1. Ustálení dynamické rovnováhy

Ve stavu rovnováhy nabývají termodynamické potenciály extremálních hodnot. Proberme si je.

Z předchozí kapitolky je zřejmé, že

$$TdS \geq dU + \eth W$$

pro uzavřený systém. Entropie izolovaných systémů při nestatických procesech vzrůstá. Po ukončení takového procesu a nastolení rovnováhy má tedy entropie maximální hodnotu (označme ji S_{max}) . To, že entropie má ve stavu rovnováhy extrém a zároveň maximum, pak vyjadřují diferenciální podmínky

$$dS = 0, \qquad d^2S < 0$$

Podotkněme, že toto je vázaný extrém za dodatečných podmínek $U = konst, V = konst$ (příp. jiné stavové proměnné jsou konstantní) — rovnovážný stav. Také připomeňme, že tento zápis není matematicky zcela korektní, neboť d^2S je bilineární forma a nemůžeme ji srovnávat s reálným číslem. Bylo by třeba říci, že je negativně definitní. Chápejme zde ale diferenciály jako přírůstky a ono nám to nějak vyjde, konečně, jsme přeci fyzici, ne :-) ?

Mění-li se v průběhu reakcí množství částic, je nutné do podmínek zahrnout vhodným způsobem zákon zachování hmoty. Systém je izolovaný, probíhají-li v něm ale chemické reakce, mění se počet částic jednotlivých složek podle vzorce

$$\nu_1 X_1 + \cdots + \nu_k X_k \rightleftharpoons \nu_{k+1} X_{k+1} + \cdots + \nu_\ell X_\ell$$

kde ν jsou stechiometrické koeficienty a X chemické vzorce jednotlivých látek. Vzhledem k tomu, že za každou elementární reakci vzroste množství produktů, ale klesne zastoupení reaktantů, má smysl všechny členy „převést na stejnou stranu rovnice“ a pro tento účel předefinovat stechiometrické koeficienty

$$\nu'_j = -\nu_j \text{ pro } 1 \leq j \leq k, \quad \nu'_j = \nu_j \text{ pro } j > k$$

Je pak možné zavést jednotně veličinu dM, tzv. *extenzi reakce* takto:

$$dM = \frac{dn_j}{\nu'_j}, \quad \forall j \in \hat{\ell}$$

Rozepišme si výše uvedenou nerovnost:

$$TdS \geq dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i$$

Z první nerovnosti plyne, že při konstantním U a V se entropie mění podle zákona

$$TdS \geq -\sum_i \mu_i dn_i = -dG \qquad (\text{pro } U, V = konst.)$$

a stejně tak z nerovnosti $TdS > 0$ (přechod *do* rovnovážného stavu) nutně musí

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0$$

Diferenciály dn_i jsou spolu svázány zákonem zachování hmoty $dM\nu'_i = dn_i$, a proto

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i dM\nu'_i = dM \sum_i \nu'_i \mu_i \leq 0$$

takže podmínka rovnováhy bude (G je ve stacionárním bodu)

$$A = \sum_i \nu_i' \mu_i = 0$$

Veličina A se nazývá *afinita reakce* a platí, že $\Delta G = A\Delta M$, tedy že A je Gibbsova energie uvolněná při jedné elementární přeměně ($\Delta M = 1$).

Máme-li jiné proměnné konstantní (jiné okrajové podmínky), je užitečné pro hledání extrémů využít dalších potenciálů.

Entalpie: k rovnici $TdS \geq dU + pdV$ přičtěme Vdp a máme

$$TdS + Vdp \geq dH \qquad S, p = konst \qquad \Rightarrow \quad dH \leq 0$$

takže při přechodu do rovnováhy H klesá a v rovnováze platí

$$dH = 0 \qquad d^2H > 0$$

Vnitřní energie:

$$dU \leq TdS - pdV \qquad S, V = konst \qquad \Rightarrow \quad dU \leq 0$$
$$dU = 0 \qquad d^2U > 0$$

Gibbsův potenciál:

$$dG \leq -SdT + Vdp \qquad T, p = konst \qquad \Rightarrow \quad dG \leq 0$$
$$dG = 0 \qquad d^2G > 0$$

Volná energie:

$$dF \leq -SdT - pdV \qquad T, V = konst \qquad \Rightarrow \quad dF \leq 0$$
$$dF = 0 \qquad d^2F > 0$$

Entropie má ve stavu rovnováhy maximum, ostatní potenciály minima. Mění-li se navíc počty částic potom je nutné při hledání minima uvažovat zákon příslušná reakce.

Příklad. Mějme dvoudílný systém s pohyblivou přepážkou (pro naši potřebu nehmotnou a nepropustnou). Každý z oddílů má stejnou teplotu T (tj. $dT = 0$) a objemy a tlaky V_1, V_2, p_1, p_2 a zároveň $V = V_1 + V_2 = konst$. V rovnováze platí, že $dF = 0$. Potom můžeme psát

$$F = F_1(V_1, T) + F_2(V_2, T) = F_1(V_1, T) + F_2(V - V_1, T)$$
$$dF = \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_{V,T} + \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_{V,T} \left(\frac{\partial V_2}{\partial V_1}\right) = 0$$
$$p_1 + p_2 \frac{\partial (V - V_1)}{\partial V_1} = 0$$
$$p_1 - p_2 = 0 \qquad \Rightarrow \qquad p_1 = p_2$$

Tento výsledek je samozřejmě triviální, ovšem ve složitějších případech by se dalo postupovat stejně. Rovnováha je dána tím, že systém vyčerpá všechny zdroje k změnám vlastních stavů — proto je volná energie minimální!

Velký potenciál:

$$d\Omega \leq -SdT - pdV - \sum_i n_i d\mu_i \qquad T, V, \mu_i = konst \qquad \Rightarrow$$
$$d\Omega = 0 \qquad d^2\Omega > 0$$