(T_2, P) - 3A(T_2, P)D(T_2, P) = 0,$$

pričom za rovnakej podmienky ako pre T_1 bude teraz platiť nerovnosť

$$T_2 = T_c + \frac{C^2}{3aD} > T_1 \quad (6.95)$$

a parameter usporiadania je určený vzťahom

$$\varphi_{\pm}^{(2)} \pm \left(-\frac{C}{3D} \right)^{1/2}. \quad (6.96)$$

Ak zoberieme do úvahy postupne všetky matematické a fyzikálne podmienky, ktoré sme odvodili, potom pri postupnom zahrievaní telesa budeme pozorovať nasledovné fázové premeny. Na počiatku, pri dostatočne nízkych teplotách ($T < T_c$) bude systém usporiadaný a parameter usporiadania bude nadobúdať jednu z hodnôt $\varphi_{\pm}$, pričom pre teploty dostatočne blízke T_c bude prirodzene $\varphi_{\pm} = \varphi_{\pm}^{(c)}$. Neusporiadaná fáza ($\varphi_0 = 0$) je v regióne $T < T_c$ nestabilná. Po zahriatí nad kritickú teplotu zostane v teplotnej oblasti $T_c < T < T_1$ naďalej stabilnou tá istá usporiadaná fáza ako pri $T < T_c$, avšak neusporiadaná fáza sa transformuje na metastabilnú, keďže riešenie $\varphi_0 = 0$ zodpovedá lokálnemu minimu Gibbsovho potenciálu, (viď Obr. 14). Ako sme už spomínali vyššie, samotná teplota T_1 je už teplota fázového prechodu prvého druhu, kde platí $G(\varphi_{\pm}) = G_0$, a teda neusporiadaná fáza sa stáva pri tejto teplote stabilnou fázou a koexistuje s usporiadanou fázou, pre ktorú je parameter usporiadania daný rovnicou (6.94). Pri ďalšom zahrievaní systému sa dostaneme do oblasti teplôt $T_1 < T < T_2$, kde sa stáva stabilnou neusporiadaná fáza a usporiadaná fáza sa transformuje na nestabilnú, keďže príslušné riešenia zodpovedajú lokálnym minimám G . Nakoniec, po prekročení hraničnej

6 Fázové prechody a kritické javy

teploty T_2 už usporiadaná fáza nemôže v systéme existovať ani v metastabilnej podobe a jedinou fázou, ktorú je možné pozorovať pre $T > T_2$ bude neusporiadaná fáza.

Na záver je potrebné ešte zdôrazniť, že existencia metastabilných fáz v istom teplotnom regióne $T_1 < T < T_2$ spôsobí, že teplotná závislosť parametra usporiadania bude pri zohrievaní systému iná ako pri jeho ochladzovaní. V systéme teda vznikne oblasť s teplotnou hystereziou.

Dodatok

Eulerova teoréma pre homogénne funkcie

Reálnu funkciu n reálnych premenných $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ nazývame homogénnou funkciou k -teho stupňa, ak spĺňa rovnicu

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (\text{D1})$$

kde λ je ľubovoľná reálna konštanta. Derivovaním predchádzajúcej rovnice podľa λ dostaneme

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_1)} + x_2 \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_2)} + \dots + x_n \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_n)} = k \lambda^{k-1} f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (\text{D2})$$

Z tohto vzťahu pre $\lambda = 1$ dostaneme tzv. *Eulerovu teorému*

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \dots + x_n \frac{\partial f}{\partial x_n} = k f(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (\text{D3})$$

ktorá pre homogénne funkcie prvého stupňa ($k = 1$) nadobudne známy tvar

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \dots + x_n \frac{\partial f}{\partial x_n} = f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (\text{D4})$$

Literatúra

BORNAKE, C., SONTAG, R.E., *Fundamentals of Thermodynamics*, vyd. Padstow: John Wiley & Sons Inc., 2009.

CENGEL, Y., BOLES M., *Thermodynamics*, vyd. New-York: Mc Graw-Hill, 2010.

KONDEPUDI, D., *Introduction to Modern Thermodynamics*, vyd. Padstow: John Wiley & Sons Inc., 2010.

BAZAROV, I.P., *Termodynamika*, vyd. Moskva: Vysšaja škola, 1976.

KVASNICA, J., *Termodynamika*, vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury/Slovenské vydavateľstvo technickej literatury, 1965.

STANLEY, H.E., *Introduction to Phase transitions and Critical Phenomena*, vyd. Oxford: Clarendon Press, 1971.

LANDAU, L.D., LIFSHITZ, E.M, *Statistical Physics*, vyd. Oxford, Pergamon Press, 1980.

TOLEDANO, J.C., TOLEDANO, P., *The Landau Theory of Phase Transitions*, vyd. Singapore, World Scientific, 1987.

KUBO. R, *Thermodynamics*, vyd. North-Holland Publ. Comp., , 1968

REKTORYS, K., *Přehled užité matematiky: I. díl, II díl*, vyd. Praha, Prometheus, 1995.