

PHYS-C0220 Termodynamiikka ja statistinen fysiikka

Kevät 2022

Emppu Salonen
Leevi Viitanen
Erika Forss

Viikko 2: Statistisen fysiikan perusteita
ma 17.1. ja ke 19.1.

Aiheita tällä viikolla (BB 14, 16)

1. Termodynaaminen entropia
2. Entropian tilastollinen tulkinta: Boltzmann
3. Gibbsin entropiayhtälö
4. Termodynaamiset potentiaalit
5. Helmholtzin ja Gibbsin funktiot

Osaamistavoitteet

1. Osaat esittää ja selittää Boltzmannin ja Gibbsin entropian tilastolliset määritelmät.
2. Osaat selittää termodynaamisen potentiaalin käsitteen entropian tilastollisesta määritelmästä lähtien sekä valita suljetulle systeemille sopivan termodynaamisen potentiaalin tyypillisissä olosuhteissa (NVT , NpT).

Termodynaaminen entropia

Termodynamiikan 2. pääsääntö

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Yhtäsuuruus on
voimassa vain
palautuville
prosesseille!

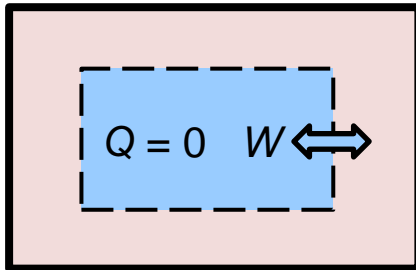
Yllä olevaa yhtälöä kutsutaan myös *Clausiuksen algoritmiksi*, koska se ei itsessään määrittele tilansuuretta entropia, vaan ainoastaan kertoo jotain entropian muutoksesta.

Tämä yhtälö johdettiin kurssilla PHYS-A0120 Termodynamiikka, mutta johto löytyy myös oppikirjan (BB) kappaleesta 13.7

Termisesti eristetty systeemi, $Q = 0$

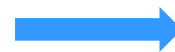


Eristetty. Ei vuorovaikuta ympäristön kanssa (ei energian eikä hiukkasten vaihtoa).



Suljettu. Vaihtaa energiaa ympäristön kanssa, mutta ei hiukkasia. Termisesti eristetty, $Q = 0$.

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$



$$dS \geq 0$$

Termisesti eristetyn systeemin entropia ei vähene. Palautumattomissa prosesseissa termisesti eristetyn systeemin entropia kasvaa.

Ensimmäinen pääsääntö

Työlle epäyhtälö

$$\dot{d}W \geq -pdV$$

Luennolla oli tämä epäyhtälö väärin päin, kun menin metsään merkkikonvention kanssa...

Vastaavasti lämmölle

$$TdS \geq \dot{d}Q$$

Palautuvan prosessin tapauksessa voimme siis kirjoittaa

$$dU = TdS - pdV$$

Tämä muoto siis siinä tapauksessa, että ainoa työn muoto systeemin ja ympäristön välillä on tilavuuden muutos paine-eron vuoksi, $dW = -pdV$.

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$



Aalto University
School of Science

Entropian tilastollinen tulkinta



Aalto University
School of Science

Boltzmannin yhtälö



Ensimmäisestä pääsäännöstä

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

Tilastollinen tarkastelu

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{k_B T}$$

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N)$$

Tilastollinen tarkastelu osoittaa, että eristetyn systeemin entropia on yksinkertaisesti mitta systeemin mahdollisten mikrotilojen lukumäärälle.

Graafinen esitys

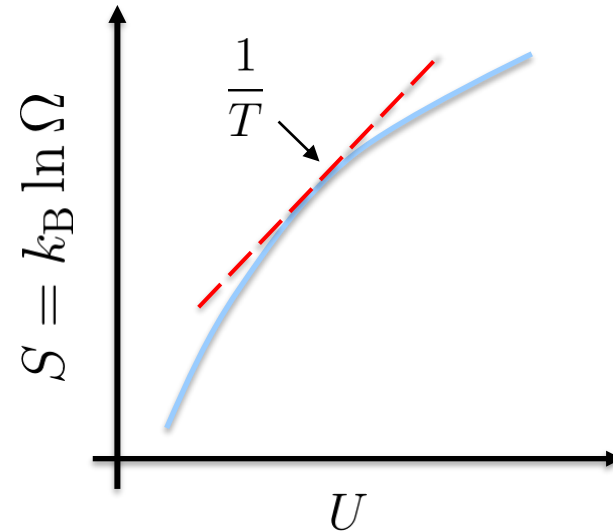
Entropian kulmakerroin

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$$

Entropian kaarevuus

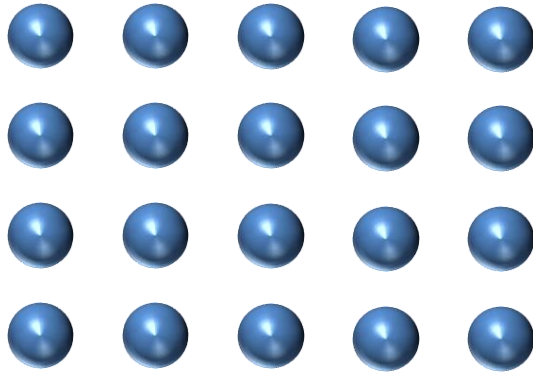
$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} \leq 0$$

C_V



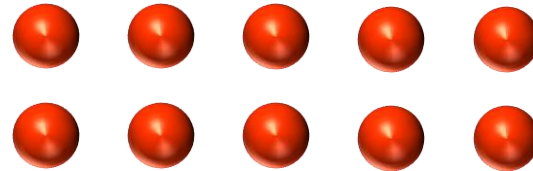
Mitä *nollakaarevuus* tarkoittaa?

Esimerkkisysteemi

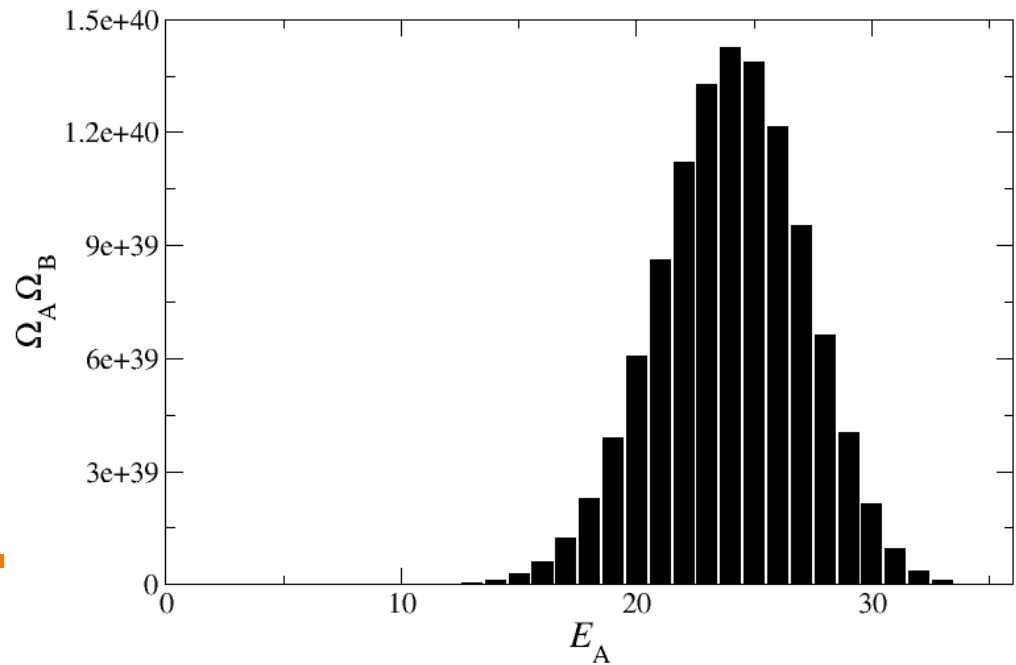


$$N_A = 120$$

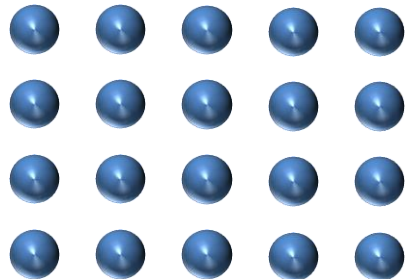
$$\tilde{E}_A + \tilde{E}_B = 36$$



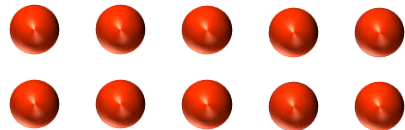
$$N_B = 60$$



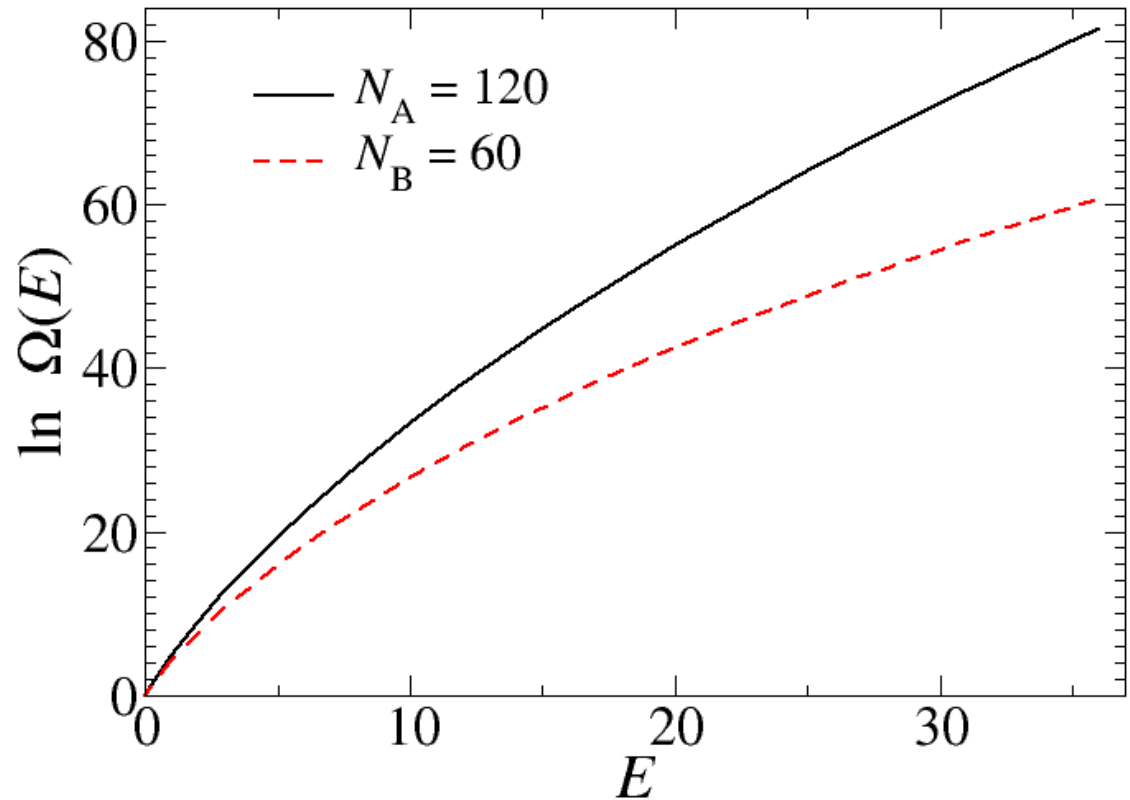
Esimerkkisysteemi



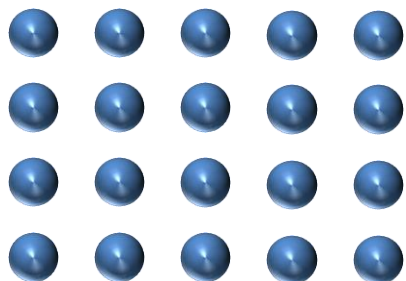
$$N_A = 120$$



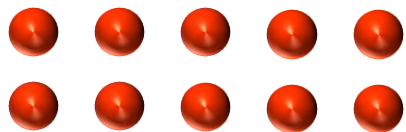
$$N_B = 60$$



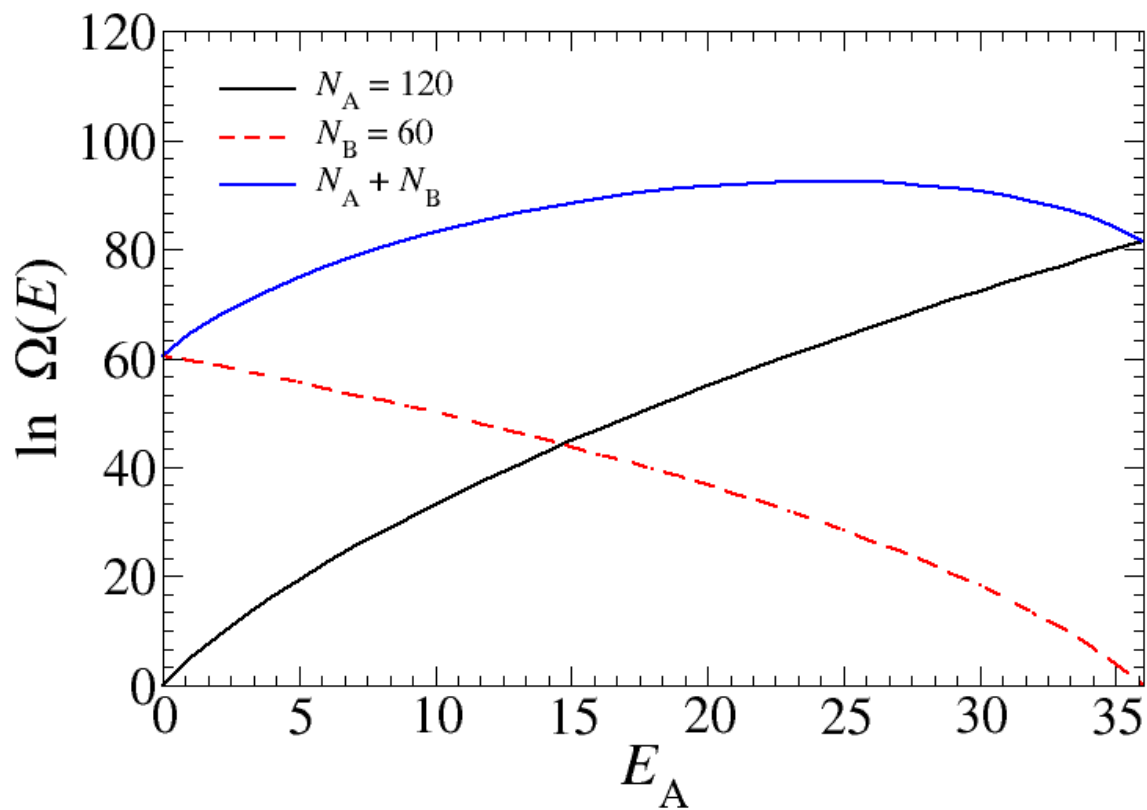
Mallisysteemit



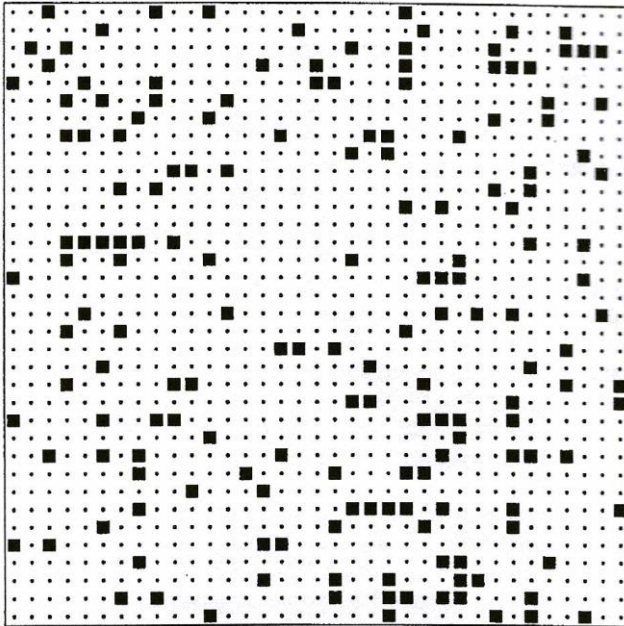
$$N_A = 120$$



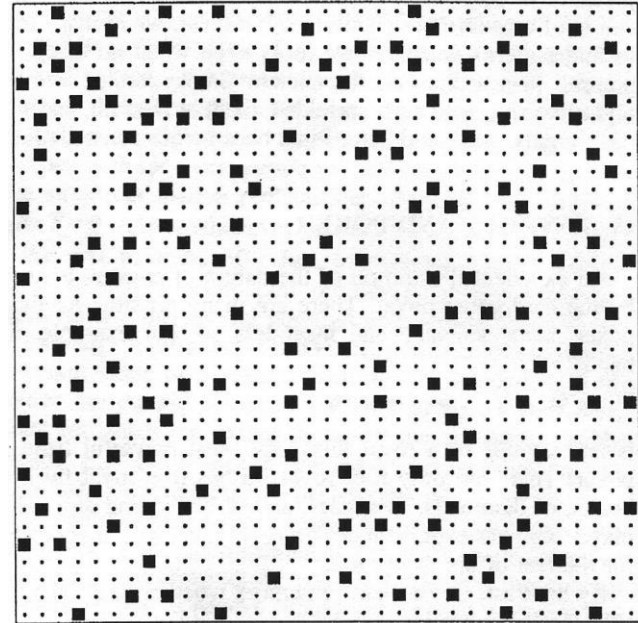
$$N_B = 60$$



Esimerkki: hilakaasu



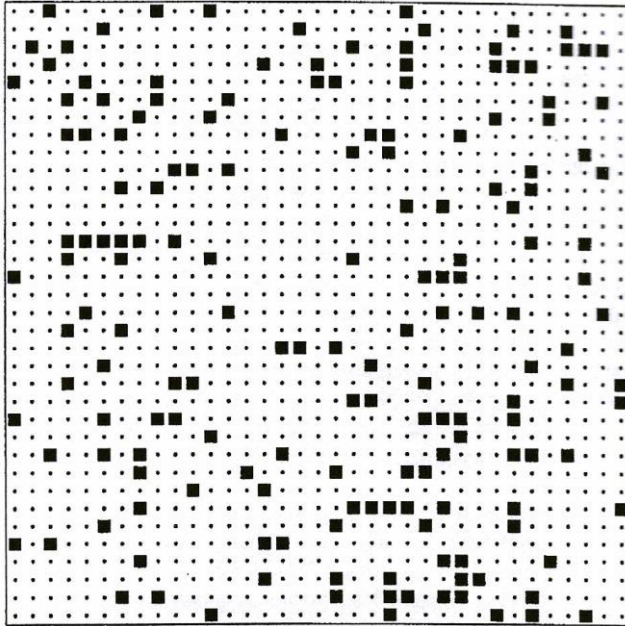
Mikrotila #1



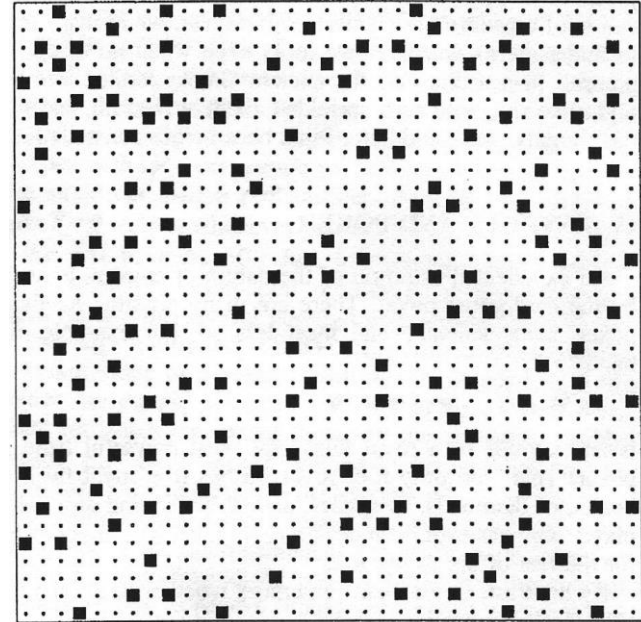
Mikrotila #2

Kumman mikrotilan olettaisit edustavan systeemiä, jonka entropia on suurempi?

Esimerkki: hilakaasu



Mikrotila #1



Mikrotila #2

Makrotilalla, jota vasemmanpuoleinen kuva edustaa on suurempi entropia. Sen tapauksessa hiukkasten paikkoja ei ole mitenkään rajoitettu. Oikeanpuoleisen systeemin tapauksessa yksikään hiukkanen ei saa olla toisen hiukkasen lähinaapuri vaaka- tai pystysuunnassa → rajoitettu määrä mikrotiloja ja pienempi entropia.

Order through entropy

Daan Frenkel

Understanding entropic contributions to common ordering transitions is essential for the design of self-assembling systems with addressable complexity.

Irreversible changes in physical systems — such as the breaking of a glass on hitting the floor or the formation of a crystal from its melt — only occur because of an increase in entropy (Box 1). Yet the formation of a crystal seems to be at odds with the widespread notion of entropy as a measure of disorder. If, under the same conditions, a crystal does indeed have lower entropy than the melt from which it forms, does this mean that crystallization cannot happen? The answer is, of course, that crystallization can occur because the system is in contact with the environment: on freezing, the heat released increases the

entropy of the surroundings by an amount that is larger than the entropy decrease incurred in the transition from liquid to crystal.

However, the situation becomes more interesting when considering systems that cannot release heat to ‘pay’ for a local decrease in entropy. Hard (colloidal) particles — that is, particles that cannot overlap with each other and for which the internal energy does not depend on particle arrangement — are an example. Can such athermal systems order spontaneously? This would only be possible if the entropy of the ordered phase were higher than

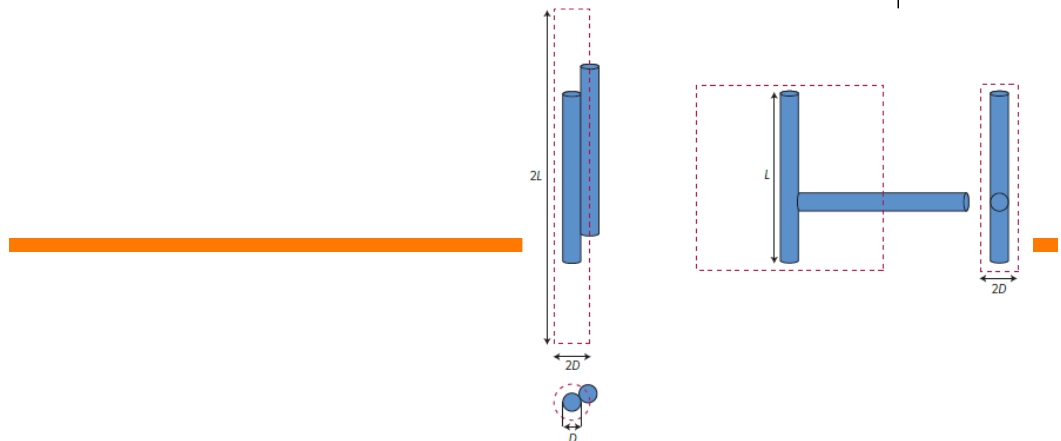
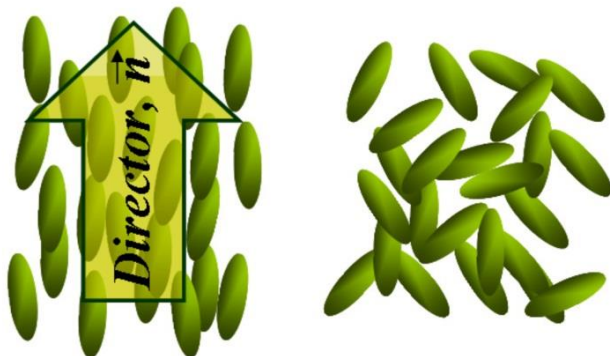
that of the disordered phase at the same density and temperature. Clearly, such an ordering transition would not be possible if entropy were a measure of visible disorder. However, over the past decades many examples have emerged where athermal systems do undergo transitions that increase both visible order and entropy.

Entropic ordering

To my knowledge, the earliest example of a system that has an ordered phase with higher entropy than that of the disordered phase at the same density is Lars Onsager’s model for a fluid of

NATURE MATERIALS | VOL 14 | JANUARY 2015 | www.nature.com/naturematerials

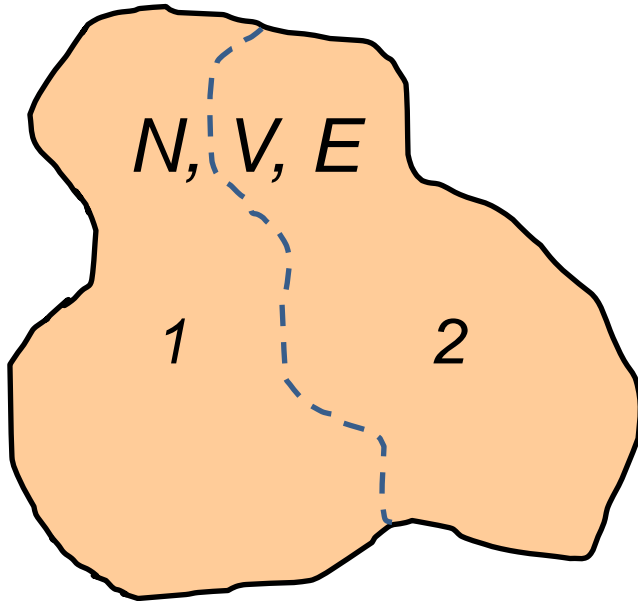
9



Gibbsin entropiayhtälö

Kertaus: eristetty systeemi

$$\Omega = \Omega_{\max} = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$



Eristetyn systeemin tasapainotila on se makrotila, jota vastaa (ylivoimaisesti) suurin määrä mikrotiloja.

Jokainen **eristetyin systeemin** mikrotila on yhtä todennäköinen.

Heikon kytkennän tapauksessa systeemin mahdollisten mikrotilojen määrä on suoraan sen osasysteemien mahdollisten mikrotilojen lukumäärien tulo.

Termisen tasapainon ehto (ei työtä, eikä aineen vaihtoa osasysteemien välillä): koko eristetyin systeemin mahdollisten mikrotilojen määrä maksimoituu, kun vasemmalla oleva yhtälö on voimassa → osasysteemit samassa lämpötilassa!

$$\frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

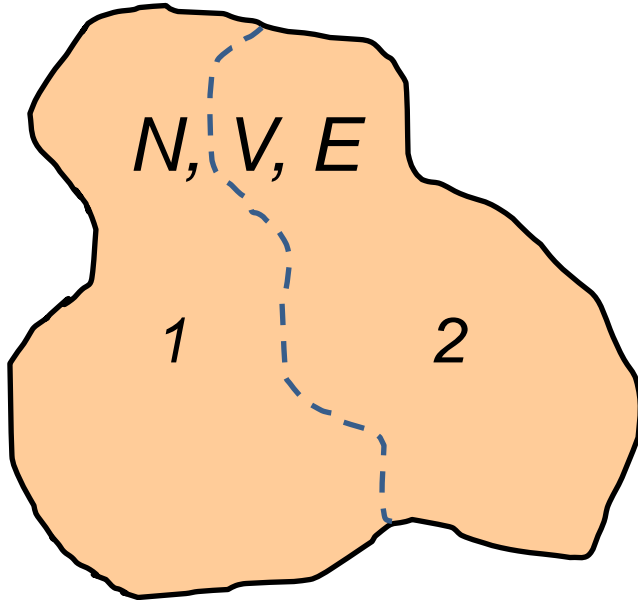
$$S = k_B \ln \Omega_1(E_1) + k_B \ln \Omega_2(E_2)$$

Entropian tilastollinen tulkinta: entropian arvon määrää systeemin mahdollisten mikrotilojen määrä.

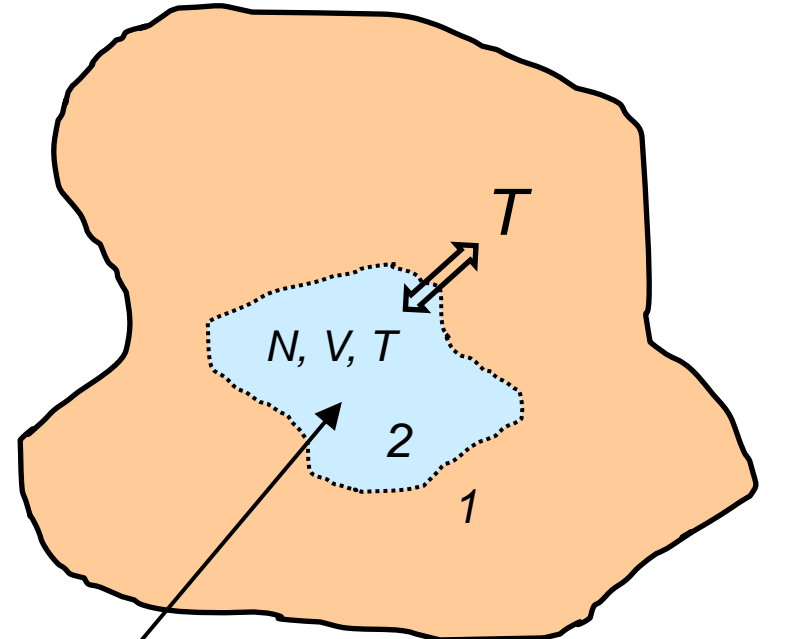
Tilastollinen määrä toteuttaa entropian ekstensiivisyyden ja additiivisuuden (koko systeemin entropia on sen osasysteemien entropian arvojen summa).

Eristetyn systeemin osasysteemi

$$\Omega = \Omega_{\max} = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$



$$S = k_B \ln \Omega$$



$$P(\varepsilon_i) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right)}$$

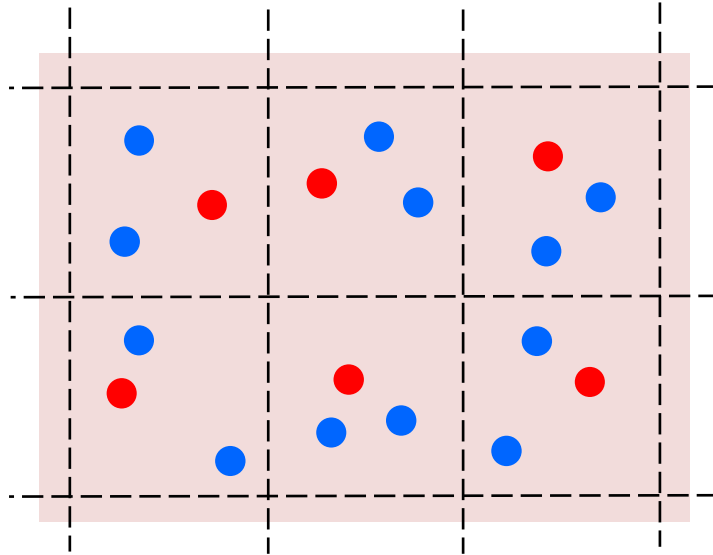
$$S_2 = ?$$

Eristetyn systeemin jonkin **osasysteemin jokainen mikrotila ei ole yleisesti yhtä todennäköinen**. Osasysteemin kunkin mikrotilan todennäköisyys on verrannollinen sitä vastaavaan Boltzmannin tekijään.

Onko mahdollista määrittää pienelle osasysteemille entropiafunktio, jota on helppo soveltaa ja joka ottaa huomioon eri mikrotilojen toisistaan poikkeavat todennäköisyydet?

Gibbsin entropiayhtälö

Tarkastellaan systeemiin liittyvää tilastollista joukkoa (ensemble).



- \mathcal{V} systeemin kopiota ensemblessä (*hyvin* suuri luku)
- \mathcal{V}_1 tilassa 1
- \mathcal{V}_2 tilassa 2
- jne.

Ensemblen jäsenen todennäköisyys olla tilassa r

$$p_r = \frac{\mathcal{V}_r}{\mathcal{V}}$$

$$\mathcal{V}_r = p_r \mathcal{V}$$

Gibbsin entropiayhtälö

Kuinka monella tapaa voimme muodostaa ensemblen?

$$\Omega_{\nu} = \frac{\nu!}{\nu_1! \nu_2! \nu_3! \dots \nu_r! \dots}$$

Ensemblen entropia on nyt

$$S_{\nu} = k_B \ln \Omega_{\nu} = k_B \ln \left(\frac{\nu!}{\nu_1! \nu_2! \nu_3! \dots \nu_r! \dots} \right)$$

Stirlingin approksimaatio $\ln \nu! = \nu \ln \nu - \nu$

Gibbsin entropiayhtälö

$$S_\nu = k_B \left(\nu \ln \nu - \sum_r \nu_r \ln \nu_r - \underbrace{\nu + \sum_r \nu_r}_{=0, \text{ koska } \sum_r \nu_r = \nu} \right)$$

= 0, koska $\sum_r \nu_r = \nu$

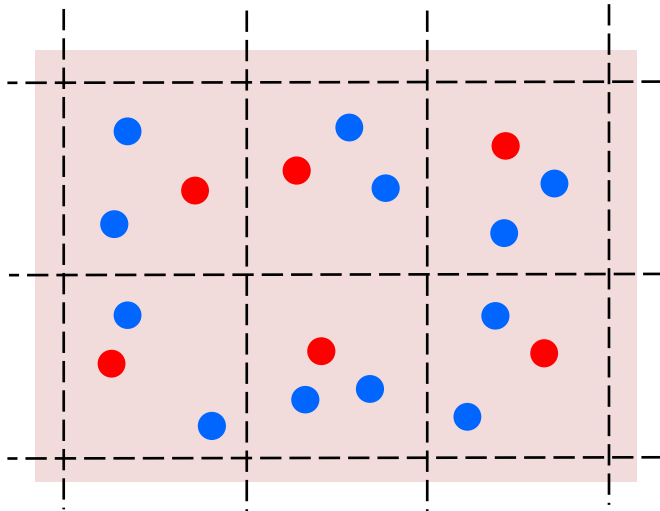
Sijoitetaan $\nu_r = p_r \nu$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S_\nu &= k_B \left[\nu \ln \nu - \nu \sum_r p_r \ln(p_r \nu) \right] \\ &= k_B \left[\nu \ln \nu - \nu \ln \nu \underbrace{\sum_r p_r}_1 - \nu \sum_r p_r \ln p_r \right] \end{aligned}$$

Gibbsin entropiayhtälö

Ensemblen entropiaksi saadaan

$$S_{\nu} = -\nu k_B \sum_r p_r \ln p_r$$



ν identtistä kopiota

entropia on ekstensiivinen suure

Todellisen systeemin entropia on siis

$$S = -k_B \sum_r p_r \ln p_r$$

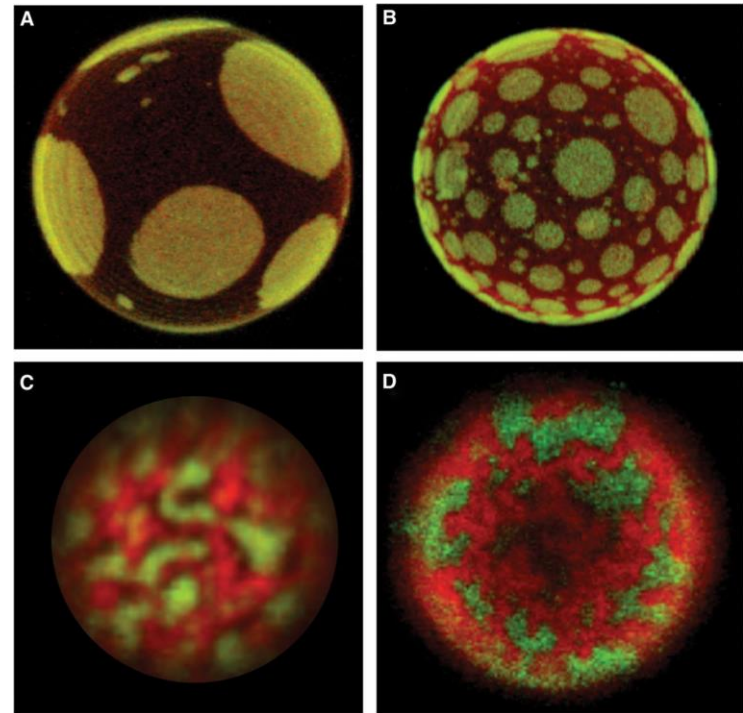
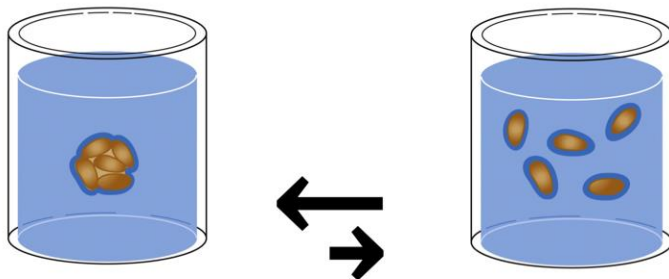
Saamme entropiafunktion, jonka arvon määrittää systeemin mahdollisten mikrotilojen todennäköisyydet! **Tämä on yleinen tulos.**

Katso käsinkirjoitetut luentomuistiinpanot!

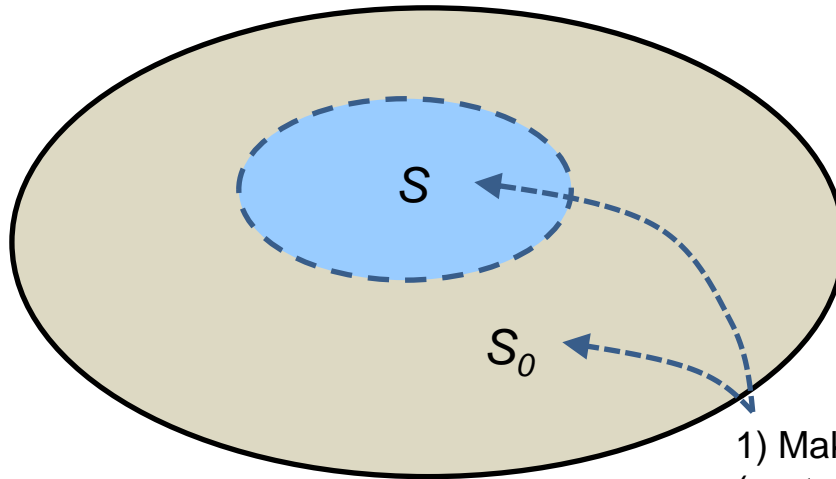
Termodynaamiset potentiaalit

Suljetut ja avoimet systeemit?

Tasapainotilassa eristetyn systeemin entropia on maksimaalinen. Mutta mikä on entropian rooli **ei-eristettyjen** systeemien (suljetut ja avoimet) tasapainotilan määrittämisessä?



Systemin tasapainotila



Lähdetään liikkeelle eristetystä systeemistä, jolle kokonaisuudessaan

$$dS \geq 0$$

Termodynaamisen tasapainotilan määrittämiseksi on nyt kaksi vaihtoehtoa.

1) Maksimoidaan koko eristetyn kokonaisuuden (systeemi + ympäristö) entropia ja määritetään sitä kautta tutkitun systeemin tila.

2) Poistetaan ympäristön eksplisiittinen käsittely termodynamiikan 1. pääsäännön ja sopivien reunaehtojen avulla (vakio npT , vakio nVT jne.)

Etsitään **systeemille** joku sopiva apufunktio (tämä osoittautuu myöhemmin energiafunktiksi), joka saavuttaa ääriarvonsa termodynaamisessa tasapainossa.

Termodynaaminen potentiaali

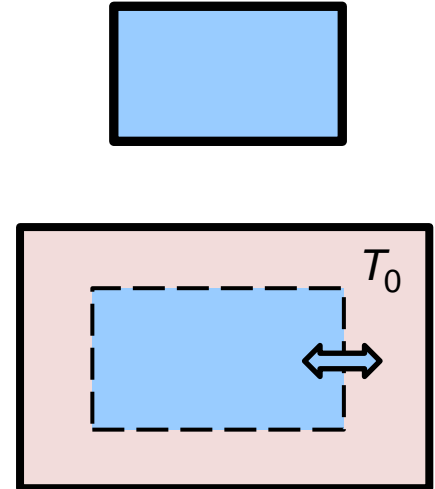
Keskeinen idea

Systemin kehittyminen kohti termodynaamista tasapainotilaa spontaaneissa prosesseissa: **termodynaaminen potentiaali** on systeemin tilanfunktio, joka saa ääriarvonsa termodynaamisessa tasapainossa.

Mistä tämä johtuu? Toisen pääsäännön mukaisesti systeemi ja ympäristö (joiden oletetaan muodostavan eristetyn systeemin) maksimoivat *kokonaisentropiansa* tasapainotilassa.

Siis: termodynaaminen potentiaali on *apuneuvo*, (ainoastaan) systeemin tilanfunktio, joka saa ääriarvonsa (yleensä minimi), kun systeemin ja ympäristön muodostaman eristetyn systeemin entropia maksimoituu.

Näin ollen ei tarvitse erikseen maksimoida systeemin ja ympäristön entropiaa joka tarkastelussa. (Näinkin voi tehdä, mutta käytännössä tämä voi olla hyvinkin vaikeaa. Tai ainakin kömpelöä.)



Eristetty systeemi



U, T, V, S, \dots

$U_0, T_0, V_0, S_0, \dots$

Oletetaan tässä ympäristö lämpö- ja painekylvyksi (p_0, T_0 vakiot)

$$dU_{\text{kok}} = dU + dU_0 = 0$$

$$dU = -dU_0$$

$$dV = -dV_0$$

Ympäristön sisäenergian muutos

$$dU_0 = T_0 dS_0 - p_0 dV_0$$

Ratkaistaan entropian muutos

$$dS_0 = \frac{1}{T_0} (dU_0 + p_0 dV_0)$$

Eristetty systeemi

$$dS_0 = \frac{1}{T_0} (dU_0 + p_0 dV_0)$$

U, T, V, S, \dots

$U_0, T_0, V_0, S_0, \dots$

Toinen pääsääntö:

$$dS_{\text{kok}} = dS + dS_0 \geq 0$$

$$T_0 dS + dU_0 + p_0 dV_0 \geq 0$$

$$-dU_0 - T_0 dS - p_0 dV_0 \leq 0$$

Okei. Olemme nyt siis käyttäneet 1. pääsääntöä päästäksemme eroon ympäristön entropian muutoksesta. Toisaalta olemme saaneet 2. pääsäännön entropian globaaliin muutokseen liittyvän epäyhtälön varsin kummalliseen muotoon, jossa on *systeemin* entropian muutos kerrottuna *ympäristön* lämpötilalla. Katsotaanpa miten pääsemme eteenpäin tästä sotkusta...

Eristetty systeemi

$$-dU_0 - T_0 dS - p_0 dV_0 \leq 0$$

$$U, T, V, S, \dots$$

$$U_0, T_0, V_0, S_0, \dots$$

Eristetty systeemi

$$dU = -dU_0$$

$$dV = -dV_0$$

$$\underbrace{dU - T_0 dS + p_0 dV}_{d\mathcal{A}} \leq 0$$

eksergian muutos
(*exergy tai availability*)

Meneekö vielä kummallisemmaksi? Nyt meillä on kaksi epäyhtälön termiä, joissa on tekijöinä yksi systeemin ja yksi ympäristön ominaisuus kummassakin.

Tästä eteenpäin meidän tulee täsmentää tarkastelua sillä, miten tarkalleen ottaen systeemi on kytketty ympäristöön.

Erityistapauksia: Helmholtzin ja Gibbsin funktiot (vapaaat energiat)

Suljettu systeemi, mekaaninen ja terminen kytkentä

Nyt tasapainossa systeemin paine ja lämpötila ovat samat kuin ympäristö, $p = p_0, T = T_0$. Tällöin edellä esitelty eksergian muutos saa muodon:

$$dU - TdS + pdV \leq 0$$

Määritellään **Gibbsin funktio (vapaa energia)**

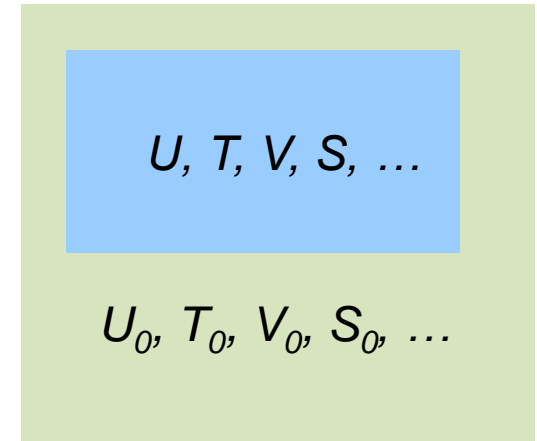
$$G = U - TS + pV$$

Muodostetaan Gibbsin funktion differentiaali

$$dG = dU - d(TS) + d(pV)$$

$$dG = dU - TdS + pdV \quad p, T \text{ vakioita!}$$

Näissä olosuhteissa eksergian ja Gibbsin funktion differentiaalit ovat samat. **Gibbsin funktio on siis nyt sopiva termodynaaminen potentiaali.**



Suljettu systeemi, mekaaninen ja terminen kytkentä

$$dU - TdS + pdV \leq 0$$

$$dG = dU - TdS + pdV$$

$$H = U + pV \quad \text{Entalpia}$$

$$dG = dH - TdS \quad \text{Vaihtoehtoinen } dG\text{:n muoto entalpian avulla ilmaistuna.}$$

$$dG \leq 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

Spontaaneissa prosesseissa suljetun systeemin, joka on termisessä ja mekaanisessa kytkennässä ympäristöönsä, Gibbsin funktio minimoituu, kun uusi tasapainotila saavutetaan.

Ainoastaan alku- ja lopputilan välisillä tilansuureiden eroilla on väliä!

Huomaa, että prosessin aikana systeemi saattaa olla epätasapainotilassa, jossa sen p, T eivät välttämättä ole edes määritellyt..

Kokonaisdifferentiaali

$$G = U - TS + pV$$

Muodostetaan yleisesti Gibbsin funktion kokonaisdifferentiaali

$$\begin{aligned}dG &= dU + d(pV) - d(TS) \\ &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT\end{aligned}$$

Toisaalta jos

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV + \mathcal{Y}d\mathcal{X} \\ \Rightarrow dG &= Vdp - SdT + \mathcal{Y}d\mathcal{X}\end{aligned}$$

Jokin muu energiatermi, esim. muu työn laatu, hiukkasmäärien vaihtuminen (kemiallinen potentiaali)

Vakiopaineessa ja –lämpötilassa systeemi asettuu sitä kuvaavien muiden termodynaamisten parametrien/tilansuureiden mukaiseen minimiarvoonsa

Tilansuureet

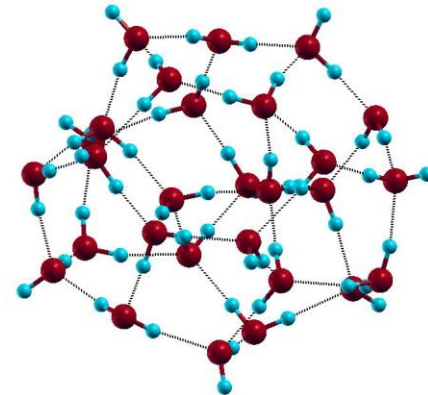
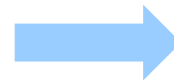
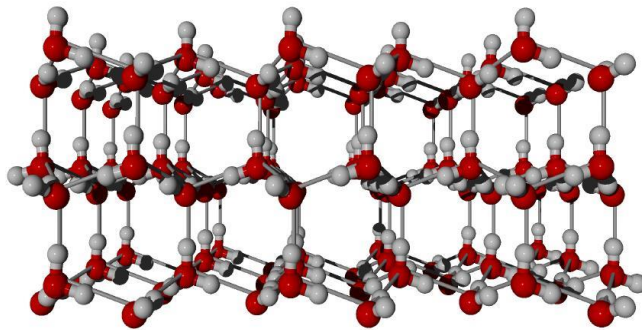
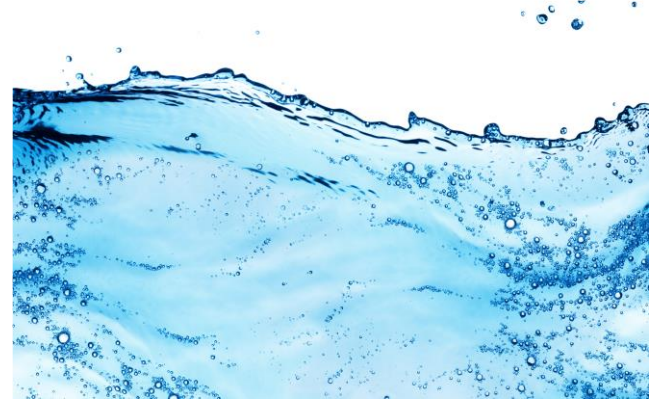
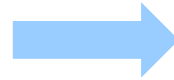
$$dG = V dp - S dT + \mathcal{Y} d\mathcal{X}$$

Tilavuus ja entropia (ja muut mahdolliset tilansuureet \mathcal{Y}) voidaan nyt ilmoittaa Gibbsin funktion derivaattojen avulla

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \mathcal{X}} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \mathcal{X}}$$

$$\mathcal{Y} = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{X}} \right)_{p, T}$$

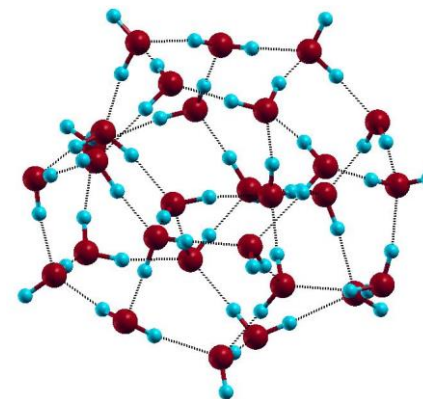
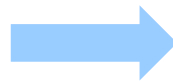
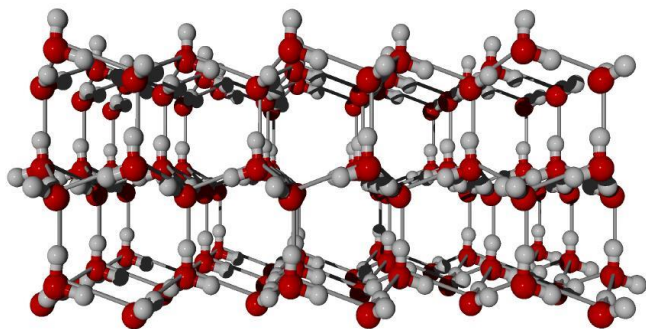
Esimerkki: jään sulaminen



Esimerkki: jään sulaminen

T (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (kJ/mol)
263	5.619	0.021	0.213
273	6.008	0.022	0
283	6.397	0.023	-0.226

<http://www.ifm.liu.se/comphen/research/hbonds/>



<http://www.ifm.liu.se/comphen/research/hbonds/>

Suljettu systeemi, vain terminen kytkentä

$$U, T, V, S, \dots$$

$$U_0, T_0, V_0, S_0, \dots$$

Määritellään **Helmholtzin funktio**

$$F = U - TS$$

Nyt kun T on vakio

$$dF = dU - TdS \leq 0$$

$$dU - T_0dS + p_0dV \leq 0$$

Systeemi vakioilavuudessa ja termisessä kytkennässä ympäristöön

$$dV = 0$$

$$T = T_0$$

$$dU - TdS \leq 0$$

Spontaaneissa prosessissa F ei kasva, tasapainossa $dF = 0$.

Tilansuureet

Kuten Gibbsin funktion tapauksessa, oletetaan sisäenergian differentiaali yleistä muotoa (kts. s. 17)

$$dU = TdS - pdV + \mathcal{Y}d\mathcal{X}$$

Tällöin Helmholtzin funktion differentiaaliksi saadaan

$$dF = -pdV - SdT + \mathcal{Y}d\mathcal{X}$$

Tilansuureet F :n avulla

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \mathcal{X}}$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \mathcal{X}}$$

$$\mathcal{Y} = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{X}} \right)_{V, T}$$

Vapaa energia?

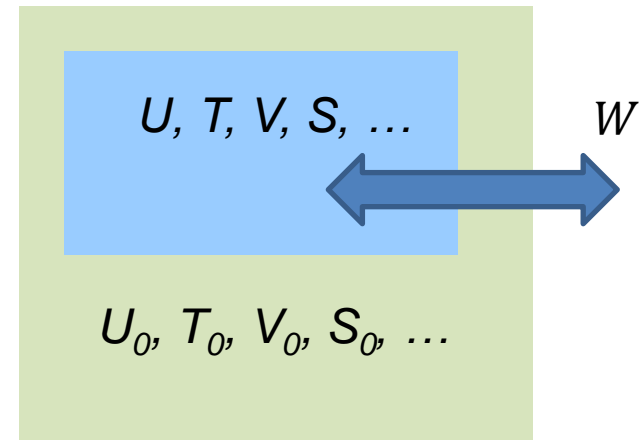
Gibbsin ja Helmholtzin funktioista puhutaan usein *vapaina energioina*. Mitä tämä oikein tarkoittaa?

Oletetaan, että meillä on termisesti eristetty kokonaisuus (edelleen $dS_{\text{kok}} \geq 0$), mutta meitä kiinnostava osasysteemi (eli lyhyesti *systemi* edellisessä tarkastelussa) kytketään mekaanisesti johonkin kolmanteen termodynaamiseen systeemiin, mahdollistaen energian vaihtamisen työnä.

Oletetaan yksinkertaisuuden vuoksi ainoastaan terminen kytkentä systeemiin ja sen ympäristön kanssa, jolloin sopiva termodynaaminen potentiaali systeemillemme oli Helmholtzin funktio.

Oletetaan nyt aluksi myös, että systeemin tekemä työ “ulos” tapahtuu palautuvasti.

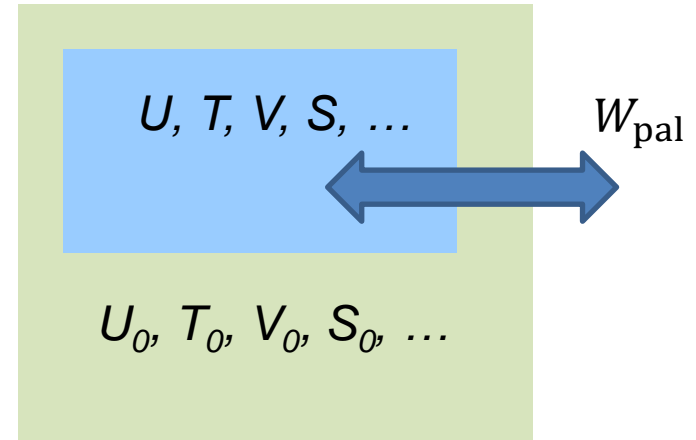
Siis: termisesti eristetyn kokonaisuuden energia ei nyt pysy vakiona, mutta systeemin ja sen ympäristön kokonaisentropia on maksimaalinen (termodynaaminen tasapaino koko ajan).



Vapaa energia?

Eristetyn kokonaisuuden sisäenergian muutos on siis

$$\begin{aligned}dW_{\text{pal}} &= -(dU + dU_0) \\ &= -(dU + T_0 dS_0 - \cancel{p_0 dV_0})\end{aligned}$$



Toisaalta tasapainoehto entropian avulla ilmaistuna on $dS + dS_0 = 0 \Leftrightarrow dS_0 = -dS$

Termisen kytkennän vuoksi puolestaan $T_0 = T$

Tällöin

$$\begin{aligned}dW_{\text{pal}} &= -(dU - T dS) \\ &= -dF\end{aligned}$$

Systemin tekemä palautuva työ on siis yhtä suuri kuin Helmholtzin funktion muutoksen vastaluku. Tämä on energia joka parhaimmillaan voidaan saada termisesti ympäristönsä kytketystä systeemistä hyödylliseksi työksi (energia, joka on vapaana työn tekemiseen). Palautumattomissa prosesseissa saatava työ on jälleen pienempi kuin palautuvassa prosessissa.

Odotetusti Gibbsin funktion muutoksesta saadaan suurin mahdollinen työ, kun systeemi on termisesti ja mekaanisesti kytketty ympäristöönsä. (Tuloksen näkee tuolta ylhäällä olevasta yhtälöstä.)

Kaksi tärkeää huomiota

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

K: Oletetaan esimerkiksi Gibbsin funktion tapauksessa, että spontaani termodynaaminen prosessi johtaa lämpötilan ja/tai paineen muuttumiseen tai – vielä pahempaa – prosessi on voimakkaasti epätasapainoprosessi, jossa paine ja/tai lämpötila eivät ole edes hyvin määritellyt. Menettääkö tällöin Gibbsin funktio hyödyllisyytensä ja miten uusi tasapainotila edes sitten löydetään?

V: Mikäli systeemin alku- ja lopputilojen paineet ja lämpötilat ovat spontaanissa prosessissa samat, muulla ei ole väliä! Termodynamiikka käsittelee vain tasapainotiloja ja Gibbsin funktio on tilanfunktio siinä missä muutkin aiemmin käsittelemämme tilanfunktiot (U , V , S , jne.) Gibbsin funktiota tarkastelemalla voimme yksinkertaisesti päätellä onko jokin prosessi spontaani tai mikä systeemin uusi tasapainotila on prosessin jäljiltä.

Ainoastaan sillä on väliä, että suljettu systeemi jostain syystä kokiessaan spontaanin termodynaamisen prosessin (yleisesti jonkinlaisen rajoituksen poistamisesta johtuen, kuten aineiden sekoituessa tms.) aloittaa ja päättyy lopuksi samoihin arvoihin p , T (Helmholtzin tapauksessa tietysti puolestaan V , T).

Kaksi tärkeää huomiota

K: Ok, no entäs sitten tämä. Luennolla esitettiin, että esim. Gibbsin funktion differentiaali on $dG = dU - SdT - TdS + pdV + Vdp$. Jos tuohon nyt sitten laittaa tutun sisäenergian muutoksen lausekkeen $dU = TdS - pdV$, ja oletetaan että $dp = 0$, $dT = 0$, niin saadaan tulokseksi aina $dG = 0$. Siis täh?

V: Hyvä kun huomasi, Emppuseni. On tosiaan totta, että jos käyttää tuota lauseketta sisäenergian muutokselle, niin saadaan tulos, että Gibbsin funktion muutos on nolla. Mutta mitä tuo valinta oikein tarkoittaa? Sisäenergian muutoksen lauseke kertoo meille suoraan, että tilan määrittämiseksi tarvitaan kaksi riippumatonta tilanmuuttujaa (tuossa S ja V). Gibbsin funktio puolestaan soveltuu tilanteisiin, joissa suljetun systeemin paine ja tilavuus ovat alku- ja lopputiloissa samat. Siis jälleen kaksi tilanmuuttujaa on kiinnitetty (valittu p , T).

Tällöinhän jos systeemi on niin yksinkertainen, että kaksi tilanmuuttujaa riittää, spesifioimalla paineen ja lämpötilan me jo tiedämme sen termodynaamisen tilan! Vertaa esim. ideaalikaasun tapaukseen, jossa tilanyhtälö kertoo meille suoraan $pV = nRT$ ja entropiafunktionkin olemme ideaalikaasulle määrittäneet. Tällöin tietyillä p , T suljettu systeemi on tasapainotilassa ($dG = 0$) ja me jo tiedämme kyseisen tilan ominaisuudet.

On siis selvää, että Gibbsin funktion käyttökelpoisuus liittyy nimenomaan systeemeihin, joissa on jonkinlaista kompleksisuutta tai sisäistä rakennetta siten, että tietämällä suureet n , p , T emme voi vielä spesifioida sen tilaa täsmällisesti. Mikäli tunnemme systeemin Gibbsin funktion lausekkeen, kiinnittämällä paineen ja lämpötilan arvot voimme sitten optimoida lauseketta sen *muiden* parametrien (tilansuureiden) suhteen niin, että löydämme Gibbsin funktion minimin ja systeemin uuden tasapainotilan.

Kuten myöhemmin näemme, hiukkastyypin/hiukkasmäärien muutokset systeemissä ovat yksi tällainen esimerkkitapaus.