

Термодинамические потенциалы

- Внутренняя энергия
- Свободная энергия
- Энтальпия
- Потенциал Гиббса
- Соотношения Максвелла
- Химический потенциал

Термодинамические функции

Термодинамические потенциалы

- Термическое $f(P, V, T)=0$ и калорическое $U(V, T)=0$ уравнения состояния вместе с термодинамическим тождеством позволяют оперировать переменными P, V, T, U, S из которых только две независимые. Функции любых двух независимых переменных называются **термодинамическими функциями**. Таких функций можно придумать бесчисленное множество, однако для практических целей достаточно использовать их небольшое количество.
- Прежде всего, термодинамическими функциями являются P, V, T, U, S . Кроме них используются еще три функции, имеющие размерность энергии, получившие вместе с внутренней энергией название «**термодинамические потенциалы**».

Внутренняя энергия

- Термодинамическим потенциалом является **внутренняя энергия** U . Ее приращение получается из термодинамического тождества равным

$$dU = TdS - pdV$$

- При адиабатическом процессе изменение внутренней энергии с обратным знаком равно совершенной работе.

Свободная энергия

- Термодинамическим потенциалом является свободная энергия F

$$F=U-TS$$
$$dF=-SdT-pdV$$

- При изотермическом процессе изменение свободной энергии с обратным знаком равно совершенной работе.

Энтальпия

- Термодинамическим потенциалом является энтальпия H

$$H=U+pV$$
$$dH=TdS+Vdp$$

Потенциал Гиббса

- Термодинамическим потенциалом является термодинамическая функция (потенциал) **Гиббса**
 G

$$G=H-TS$$

$$dG=-SdT+Vdp$$

Соотношения Максвелла

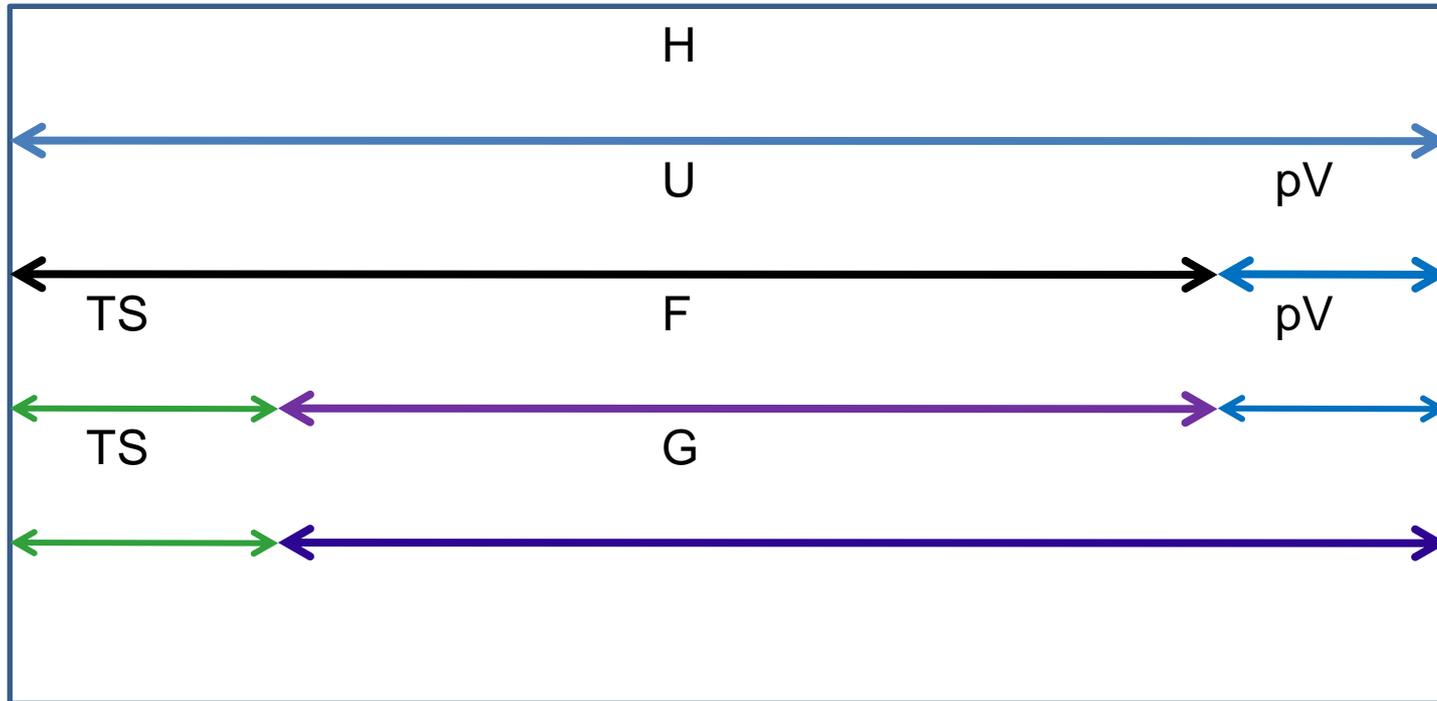
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

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

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

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

Соотношение между U , H , F и G



Химический потенциал

Если число частиц в системе изменяется, то приращение внутренней энергии будет равно

$$dU = TdS - pdV + \mu^* dN$$

Величина μ^* называется химическим потенциалом и численно равна увеличению энергии системы при добавлении в нее одной частицы. Нетрудно видеть, что добавка $\mu^* dN$ войдет в формулы для приращения всех термодинамических потенциалов. Соответственно

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{p,S} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}$$

Критерии устойчивости термодинамических систем

Любой термодинамический потенциал в необратимых самопроизвольных процессах, протекающих при постоянстве естественных переменных, уменьшается и достигает минимума при равновесии.

Потенциал	Переменные	Устойчивым является состояние
U	S=const, V=const	$dU \leq 0$
H	S=const, p=const	$dH \leq 0$
F	T=const, V=const	$dF \leq 0$
G	T=const, p=const	$dG \leq 0$