

Inne funkcje termodynamiczne: F i G.

$$TdS = dU + dW_{ukl}$$

Rozważamy proces izotermiczny ($T = const, dT = 0$):

$$dW_{ukl} = -dU + TdS + SdT = -d(U - TS) = -dF$$

$F = U - TS$ - jest to **energia swobodna**.

Ubytek energii swobodnej równa się maksymalnej pracy, jaką może wykonać układ przy przemianie izotermicznej.

TS - jest to **energia związana**; nie może być ona zamieniona na pracę w przemianie izotermicznej.

Jeśli uwzględnimy procesy nieodwracalne, to można napisać:

$$dW_{ukl} \leq -dF$$

Dla procesów izochorycznych ($dV = 0 \Rightarrow dW_{ukl} = 0$) zmiana energii swobodnej

$$dF \leq 0.$$

Warunkowi równowagi dla takich procesów odpowiada minimum energii swobodnej.

Zdefiniujemy jeszcze jedną funkcję:

G - **energia swobodna Gibbsa**, lub **entalpia swobodna**:

$$G = U + pV - TS = H - TS = F + pV$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

Dla odwracalnego procesu izotermicznego i izobarycznego ($dT = 0$ i $dp = 0$) korzystając z I zasady termodynamiki mamy:

$$dG = dU - TdS + pdV = 0$$

Uwzględniając procesy nieodwracalne możemy napisać: $dG \leq 0$

Można jeszcze sformułować dwa warunki równowagi rozważając następujące procesy:

- izoentropowy ($dS = 0$) i izochoryczny ($dV = 0$)
 $dU \leq 0$,
- izoentropowy ($dS = 0$) i izobaryczny ($dp = 0$)
 $dH \leq 0$.

Potencjały termodynamiczne są termodynamicznymi analogami energii potencjalnej w mechanice. Obliczając pochodne energii potencjalnej układu względem odpowiednich współrzędnych możemy znaleźć siły działające na układ. Podobnie można postępować w termodynamice.

Termodynamiczne tożsamości Maxwella.

Niech $F = F(V, T)$ - rozważamy proces izochoryczno - izotermiczny:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

Z drugiej strony można napisać:

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

Z porównania dostajemy:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

Rozważmy proces izobaryczno - izotermiczny:

$$G = G(p, T), \quad dG = Vdp - SdT$$

Postępując analogicznie jak poprzednio otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Dla procesu izobaryczno - izoentropowego:

$$H = H(p, S), \quad dH = TdS + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

Dla procesu izochoryczno - izoentropowego:

$$U = U(S, V), \quad dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Korzystając z warunku równości drugich pochodnych mamy:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Podobnie można otrzymać:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad - \text{termodynamiczne tożsamości Maxwella}$$

Układy o zmiennej liczbie cząstek.

U - jest to wielkość ekstensywna. Jej zmianę związaną ze zmianą liczby cząstek można zapisać jako μdN , gdzie $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$.

Zatem:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i, \quad (*)$$

K - liczba rodzajów cząstek, U - funkcja ekstensywna, S, V, N_i - zmienne ekstensywne. Można to zapisać następująco:

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, N_K)$$

gdzie α - czynnik powiększenia układu.

Dla wielkości intensywnych mamy:

$$T(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) = T(S, V, N_1, \dots, N_K)$$

Jeśli $\alpha = 1 + \varepsilon$, $\varepsilon \ll 1$, to można rozwinąć U w szereg Taylora względem ε :

$$U((1 + \varepsilon)S, \dots) = U + \frac{\partial U}{\partial S} \varepsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \varepsilon V + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_K} \varepsilon N_K, \quad (**)$$

Po porównaniu z (*) mamy:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial U}{\partial N_1} = \mu_1, \dots, \frac{\partial U}{\partial N_K} = \mu_K \quad (***)$$

Z zależności (**) i (***) dostajemy:

$$U((1 + \varepsilon)S, \dots) = U + \varepsilon U = U + \varepsilon(TS - pV + \sum_i \mu_i N_i)$$

skąd:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \quad - \quad \text{równanie Eulera}$$

Różniczkując to wyrażenie można napisać:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i$$

Porównując z (*) dostajemy:

$$0 = SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i$$

Relacja Gibbsa-Duhema

Zatem zmienne intensywne $T, p, \mu_1, \dots, \mu_K$, sprzężone są ze zmiennymi ekstensywnymi S, V, N_1, \dots, N_K

Przykład: Potencjał chemiczny idealnego gazu.

Z relacji Gibbsa-Duhema:

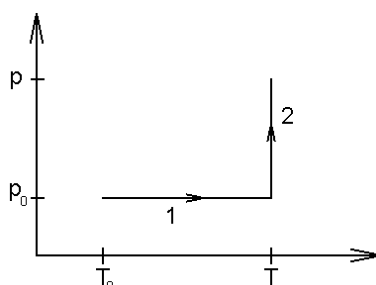
$$0 = SdT - Vdp + Nd\mu$$

$$d\mu(p, T) = -\frac{S(p, T)}{N} dT + \frac{V(p, T)}{N} dp$$

Wstawiając znane wyrażenie na entropię gazu doskonałego mamy:

$$d\mu(p, T) = -\left[s_0 k + k \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right] dT + kT \frac{dp}{p}$$

$d\mu$ jest różniczką zupełną, zatem można wybrać dowolnie kontur całkowania.



$$\mu(p, T) - \mu_0(p_0, T_0) = - \int_{T_0}^T \left(s_0 k + \frac{5}{2} k \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) dT + kT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p}$$

Dla odcinka 1: $dp = p - p_0 = 0$.

Dla odcinka 2: $dT = 0$.

$$\mu(p, T) = \mu(p_0, T_0) - s_0 k(T - T_0) - \frac{5}{2} kT \ln \frac{T}{T_0} + \frac{5}{2} k(T - T_0) + kT \ln \frac{p}{p_0} =$$

$$= \mu(p_0, T_0) - kT \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} + \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) k(T - T_0)$$

Korzystając z równania Eulera można pokazać, że:

$$\mu(p, T) = kT \left[\frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right] \quad [\text{ćwiczenia}]$$

Podobnie jak dodaliśmy człon μdN do U , możemy dodać go do innych funkcji termodynamicznych, np:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, T}$$