# 13. Potencjały termodynamiczne (wyprowadzenia) i tożsamości Maxwella.

## Warunki równowagi

1. W układzie odosobnionym całkowita energia układu jest stała. Entropia układu, zgodnie z definicją, jest równa $S = k \ln \Omega$. Z podstawowego postulatu wynika, że gdy układ jest w stanie równowagi, wtedy z równym prawdopodobieństwem znajdziemy go w każdym z jego stanów dozwolonych $P \sim \Omega = \exp(S/k)$

   Nawet małemu maksimum wartości entropii $S = k \ln \Omega$ odpowiada bardzo ostre maksimum samej liczby stanów $\Omega$, a wobec tego i prawdopodobieństwa $P$.

   **Stan równowagi układu odosobnionego charakteryzuje się wartościami parametru układu takimi: by *S* = maksimum.**

2. Dla układu oddziałującego termicznie $T = const$, $V = const$

$$T' = T = const; \qquad A^* = A + A' \qquad S^* = S + S'$$

$$V = const \qquad \Omega^* = \Omega \cdot \Omega' \qquad \Delta S^* = \Delta S + \Delta S'$$

$$E^* = E + E' = const; \qquad W = 0$$

$$Q' = \Delta E' = -\Delta E; \qquad \Delta S' = \frac{Q'}{T'} = \frac{-\Delta E}{T'}$$

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' = \Delta S - \frac{\Delta E}{T'} = -\frac{\Delta E - T'\Delta S}{T'}$$

$$\Delta S^* = -\frac{\Delta E - T'\Delta S}{T'}$$

**Stanem równowagi izolowanego mechanicznie układu utrzymywanego w stałej temperaturze jest stan o minimalnej energii swobodnej.**

Uwaga! Często zamiast *E* piszemy *U* (energia wewnętrzna układu)

Weźmy nową funkcję: $\Delta F = \Delta U - T'\Delta S$

$$F \equiv U - T'S$$

$$\Delta S^* = -\frac{\Delta F}{T}$$

$$S^* = \max \quad \Rightarrow \quad F = \min$$

W stanie równowagi $T' = T$

$F = U - TS$ - minimalizuje się w stanie równowagi

$F = U - TS$ - **energia swobodna**

Inny sposób

$$P(E) \sim \Omega(E) \cdot e^{-\beta E}$$

$$\Omega(E) = e^{S/K}$$

$$P(E) \sim e^{S/K} \cdot e^{-\beta E} = e^{-\beta(E - ST)} = \max$$

to $\beta(E - ST) = \min$

$$F = E - ST - \min$$

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) = \underbrace{\mathrm{d}U}_{T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V} - \underbrace{\mathrm{d}(TS)}_{T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T}$$

$\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T$ żeby istniało minimum, to $\mathrm{d}F = 0$

Jeśli $V, T = const \quad \Rightarrow \quad dF = 0$

Funkcja $F$ opisuje układ w kontakcie termicznym z otoczeniem – minimalizuje się w stanie równowagi

3. $p = const, T = const$

$$\Delta E' = -\Delta E \quad Q = \Delta E' + p' \Delta V'$$

$$\Delta V' = -\Delta V \quad Q' = -\Delta E - p' \Delta V$$

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' = \Delta S + \frac{Q'}{T'} = \Delta S + \frac{-\Delta E - p'\Delta V}{T'} = -\frac{\Delta E + p'\Delta V - T'\Delta S}{T'}$$

$G := E - T'S + p'V$ $\qquad$ $G \equiv E - TS + pV$ **entalpia swobodna Gibbsa**

$$\Delta S^* = -\frac{\Delta G}{T'} \geq O$$

$\Delta G \leq O$ czyli ma min. w stanie równowagi

$$G = U - TS + pV$$
$$dG = Tds - pdV - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$T, p - const \quad \Rightarrow \quad dG = -SdT + Vdp = 0$$

**Stanem równowagi układu utrzymywanego w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu jest stan o minimalnej entalpii swobodnej.**

## Potencjały termodynamiczne.

1. $U \equiv E$ - energia wewnętrzna
   $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$
   $\mathrm{d}U = 0 \quad \Leftrightarrow \quad S = const, V = const$
   układ izolowany (bez wykonania pracy)

2. $F = U - TS$ - energia swobodna
   $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$
   $T, V = const \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}F = 0$
   oddziałuje termiczne (przekazuje energię bez pracy)

3. $H = U + pV$ - entalpia
   $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}s + V\mathrm{d}p$
   $S, p = const \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}H = 0$
   nie przekazuje ciepła, wykonuje pracę, zmienia objętość

4. $G = U - TS + pV = H - TS$ - entalpia swobodna
   $dG = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$
   $T, p = const \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}G = O$
   wykonuje pracę przekazuje ciepło

Potencjały termodynamiczne są różniczkami zupełnymi.
Można pokazać, że $F = -kT \ln Z$

**Tożsamości Maxwella.**

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V; \qquad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p; \qquad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p; \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \qquad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$