

## Termodynamické potenciály

V minulé kapitole jsme poznali novou stavovou veličinu – entropii  $S$  a viděli jsme, že ji lze používat stejně jako jiné stavové veličiny - např. tlak  $p$ , teplotu  $T$ , objem  $V$ , počet částic soustavy  $N$ , jejich celkovou hmotnost  $M$ , látkové množství  $\nu$  a vnitřní energii  $U$ .

Některé z těchto veličin nám jistě připadají jako „nezávisle proměnné“ ( $N, M, V, \dots$ ), jiné bychom spíše nazvali „uměle vytvořené“ matematické funkce ( $U, S, \dots$ ).

Všechny tyto veličiny jsou ale propojeny exaktními zákony (stavová rovnice, zákon zachování energie, ...) a zřejmě je tedy možno libovolnou stavovou veličinu vyjádřit matematicky pomocí jiných stavových veličin – vznikne tak konkrétní matematická **termodynamická funkce**, která jednoznačně závisí na **termodynamických proměnných** (tedy například kteroukoliv z veličin  $p, V, \nu, T$  můžeme ze stavové rovnice vyjádřit jako termodynamickou funkci ostatních tří veličin).

Na vnitřní energii jsme také demonstrovali všechny zásadní vlastnosti **stavové veličiny**:

- závisí pouze na (rovnovážném) stavu termodynamické soustavy
- existuje její úplný diferenciál
- její přírůstek nezávisí na křivce procesu, ale pouze na počátečním a koncovém stavu
- její přírůstek na uzavřené křivce (kruhový děj) je nulový

To jsou ale vlastnosti formálně (matematicky) stejné jako u **potenciální energie** (potenciálu) konzervativního silového pole:

- závisí pouze na poloze (v prostoru)
- existuje její úplný diferenciál
- její přírůstek (vykonaná práce) nezávisí na dráze, ale pouze na počáteční a koncové poloze
- její přírůstek (vykonaná práce) na uzavřené dráze je nulová

**Potenciální energie** se v mechanice používá například pro stanovení rovnováhy a pro výpočet působící síly podle rovnice:

$$F = - \operatorname{grad} W_{pot}$$

Tedy její parciální derivace určují souřadnice síly:

$$F_x = - \frac{\partial W_{pot}}{\partial x} \quad F_y = - \frac{\partial W_{pot}}{\partial y} \quad F_z = - \frac{\partial W_{pot}}{\partial z}$$

A jak dále uvidíme, také parciální derivace vnitřní energie a jiných termodynamických funkcí určují důležité fyzikální veličiny (stavové veličiny, tepelné kapacity, ...) - můžeme je proto někdy pojmenovat **zobecněné síly** a považovat je za „hnací síly“ fyzikálních a chemických reakcí.

Z těchto důvodů vnitřní energii a některé další termodynamické funkce také nazýváme **termodynamickými potenciály**. Probereme postupně čtyři nejdůležitější, při jejichž sestavení se z výhodou používá entropie a 1. věta termodynamiky :

### **Vnitřní energie $U$**

Tento termodynamický potenciál je **definován** podle 1.věty termodynamiky, **obecně pouze jako přírůstek** (konkrétní hodnotu vnitřní energie jsme mohli vyjádřit jen u ideálního plynu) :

$$dU = dQ - dA$$

**přírůstek vnitřní energie** (obecně)

Již v kapitole „Matematický tvar 2.věty, entropie“ jsme v případě **vratných dějů** za vykonanou práci a za dodané teplo dosadili známé vztahy :

$$dA = p \cdot dV \quad dQ = T \cdot dS$$

A dostali jsme :

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

**přírůstek vnitřní energie** (při vratné změně)

Tento vztah jsme také označili jako „**Spojená formulace první a druhé věty termodynamiky**“ a vlastně vyjadřuje přírůstek vnitřní energie - jako diferenciálu termodynamické funkce proměnných entropie a objemu ( tzv. přirozené proměnné ) :

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

Matematické vyjádření diferenciálu této funkce je ovšem obecně :

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

Porovnáním obou diferenciálů dostaneme výše zmíněné vyjádření důležitých termodynamických veličin pomocí parciálních derivací termodynamického potenciálu :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Jestliže dále využijeme toho, že vnitřní energie  $U$  jako spojitá matematická funkce dvou proměnných musí mít záměnné smíšené derivace, tj. :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$

Pak z toho plyne důležitý teoretický vztah mezi parciálními derivacemi, který vyjadřuje další zásadní vztahy mezi stavovými veličinami :

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

Právě z důvodu jednoznačných vzájemných vztahů termodynamických veličin lze vnitřní energii samozřejmě „přetřansformovat“ na funkci jiných proměnných, například :

$$U = U(T, V)$$

Pak bychom mohli její přírůstek matematicky vyjádřit :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot dV$$

A tento vztah lze dobře využít při izochorickém ději, kdy z důvodu  $dV = 0$  bude druhý člen nulový a bude tedy platit :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT$$

Víme ale také, že při uvedeném ději plyn nekoná práci a podle 1.věty proto platí :

$$dU = dQ - dA = dQ$$

Přírůstek vnitřní energie je tedy roven pouze dodanému teplu, které lze vyjádřit pomocí molární tepelné kapacity při konstantním objemu :

$$dU = dQ = \nu \cdot C_V \cdot dT$$

Porovnáním těchto diferenciálů dostaneme vyjádření molární tepelné kapacity při izochorickém ději :

$$C_V = \frac{1}{\nu} \cdot \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Pozn. : Další důležitou vlastnost vnitřní energie objevíme u tepelně izolované soustavy - viz strana 7.

## Entalpie H

(tepelný obsah, tepelná funkce)

Tento termodynamický potenciál lze s výhodou použít při izobarickém ději, podobně jako byla na předchozích řádkách využita vnitřní energie při ději izochorickém. Nejprve ale zcela obecně – entalpie je **definována** vztahem :

$$H = U + p \cdot V$$

Její diferenciál vyjádříme s využitím 1. věty :

$$dH = dU + d(p \cdot V) = dQ - p \cdot dV + p \cdot dV + V \cdot dp$$

Dva členy (práce termodynamické soustavy) se odečtou, dostaneme pak :

$$dH = dQ + V \cdot dp$$

přírůstek entalpie (obecně)

V případě **vratných dějů** můžeme opět dodané teplo vyjádřit pomocí entropie :

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp$$

přírůstek entalpie (při vratné změně)

Získali jsme tak vyjádření přírůstku entalpie - jako diferenciálu termodynamické funkce proměnných entropie a tlaku :

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

Matematické vyjádření diferenciálu této funkce je ovšem obecně :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \cdot dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \cdot dp$$

Porovnáním obou diferenciálů dostaneme důležité teoretické vztahy pro stavové veličiny :

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

A ze záměnnosti smíšených parciálních derivací vyplýne další Maxwellův vztah :

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

Maxwellův vztah

Entalpii lze samozřejmě také „přetransformovat“ na funkci jiných proměnných, například :

$$H = H(T, p)$$

Pak bude její přírůstek obecně :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \cdot dp$$

A tento vztah lze nyní dobře využít při **izobarickém** ději, kdy z důvodu  $dp = 0$  bude druhý člen nulový a bude tedy platit :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \cdot dT$$

Z obecného vztahu pro přírůstek entalpie (viz výše) v případě izobarického děje totiž také plyne :

$$dH = dQ + V \cdot dp = dQ$$

Veškeré dodané teplo se tedy přemění na přírůstek entalpie a protože při izobarickém ději lze toto teplo psát jako :

$$dQ = \nu \cdot C_p \cdot dT$$

Porovnáním diferenciálů získáme vztah pro molární tepelnou kapacitu při konstantním tlaku :

$$C_p = \frac{1}{\nu} \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

**Obě tepelné kapacity  $C_p$  i  $C_V$  jsou tak nyní vyjádřeny formálně stejnými matematickými výrazy, parciálními derivacemi termodynamických potenciálů.**

Pozn. : Další důležitou vlastnost entalpie uvedeme u tepelně izolované soustavy - viz strana 7.

Jestliže jsme v předchozích odstavcích uvažovali o izobarickém nebo izochorickém ději, znamenalo to vlastně, že jsme uvažovali o určitých **omezeních**, kterým je termodynamická soustava podrobena – a tato omezení jsou spojena s omezováním **vlivu okolního prostředí** na sledovanou soustavu.

Je tomu tak ale obecně vždy, když vytváříme termodynamickou soustavu tím, že ji nějakým způsobem konstruujeme, nebo vyčleňujeme s okolního světa – vždy také současně přemýšlíme, jak na sebe **vzájemně působí** soustava a její okolí a jak je - nebo by mohlo být - toto působení omezeno.

Již v odstavci „Vratné a nevrtné procesy“ jsme také přemýšleli, do jaké míry je možno **přerušit interakce** termodynamické soustavy a jejího okolí a dospěli jsme přitom k několika význačným typům soustav :

U tzv. **izolované** termodynamické soustavy jsou přerušeny veškeré tepelné, mechanické i jakékoliv jiné interakce soustavy s okolními tělesy – je to tedy soustava dokonale tepelně izolovaná, s dokonale tuhými a nepropustnými stěnami, které zamezují silovému působení okolních těles a nepropouštějí žádné částice - zajišťují tedy konstantní objem a množství plynu (a zamezují i jakémukoliv dalšímu vlivu okolí). Taková soustava má podle 1. termodynamické věty konstantní vnitřní energii, probíhají v ní nevrtné přirozené procesy vedoucí k rovnováze a podle 2. termodynamické věty její entropie neustále roste a v termodynamické rovnováze dosahuje svého maxima :

$$U = konst \quad V = konst \quad \Rightarrow \quad dS \geq 0 \quad S_{rovn.} = max.$$

U tzv. **tepelně izolované** soustavy je znemožněna pouze tepelná výměna s okolím, ale jsou možné mechanické a jiné interakce a přechody částic ze soustavy do okolí i zpět. Je to soustava dokonale tepelně izolovaná, ale její stěny jsou pohyblivé (pružné) a propustné pro částice a jiné vlivy. V takové soustavě pak probíhají **adiabatické** procesy (které jsou - při vratnosti - také **izoentropické**).

Teplo ovšem není stavová veličina, ale pro vyjádření tepelné izolace by bylo možno aplikovat podmínku konstantnosti právě na stavovou veličinu entropie. S ohledem na to, že na počátku této kapitoly jsme sestavili vnitřní energii jako funkci přirozených proměnných  $U = U(S, V)$  - a že jsme v minulem odstavci prozkoumali podmínky rovnováhy izolované soustavy, která při konstantní vnitřní energii a objemu dosáhla maxima entropie - by bylo nyní zajímavé vědět, jak se chová vnitřní energie při konstantní entropii a objemu – to by totiž byly podmínky, se kterými se setkáváme v běžné **mechanice**, kdy nepočítáme s tepelnými jevy.

Pokusme se tedy nyní odvodit matematické vztahy, které musí platit v tomto **tepelně izolovaném systému při konstantní entropii a objemu** , kdy v něm probíhají nevrtné procesy vedoucí k termodynamické rovnováze.

Pro **libovolné nevrtné procesy** ale podle odvození v minulé kapitole platí pro přírůstek entropie :

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

Tedy s využitím 1. věty :

$$T \cdot dS > dQ = dU + dA = dU + p \cdot dV$$

Pro přírůstek vnitřní energie tak dostáváme :

$$dU < T \cdot dS - p \cdot dV$$

Při konstantní entropii  $dS = 0$  a konstantním objemu  $dV = 0$  bude tedy platit :

$$dU < 0$$

A při dosažení termodynamické rovnováhy (spojené s vratnými procesy) platí ovšem rovnost :

$$T \cdot dS = dQ$$

A vnitřní energie se již dále nemění, neboť důsledkem této rovnosti bude :

$$dU = 0$$

Vnitřní energie systému při konstantní entropii a konstantním objemem tedy neustále **klesá** a v rovnováze dosahuje **minima** :

$$S = konst \quad V = konst \quad \Rightarrow \quad dU \leq 0 \quad U_{rovn.} = min.$$

Pozn. : Pokuste se analogicky odvodit, že **entalpie**  $H$  termodynamického systému s konstantní entropií a konstantním tlakem také neustále **klesá** a v **rovnováze** také dosahuje **minima** :

$$S = konst \quad p = konst \quad \Rightarrow \quad dH \leq 0 \quad H_{rovn.} = min.$$

Třetím základním typem je uzavřená termodynamická soustava, kdy je znemožněn pouze přechod částic ze soustavy do okolí a zpět - zkráceně řečeno – není umožněna **výměna částic s okolím** , ale může probíhat výměna tepelná a jsou možné mechanické a jiné interakce s okolím.

Taková soustava má tedy dokonale nepropustné stěny, kterými neproniknou žádné částice ven ani dovnitř, které ale umožňují výměnu energie s okolím a případně mechanickou interakci s okolím (stěny mohou být pohyblivé nebo pružné).

To je také **prakticky nejdůležitější** situace při studiu fyzikálně – chemických procesů v reálných termodynamických soustavách – v **plazmových** a **chemických** uzavřených **reaktorech** , kde se většinou udržuje konstantní teplota (termostaty) a konstantní tlak (někdy objem)

Proto byly odvozeny následující termodynamické potenciály, které umožňují stanovit kritéria termodynamické rovnováhy za těchto prakticky významných podmínek :

Pro případ **uzavřených soustav**, kdy chceme určovat stav soustavy pomocí nezávisle proměnných  $T$  a  $V$  (a dalších veličin), a pro úvahy o rovnovážných stavech za **konstantní teploty a tlaku** se dobře hodí stavová funkce, kterou zavedl H. Helmholtz :

### **Volná energie $F$**

(Helmholtzova volná energie, Helmholtzova funkce)

Je **definována** :

$$F = U - T \cdot S$$

Její diferenciál :

$$dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT$$

Dosadíme-li z 1. věty:

$$dF = dQ - dA - T \cdot dS - S \cdot dT$$

A po dosazení za práci :

$$dF = dQ - p \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT$$

**přírůstek volné energie** (obecně)

Při **vratném ději** ovšem podle definice entropie platí :

$$dQ = T \cdot dS$$

Po dosazení :

$$dF = dQ - p \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT = T \cdot dS - p \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT$$

Dva členy vyjadřující teplo se odečtou, a vztah se tím výrazně zjednoduší :

$$dF = - p \cdot dV - S \cdot dT$$

**přírůstek volné energie** (při vratné změně)

Získali jsme tak vyjádření přírůstku volné energie - jako diferenciálu termodynamické funkce proměnných objemu a teploty :

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

Matematické vyjádření diferenciálu této funkce je ovšem obecně :

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \cdot dT$$

Porovnáním obou diferenciálů dostaneme opět důležité teoretické vztahy pro stavové veličiny :

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

A ze záměnnosti smíšených parciálních derivací vyjde další Maxwellův vztah :

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

Jestliže dosadíme výše získaný vztah pro entropii do definičního vztahu volné energie, vznikne další známá diferenciální rovnice, která se používá k výpočtu volné energie (je to jednoduchá diferenciální rovnice pro  $F$ , musíme samozřejmě znát vnitřní energii) :

$$F = U + T \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (\text{první}) \quad \text{Gibbsova-Helmholtzova rovnice}$$

Uvažme dále nyní, že pro izotermický děj, tedy pro  $dT = 0$  bude pro přírůstek volné energie platit :

$$dF = dU - dQ = - p \cdot dV = - dA$$

Nebo jinak :

$$dA = - dF = - dU + dQ = - dU + T \cdot dS$$

To znamená, že práce vykonaná termodynamickou soustavou při izotermickém ději je rovna poklesu volné energie soustavy.

Volná energie tedy při izotermickém ději „určuje“ právě tu energii, kterou má soustava „**volně k dispozici**“ a může ji **přeměnit na práci**. - a tato energie pochází z vnitřní energie ( $- dU$ ) a z dodaného tepla ( $dQ = T \cdot dS$ ).

Je zřejmé, že při (vratných) izotermických procesech má volná energie **analogický význam** jako vnitřní energie při procesech adiabatických - systém vždy **koná práci na úkor** příslušného termodynamického potenciálu :

$$dA = - dF \quad \text{pro } \textit{izotermické} \text{ děje - tedy při } T = \textit{konst.} \quad (\text{jsou to děje termostatech, relativně } \underline{\textit{pomalé}})$$

$$dA = - dU \quad \text{pro } \textit{adiabatické} \text{ děje - tedy při } S = \textit{konst.} \quad (\text{jsou to } \underline{\textit{tepelně izolované}}, \text{ nebo relativně } \underline{\textit{rychlé}} \text{ děje)}$$

Nakonec můžeme v tomto našem **uzavřeném systému** studovat podmínky rovnovážných stavů **při konstantní teplotě i objemu** :

Použijeme obecný vztah pro přírůstek volné energie :

$$dF = dQ - p \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT$$

Termodynamický systém ponechaný za těchto podmínek jistě směřuje k termodynamické rovnováze (první princip termodynamiky) - musíme tedy uvážit nejen vratné procesy (které jsou spojeny s rovnováhou a které jsme předpokládali na předchozích stránkách), ale zejména procesy nevratné :

Pro **vratné** procesy jsme již výše aplikovali vztah plynoucí z definice entropie  $dQ = T \cdot dS$  , při jehož platnosti měl přírůstek volné energie jednodušší tvar :

$$dF = - p \cdot dV - S \cdot dT$$

Za současné platnosti konstantní teploty  $dT = 0$  a konstantního objemu  $dV = 0$  se tedy v rovnováze nebude volná energie měnit, neboť její přírůstek bude nulový :

$$dF = 0$$

Při procesech **nevratných** (které vedou soustavu k rovnováze) pak musíme použít nerovnost, kterou jsme odvodili v minulé kapitole :

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

Tedy :

$$T \cdot dS > dQ$$

A po dosazení do obecného vztahu pro přírůstek volné energie (nemůžeme použít vztah platný pouze pro vratné procesy) za podmínek  $dT = 0$  a  $dV = 0$  dostaneme :

$$dF = dQ - T \cdot dS < 0$$

To znamená, že hodnota volná energie uzavřené soustavy za konstantní teploty a objemu neustále klesá a stav **termodynamické rovnováhy** bude tedy charakterizován **minimem volné energie**.

Před dosažením rovnováhy pak musí v této soustavě pro každou změnu nezávisle proměnných platit :

$$dF \leq 0$$

*Pozn.:* Volná energie je obzvláště významná ve statistické termodynamice, neboť jednoznačně a jednoduše souvisí s tzv. **partiční funkcí**  $Z$  , která je součástí Boltzmannova statistického rozdělení :

$$F = - k \cdot T \cdot \ln Z$$

A současně je možno z volné energie, tedy také z partiční funkce) přímo vypočítat tlak (viz výše vztahy odvozené z jejího diferenciálu) :

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k \cdot T \cdot \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$$

Snad **nejčastěji se u uzavřených soustav setkáváme s podmínkou konstantní teploty a tlaku** – např. chemické termostaty pracující za atmosférického tlaku, nebo komory vakuových aparatur pro plazmové technologie, kde speciální zařízení umožňuje zvolit a stabilizovat jakýkoliv nízký tlak, například i jen několik desetin Pa.

Zvláštní termodynamickou funkci, která se hodí pro popis stavu soustavy určeného teplotou a tlakem (a dalšími případnými proměnnými např. pro složení plynu) a pro studium podmínek rovnováhy takových soustav, sestavil J. W. Gibbs :

### **Gibbsova energie G**

(*volná entalpie, Gibbsova volná energie*)

Je definována :

$$G = H - T \cdot S$$

Nebo po dosazení za entalpii získáme výraz :

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S$$

První a třetí člen dávají ale dohromady volnou energii, platí tedy také definice :

$$G = F + p \cdot V$$

Pro výpočet **diferenciálu** Gibbsovy energie si tedy můžeme vybrat ze tří platných definic - při použití poslední rovnice s výhodou využijeme známý vztah pro  $dF$  :

$$dG = dF + d(pV) = dQ - p \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT + p \cdot dV + V \cdot dp$$

Dva členy (vyjadřující práci soustavy) se odečtou, dostaneme tedy :

$$dG = dQ - T \cdot dS - S \cdot dT + V \cdot dp$$

**přírůstek Gibbsovy energie** (obecně)

Při **vratném ději** ovšem podle definice entropie platí :

$$dQ = T \cdot dS$$

A rovnice se výrazně zjednoduší :

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

přírůstek Gibbsovy energie (při vratné změně)

Získali jsme tak vyjádření přírůstku (diferenciálu) Gibbsovy energie - jako diferenciálu termodynamické funkce proměnných tlaku a teploty :

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

Matematické vyjádření diferenciálu této funkce je ovšem obecně :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \cdot dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \cdot dT$$

Porovnáním obou diferenciálů dostaneme opět důležité teoretické vztahy pro stavové veličiny ::

$$V = - \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

A ze záměnnosti smíšených parciálních derivací vyjde další Maxwellův vztah :

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

Maxwellův vztah

Jestliže dosadíme výše získaný vztah pro entropii do základního definičního vztahu Gibbsovy energie, vznikne další známá diferenciální rovnice, která se používá **k výpočtu** tohoto termodynamického potenciálu (je to jednoduchá diferenciální rovnice pro  $G$ , musíme samozřejmě znát entalpii) :

$$G = H + T \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

(druhá) Gibbsova-Helmholtzova rovnice

Speciálně pro izotermický děj, tedy pro  $dT = 0$  bude pro přírůstek Gibbsovy energie platit :

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT = V \cdot dp$$

Při izotermickém ději se tedy na Gibbsovu energii přeměňuje tzv. technická práce soustavy (pojem používaný v termomechanice pro práci speciálních strojů, např. kompresorů).

Pozn. : Nejnázornější význam Gibbsovy energie se ukazuje při izotermicko-izobarických procesech (konstantní  $T$  i  $p$  , viz další odstavec) , ale v **obecných termodynamických soustavách**, ve kterých kromě mechanických sil existují také různé „**nemechanické interakce**“ soustavy s okolím - jako síly elektrostatické, magnetické, chemické, jaderné,...Pak výraz pro práci takové soustavy musí kromě mechanické práce  $p \cdot dV$  obsahovat další členy vyjadřující působení těchto sil :

$$dA = p \cdot dV + \sum dA'_k$$

A zákon zachování energie (1.větu) je nutno používat v obecném tvaru :

$$dU = dQ - dA$$

Pak můžeme dobře využít druhý tvar definice Gibbsovy energie, který explicitně obsahuje vnitřní energii :

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S$$

Vyjádríme jeho přírůstek :

$$dG = dU + d(p \cdot V) - d(T \cdot S)$$

A dosadíme obecný tvar 1 věty :

$$dG = dQ - dA + dp \cdot V + p \cdot dV - dT \cdot S - T \cdot dS$$

Pak při konstantní teplotě i tlaku a za předpokladu rovnovážných (vratných) procesů bude mít obecný přírůstek Gibbsovy energie tvar :

$$dG = - dA + p \cdot dV = - \sum dA'_k$$

**Gibbsova energie se tedy spotřebovává na práci termodynamické soustavy proti všem existujícím „nemechanickým silám“** (tato energie se kompenzuje teplem, takže teplota a tlak zůstávají konstantní).

V případě, že silové interakce (soustavy a okolí) jsou pouze mechanické (tlakové, jak se obvykle předpokládá v základních učebnicích) je ovšem změna Gibbsovy energie nulová a konstantní hodnota tohoto termodynamického potenciálu je tedy hlavní matematickou podmínkou velkého počtu termodynamických procesů v uzavřených soustavách za konstantní teploty a tlaku – například fázové přeměny látek (viz také další odstavec)

Nakonec můžeme tomto **uzavřeném systému** určit nejobecnější podmínky rovnovážných stavů **při konstantní teplotě i tlaku** :

Použijeme základní vztah pro přírůstek Gibbsovy energie :

$$dG = dQ - T \cdot dS - S \cdot dT + V \cdot dp$$

A uvážíme, že termodynamický systém ponechaný za těchto podmínek zřejmě spěje k termodynamické rovnováze (podle 1. postulátu termodynamiky) - musíme tedy zahrnout nejen vrátne procesy (které jsou spojeny s rovnováhou), ale zejména procesy nevrátne :

Při **vrátných procesech** jsme již výše uvážili, že platí  $dQ = T \cdot dS$  a že přírůstek Gibbsovy energie má potom jednodušší tvar :

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

Za současné platnosti konstantní teploty  $dT = 0$  a konstantního tlaku  $dp = 0$  bude tedy v rovnováze tento potenciál konstantní, neboť bude :

$$dG = 0$$

Při **procesech nevrátných** (které vedou soustavu k rovnováze) pak použijeme nerovnici :

$$T \cdot dS > dQ$$

Po dosazení do obecného vztahu dostaneme stejně jako pro volnou energii :

$$dG = dQ - T \cdot dS < 0$$

To znamená, že rovnovážný **stav uzavřené soustavy za konstantní teploty a tlaku** je charakterizován **minimem Gibbsovy energie** a před jejím dosažením tedy musí pro každou změnu nezávisle proměnných platit :

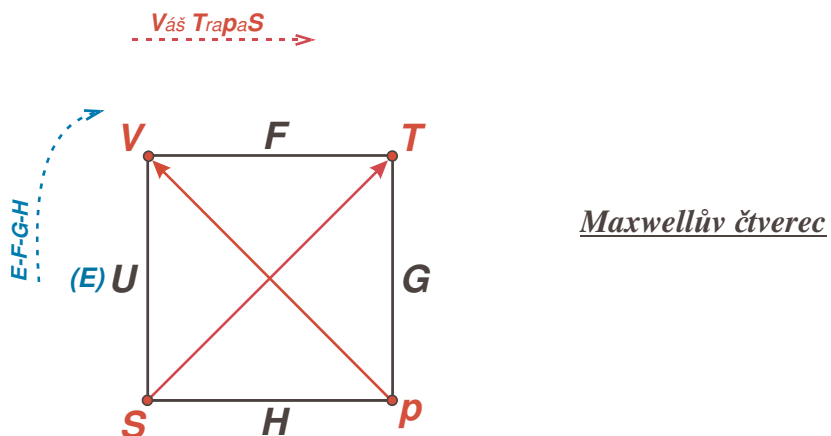
$$dG \leq 0$$

Závěrem tedy shrňme :

**Stav termodynamické rovnováhy jako význačný stav termodynamických soustav lze dobře charakterizovat také význačnými, extrémními hodnotami různých termodynamických potenciálů, v závislosti na podmínkách probíhajících procesů.**

Obecně se pak termodynamické potenciály díky svým vynikajícím vlastnostem (jsou jednoznačnými funkcemi stavu, znalost kteréhokoliv z nich umožňuje vyjádřit ostatní termodynamické veličiny pomocí parciálních derivací, jsou „aditivní“ (potenciály všech podsystémů se sčítají do výsledného potenciálu celého systému) a lze je stanovit statistickými metodami) staly účinným nástrojem při studiu termodynamických soustav ve **všech oblastech** fyziky.

Pozn. : Pro zapamatování proměnných a vyjádření diferenciálů těchto termodynamických potenciálů používají fyzikové jako mnemotechnickou pomůcku tzv. „Maxwellův čtverec“ :



$$\begin{aligned}
 U &= U(S, V) \\
 F &= F(V, T) \\
 G &= G(T, p) \\
 H &= H(p, S)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 dU &= T \cdot dS - p \cdot dV \\
 dF &= -p \cdot dV - S \cdot dT \\
 dG &= -S \cdot dT + V \cdot dp \\
 dH &= V \cdot dp + T \cdot dS
 \end{aligned}$$