

Termodynamické potenciály

Název termodynamické potenciály je analogií k potenciálům (přesněji potenciálním energiím) silových polí, neboť lze s jejich pomocí vyjádřit podmínky stability (termodynamické) rovnováhy a trendy změny ve speciálních případech, kdy vybrané vnější nebo vnitřní parametry termodynamického systému lze udržovat konstantní. Termodynamické potenciály mají jednotku energie.

S jedním z termodynamických potenciálů jsme se již setkali. Je jím **vnitřní energie** U . V případě adiabatického děje se práce koná na úkor vnitřní energie systému. Uvědomíme-li si, že teplo dQ lze pro vratné děje zapsat pomocí entropie jako TdS , kde T je teplota, tak její diferenciál dU můžeme vyjádřit následovně

$$dU = TdS - pdV . \quad (1)$$

Ve výrazu (1) jsou entropie S a objem V tzv. přirozené proměnné vnitřní energie. Termodynamický potenciál a jeho přirozené proměnné dávají úplnou informaci o termodynamickém systému.

Dalším termodynamickým potenciálem je **entalpie** H , která má přirozené proměnné entropii S a tlak p . Je definována jako

$$H = U + pV . \quad (2)$$

Entalpie je rovna teplu dodanému systému při izobarickém ději, $(dQ)_p = dH$. Proto lze entalpii vyjádřit pomocí látkového množství n a molární tepelné kapacity při konstantním tlaku C_{mp} $dH = nC_{mp}dT$. Diferencováním vztahu (2) a úpravami získáme diferenciál entalpie v jejích přirozených proměnných.

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + Vdp \\ dH &= dQ + Vdp \\ dH &= TdS + Vdp . \end{aligned} \quad (3)$$

Výpočet entalpie se provádí při procesech, kdy se nemění tlak. Jedná se jednak o všechny chemické reakce v otevřených nádobách, ale s výpočtem entalpie se lze také setkat v případě nauk o kotlích a spalovacích motorech.

Termodynamický potenciál **volná energie** F (nebo také Helmholtzova energie či Helmholtzova funkce) má přirozené proměnné teplotu T a objem V a je definována vztahem

$$F = U - TS . \quad (4)$$

Volná energie souvisí s prací při izotermickém ději a to tak, že práce, kterou systém při vratné izotermické změně vykoná, je rovna úbytku volné energie systému, $dA = -(dF)_T$. Diferenciál volné energie v jejích přirozených proměnných T a V dostaneme diferencováním vztahu (4) a následnými úpravami.

$$\begin{aligned}
dF &= dU - TdS - SdT \\
dF &= dQ - dA - TdS - SdT \\
dF &= -dA - SdT \\
dF &= -SdT - pdV .
\end{aligned}
\tag{5}$$

Posledním termodynamickým potenciálem je **volná entalpie** G , jinak také nazývaná Gibbsova energie, Gibbsova funkce nebo Gibbsův termodynamický potenciál. Jejími přirozenými proměnnými jsou tlak p a teplota T . Volná entalpie je definována vztahem

$$G = H - TS . \tag{6}$$

Diferenciál volné entalpie získáme obdobně, jako jsme získali diferenciály předchozích termodynamických potenciálů. Budeme diferencovat vztah (6) a následně provedeme ještě další úpravy.

$$\begin{aligned}
G &= dH - TdS - SdT \\
dG &= TdS + Vdp - TdS - SdT \\
dG &= Vdp - SdT .
\end{aligned}
\tag{7}$$

Ze vztahu (7) je vidět, že při vratných změnách při konstantním tlaku a konstantní teplotě se volná entalpie nemění, $(dG)_{p,T} = 0$. Změny skupenství látek probíhají při konstantní teplotě a tlaku. Jsou tedy charakterizovány tím, že při nich zůstává volná entalpie konstantní.