

Hovoríme, že sústava látok je v termodynamickej rovnováhe, keď sa v nej nemenia ani množstvá, ani vlastnosti jednotlivých fáz. Každá mysliteľná (virtuálna) zmena v sústave, ktorá je v rovnováhe, je však zmenou reverzibilnou. Keď takáto zmena je uskutočnená za tepelnej izolácie, entropia sa pri nej nemení. Podmienkou rovnováhy je teda, aby sa pri každej virtuálnej a za tepelnej izolácie vykonanej zmene stavu sústavy zmena jej entropie rovnala nule,

$$(\delta S)_{dQ=0} = 0 \quad (2)$$

Ak sústava od svojho okolia tepelne izolovaná nie je v rovnováhe, napríklad v rôznych jej miestach je nerovnaká teplota alebo tlak, ktoré sa samovoľne vyrovnávajú, v sústave samovoľne prebiehajú nevratné deje, ktorými sa sústava dostáva bližšie k rovnováhe. To sa deje tak dlho, až entropia nadobudne svoju za daných podmienok najväčšiu hodnotu; potom ďalšie nevratné deje už nie sú možné a sústava je v rovnováhe. Rovnováha tepelne izolovanej sústavy sa teda vyznačuje tým, že jej entropia má pri daných podmienkach maximálnu hodnotu.

Príklad 1. Odvodíme vzorce pre entropiu 1 grammolekuly ideálneho plynu. Zväčšenie entropie S pri nekonečne malej zmene stavu grammolekuly ideálneho plynu je:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dA' + dU}{T} = \frac{p dV + C_v dT}{T} = R \frac{dV}{V} + C_v \frac{dT}{T}$$

Preto

$$S = R \ln V + C_v \ln T + \text{const}$$

Ako príklad nevratného deja majme na mysli *Gay-Lussacov pokus*, pomocou ktorého sa študuje závislosť vnútornej energie plynu od jeho objemu (čl. 12.7). Pri tomto pokuse sa objem plynu zväčšuje nevratne na dvojnásobok a teplota ostáva prakticky nezmenená. Podľa práve odvodeného vzorca súčasná zmena entropie 1 grammolekuly plynu je skutočne

$$S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} = 0 + R \ln 2 > 0$$

12.16. Voľná a potenciálna termodynamická energia. Za rovnováhy v sústave látok sú len od stavu sústavy závislé tieto veličiny: tlak p , objem V , abs. teplota T , a ako už vieme, aj vnútorná energia sústavy U a jej entropia S . Každá z týchto veličín utvorená funkcia (pravda, tak, aby sčítance mali rovnaké fyzikálne rozmery) je nepochybne závislá tiež len od stavu sústavy a nie aj od spôsobu, ako sa sústava dostala do svojho daného stavu. S jednou takto odvodenou funkciou stavu sústavy látok sme sa už oboznámili v čl. 12.6.

Bola to entalpia, definovaná vzorcom (12.6.3), $H = U + pV$. Ďalšími takými to v termodynamike používanými funkciami sú *voľná energia* F a *potenciálna energia termodynamická* G , ktoré sú definované vzorcami:

$$F = U - TS \quad (1)$$

$$G = U - TS + pV = H - TS \quad (2)$$

Z definície voľnej energie v prípade vratných zmien stavu sústavy (lebo len v takomto prípade je $T dS = dQ$) pre jej zmenu vyplýva vyjadrenie

$$dF = dU - T dS - S dT = dQ + dA - dQ - S dT = dA - S dT$$

Pri izotermickom vratnom deji ($dT = 0$) je teda

$$-(dF)_T = dA' \quad (3)$$

lebo $-dA = dA'$. Podľa tohto výsledku *práca vykonaná sústavou látok pri izotermickej vratnej zmene jej stavu sa rovná úbytku jej voľnej energie*. Keď sústava môže konať len prácu objemovú, takže potom je vždy $dA' = p dV$, je :

$$(dF)_{V,T} = 0 \quad (4)$$

Pri vratných zmenách stavu sústavy látok diferenciál potenciálnej termodynamickéj energie je :

$$\begin{aligned} dG &= dU - T dS - S dT + p dV + V dp = \\ &= dQ - dA' - dQ - S dT + p dV + V dp = \\ &= -dA' - S dT + p dV + V dp \end{aligned}$$

Pri izotermickom vratnom deji, ktorý sa okrem toho odohráva za konštantného tlaku, je teda

$$-(dG)_{p,T} = dA' - p dV \quad (5)$$

Slovami: *Pri izotermickom a súčasne izobarickom vratnom deji sústavou vykonaná práca, zmenšená o prípadnú objemovú prácu, rovná sa úbytku jej potenciálnej termodynamickéj energie*. Keď je však sústava taká, že môže vykonať len objemovú prácu, potom

$$(dG)_{p,T} = 0 \quad (6)$$

Príkladom takýchto zmien, ktoré môžu prebiehať aj za konštantného tlaku a teploty, sú zmeny skupenstiev. To znamená, že pri reverzibilnej zmene skupenstva látok termodynamická potenciálna energia sústavy ako celku ostáva

nezmenená. Inými slovami: Za rovnováhy medzi dvoma skupenstvami tej istej látky jej rovnaké množstvá v oboch skupenstvách sa vyznačujú rovnakým množstvom termodynamической energie potenciálnej. Zovšeobecnenie tohto výsledku poznáme v čl. 12.19.

V čl. 12.15 sme už vyjadrili podmienku rovnováhy v sústave látok rovnicou (2),

$$(\delta S)_{a0=0} = 0 \quad (7)$$

Pretože za rovnováhy je každá veľmi malá zmena stavu sústavy zmenou reverzibilnou, rovnice (4) a (6) umožňujú vyjadriť podmienku termodynamической rovnováhy v sústave látok aj v tvaroch

$$(\delta F)_{V,T} = 0 \quad (8)$$

a

$$(\delta G)_{p,T} = 0 \quad (9)$$

pričom tieto rovnice práve tak ako rovnice (4) a (6) platia za predpokladu, že sústava látok je schopná konať prácu len ako prácu objemovú, lebo pri odvodzovaní rovníc (4) a (6) sa to predpokladalo.

Rovnice (8) a (9) hovoria: Za rovnováhy pri každej v sústave možnej (virtuálnej) a veľmi malej zmene jej stavu, ak bola uskutočnená za konštantného objemu a teploty, voľná energia sústavy ostáva nezmenená, a ak bola uskutočnená za konštantného tlaku a teploty, potenciálna energia termodynamická ostáva konštantná.

Príklad 1. Odvodíme vzorce pre termodynamickú potenciálnu energiu 1 grammolekuly ideálneho plynu. Zväčšenie termodynamической energie potenciálnej je:

$$dG = dU + p dV + V dp - S dT - T dS = V dp - S dT$$

takže

$$\begin{aligned} G &= \int_{T_0}^T (dG)_p + \int_{p_0}^p (dG)_T = - \int_{T_0}^T S dT + \int_{p_0}^p V dp = - \int_{T_0}^T C_p \ln \frac{T}{T_0} dT + \\ &+ \int_{p_0}^p RT \frac{dp}{p} = C_p \ln T_0 (T - T_0) + C_p (T - T_0) - C_p (T \ln T - T_0 \ln T_0) + \\ &+ RT \ln \frac{p}{p_0} = C_p (T - T_0) + C_p T \ln \frac{T_0}{T} + RT \ln \frac{p}{p_0} = f(T) + \\ &+ RT \ln p = RT \ln kp \end{aligned}$$

kde k je hodnota závislá len od teploty.

Za konštantnej teploty je teda termodynamická potenciálna energia ideálneho plynu úmerná logaritmu jeho tlaku.