1. Závislost termodynamických potenciálů na látkovém množství

Napřed definujeme pojem *extenzivní* a *intenzivní veličina.* Danou veličinu nazýváme intenzivní, pokud nezávisí na počtu částic (popř. hmotě) podsystému, ale pouze na jeho termodynamickém stavu. Například T a p.

Extenzivní (aditivní) veličiny jsou potom ty, které jsou přímo úměrné počtu částic, např. U, N.

Nadefinujme si veličiny vztažené na počet částic N nebo látkové množství n:

$$v = \frac{V}{n} \qquad \tilde{v} = \frac{V}{N}$$
$$u = \frac{U}{n} \qquad \tilde{u} = \frac{U}{N}$$
$$s = \frac{S}{n} \qquad \tilde{s} = \frac{S}{N}$$

Veličiny $u, v, s, \tilde{v}, \tilde{u}, \tilde{s}$ jsou tedy intenzivní . Předpokládejme, že máme homogenní systém ve stavu termodynamické rovnováhy, potom je vnitřní energie extenzivní (1. řádu) vzhledem k počtu částic / látkovému množství a tedy platí, že

$$U(S, V, N) = N \,.\, U(\tilde{s}, \tilde{v}, 1) = N\tilde{u} \equiv N\tilde{\varepsilon}(\tilde{s}, \tilde{v})$$
$$U(S, V, n) = n \,.\, U(s, v, 1) = nu \equiv n\varepsilon(s, v),$$

kde v je molární objem a $\tilde{v}$ objem na jednu částici. Z tohoto faktu ale vyplývá, že U je homogenní funkce prvního řádu, neboť

$$U(S, V, n) = U(ns, nv, n) = n\varepsilon(s, v) = nU(S_{1\mathrm{mol}}, V_{1\mathrm{mol}}, 1)$$

Použijeme-li poznatky o homogenních funkcích (viz Matematický aparát), zjistíme, že

$$kf(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i \Rightarrow$$

$$\Rightarrow U(S, V, n) = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial U}{\partial x_i} x_i = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} S \; + \; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} V \; + \; \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} n$$

respektive

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

Takto jsme tedy vyjádřili vnitřní energii jako vlastní přírůstky v jednotlivých proměnných. Je-li n (případně N) konstantní, je i poslední člen nějaká konstanta. Srovnejme vyjádření

$$dU = d\left(\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} S \; + \; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} V \; + \; \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} n\right) =$$
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS \; + \; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV \; + \; \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$$

s již dříve odvozeným vyjádřením

$$dU = TdS - pdV$$

Na první pohled vidíme, že v druhém výrazu něco chybí:

$$dU = TdS - pdV + ? = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS \; + \; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV \; + \; \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$$

Je třeba tedy doplnit vztahy

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} \qquad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$$

poslední výraz pak přijde na místo otazníku:

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

Tím získáváme předpis pro U

$$U(S,V,n) = T(S,V,n)S - p(S,V,n)V + \mu(S,V,n)n.$$

To nám samozřejmě opraví další potenciály:

Volná energie

$$F = U - TS = -pV + \mu n$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} dT \; + \; \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} dV \; + \; \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} dn$$

Entalpie

$$H = U + pV = TS + \mu n \qquad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p}$$

Gibbsův potenciál

$$G = U - TS + pV = \mu n$$

Což je velmi zajímavý výsledek. μ má tedy význam Gibbsova potenciálu jednoho molu, nazývá se *chemický potenciál*, a již z názvu je patrné, že nabývá na důležitosti v takových soustavách, kde se mění počty částic – zejména chemické reakce.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \frac{G}{n}$$

tj. chemický potenciál je změna vnitřní energie při změně počtu látkového množství (počtu částic). Poslední rovnost platí jen pro jednokomponentové systémy.

Přírůstek G je pak

$$dG = d(\mu n) = \mu dn + n d\mu$$

1.1. **Gibbs–Duhemův vztah.** Všimněme si, že ve výrazu pro dG nefiguruje ani objem ani tlak, a má-li zároveň být

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn,$$

plyne z toho, že přírůstek μ není nezávislý. Platí

$$SdT + nd\mu - Vdp = 0.$$

To je tzv. *Gibbs–Duhemův vztah*, který je poměrně důležitý.

Naposledy zkoumaný potenciál vyjadřuje Legendreovu transformaci

$$U(S,V,n) \to G(T,p,n),$$

při které jsme dvě extenzivní proměnné (S,V) nahradili dvěma intenzivními (T,p) a ponechali pouze jednu extenzivní veličinu n. Naskýtá se otázka, co se stane, pokusíme-li se nahradit všechny extenzivní veličiny intenzivními. Zkusme to:

$$X = \underbrace{U - TS + pV - \mu n}_{\text{Legendre}} = (TS - pV + \mu n) - TS + pV - \mu n = 0.$$

Zjevně to nejde. Je nutné každý systém popsat alespoň jednou extenzivní veličinou.

1.2. **Velký (grandkanonický) potenciál.** Můžeme zkusit jiné, mravnější transformace, například lze odstranit závislost na látkovém množství:

$$\Omega = F - \mu n = U - TS - \mu n = -pV = F - G$$
$$d\Omega = -SdT - pdV - nd\mu$$

To je tzv. *velký potenciál*. Platí

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \qquad p = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \qquad n = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

Poslední vztah mluví o nějakém středním počtu částic pro dané T a V, což souvisí s grandkanonickým (velkým kanonickým) souborem, a proto se také potenciál Ω nazývá *velký*.

Připomeňme si vztah pro statistickou entropii grandkanonického souboru:

$$S = k_B \ln Z_G + k_B\beta U + k_B\alpha N$$

Jaký význam má tedy α?

Vyjádřeme z $I.PT$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

a porovnejme za předpokladu konstantního V s diferenciálem předchozího vzorce

$$dS = k_B\frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial\beta}d\beta + k_B\frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial\alpha}d\alpha + k_B d\beta U + k_B\beta dU + k_B d\alpha N + k_B\alpha dN$$

kam dosadíme z již známých vztahů

$$\frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial\beta} = -U, \quad \frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial\alpha} = -N, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$
$$dS = \frac{1}{T}dU + k_B\alpha dN$$

Odsud je patrné, že (již bez indexu) $\mu = -kT\alpha$ a tedy

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

Tedy multiplikátor α souvisí podobně jako β s teplotou, navíc ale i s chemickým potenciálem. Kromě toho zde máme další možnost, jak přibližně počítat grandpartiční funkci:[1]

$$\Omega = U - TS - \mu n = -kT\ln Z_G \quad \Rightarrow \quad Z_G = \exp\left(-\frac{\Omega}{kT}\right) = \exp\left(\frac{G-F}{kT}\right) = \exp(-\beta(F-G))$$

Zcela analogicky z entropie pak pro kanonickou partiční funkci platí

$$Z_C = \exp(-\beta(TS - U)) = \exp(-\beta F)$$
$$F = -kT\ln Z_C$$

Pomocí této rovnosti můžeme ze znalosti kanonické partiční funkce odvodit celou termodynamiku systému (z volné energie dostaneme další potenciály a z těch pak všechny veličiny).

[1] Partiční funkci nemá smysl podobnými triky dohledávat, jestliže jsme ji nedovedli v první řadě poctivě sečíst. Většinou dostaneme výraz, který má stejné vlastnosti v termodynamické limitě, ale partiční funkci pouze aproximuje – narazíme totiž na rozdíly mezi různými statistickými popisy stejné soustavy.