

Prin urmare, entropia calculată în baza  $a$  va fi egală cu  $\log_a(2)$  înmulțit cu entropia calculată cu logaritmul în baza 2.

### 3. Continuitate

Entropia este o funcție continuă. Unei modificări infinitezimale a probabilităților corespunde o modificare asemănătoare a entropiei.

### 4. Simetrie

Valoarea entropiei rămâne neschimbată, dacă se schimbă ordinea variabilelor  $x_i$ :

$$S_H(x_1, x_2, \dots) = S_H(x_2, x_1, \dots).$$

### 5. Maximum

Entropia, incertitudinea atinge o valoare maximă, dacă evenimentele sunt echiprobabile:

$$S_H^n(x_1, \dots, x_n) \leq S_H^n\left(\frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n}\right).$$

Entropia crește cu numărul posibil de rezultate, astfel încât

$$S_H^n\left(\underbrace{\frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n}}_n\right) < S_H^{n+1}\left(\underbrace{\frac{1}{n+1}, \dots, \frac{1}{n+1}}_{n+1}\right)$$

pentru evenimente independente și echiprobabile. În cazul “stării pure”  $w(x_i)=1$  și  $(S_H)_{\min}=0$ , deci cunoaștem totul despre starea sistemului.

## 1.6. Potențiale termodinamice

*Metoda potențialelor termodinamice* se bazează pe principiul întâi al termodinamicii (vezi paragraful 1.4.1), care în condiții cvasistatice de transformare poate fi scris:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.35)$$

și permite să introducem pentru sistem în diferite condiții anumite funcții de stare, numite *potențiale termodinamice*. Variația potențialelor termodinamice la schimbarea stării sistemului reprezintă diferențiale totale. Potențialele termodinamice și derivatele lor determină pe deplin proprietățile termodinamice ale oricărui sistem.

Din ecuația (1.35) rezultă

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (1.36)$$

Scriem relațiile pentru celelalte potențiale termodinamice:

*Entalpia:*  $H = U + PV, \quad dH = TdS + VdP,$

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S. \quad (1.37)$$

*Energia liberă:*

$$F = U - TS, \quad dF = -SdT - PdV,$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (1.38)$$

*Potențialul lui Gibbs:*

$$\Phi = F + PV, \quad d\Phi = -SdT + VdP,$$

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T. \quad (1.39)$$

Pentru sistemele cu un număr variabil de particule la diferențialele potențialelor termodinamice este necesar să se adauge termenul  $\mu dN$ , unde  $N$  este numărul de particule care alcătuiesc sistemul, iar  $\mu$  este *potențialul chimic* al corpului. Multe probleme de termodinamică se rezolvă folosind relațiile (1.35)–(1.39).

Astfel, termodinamica de echilibru își construiește axiomatica pornind de la două legi fundamentale și patru principii de bază pe care le extrage din experiment. Acestea din urmă, fiind denumite și

principiul temperaturii, principiul energiei, principiul entropiei și teorema lui Nernst, sunt sintetizate în ecuația fundamentală a termodinamicii – *ecuația Gibbs*:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \quad (1.40)$$

scrisă aici pentru cazul sistemelor simple a căror stare este complet caracterizată prin parametrii  $S$ ,  $V$  și  $N$ . Pe baza relației (1.40) și a consecințelor ce decurg imediat din ea, se construiește metoda de lucru cea mai importantă, metoda potențialelor termodinamice sau a funcțiilor caracteristice. Se numește *funcție caracteristică* a sistemului termodinamic acea funcție de stare care, exprimată în variabilele ei naturale, face posibilă determinarea tuturor proprietăților termodinamice ale sistemului studiat prin operații algebrice sau de derivare. Funcțiile caracteristice se mai numesc și potențiale termodinamice, întrucât ele posedă proprietăți extremale în starea de echilibru. Un prim exemplu în această direcție îl constituie energia internă  $U$  pentru care, după cum se vede din (1.40),  $S$ ,  $V$  și  $N$  reprezintă variabilele ei naturale. În aceste condiții, proprietățile termodinamice ale sistemului (temperatura, presiunea, capacitatea calorică, coeficienții termodinamici de dilatare, compresibilitate etc.) decurg imediat din (1.40) prin derivări succesive.

În termodinamică, *un potențial termodinamic este o funcție de stare (funcție caracteristică) a unui sistem fizic sau chimic și are dimensiunile unei energii*. Diferitele tipuri de potențiale exprimă capacitatea energetică a sistemului în timpul unei transformări, în funcție de condițiile în care ea are loc. Cele patru potențiale uzuale sunt următoarele:

Tabelul 1. Potențiale termodinamice

Denumire	Simbol	Variabile	Funcție	Diferențiala totală
<i>energie internă</i>	$U$	$S, V, N_i$		$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$
<i>entalpie</i>	$H$ sau $I$	$S, P, N_i$	$H = U + PV$	$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$
<i>energie liberă sau</i>	$F$ sau	$T, V, N_i$	$F = U - TS$	$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$

<i>energie liberă Helmholtz</i>	$A$			
<i>entalpie liberă sau energie liberă (potențial) Gibbs</i>	$\Phi$ sau $G$	$T, P, N_i$	$\Phi = F + PV$	$d\Phi = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$

unde  $T$  este temperatura,  $S$  este entropia,  $P$  este presiunea,  $V$  este volumul,  $\mu_i$  este potențialul chimic al particulei de tip  $i$ , iar  $N_i$  este numărul de particule de tip  $i$  în sistem. De obicei, parametrii  $N_i$  sunt ignorați în sistemele monocomponent (cu o singură substanță) unde compoziția nu se modifică.

Potențialele termodinamice sunt folosite la calculul echilibrului reacțiilor chimice sau la măsurarea proprietăților substanțelor folosind reacțiile chimice. Reacțiile chimice au, de obicei, loc în condiții simple, ca presiune și temperatură constantă, sau volum și entropie constantă, iar când aceste condiții sunt îndeplinite se aplică potențialul termodinamic corespunzător. Ca și în mecanică, potențialul sistemului va tinde să scadă, iar la echilibru, în acele condiții, potențialul va atinge valori minime. Ca urmare, potențialele termodinamice pot caracteriza starea energetică a unui sistem în condițiile date. În particular, dacă entropia  $S$  și parametrii (de exemplu, volumul  $V$ ) unui sistem închis sunt menținuți constanți, energia internă  $U$  scade și atinge valoarea minimă la echilibru. Aceasta provine din primul și al doilea principiu al termodinamicii și se numește principiul energiei minime. Din acest principiu rezultă următoarele:

- Dacă temperatura  $T$  și parametrii unui sistem închis sunt menținuți constanți, energia liberă Helmholtz  $F$  scade și atinge valoarea minimă la echilibru.
- Dacă presiunea  $P$  și parametrii unui sistem închis sunt menținuți constanți, entalpia  $H$  scade și atinge valoarea minimă la echilibru.

- Dacă temperatura  $T$ , presiunea  $P$  și parametrii unui sistem închis sunt menținuți constanți, energia liberă Gibbs  $\Phi$  scade și atinge valoarea minimă la echilibru.

Teoria potențialelor termodinamice nu este completă fără a lua în considerare numărul particulelor din sistem ca parametru similar cu alte mărimi extensive, cum sunt volumul sau entropia. Este cunoscut că variabilele menținute constante în transformări sunt numite parametri ai potențialului respectiv. Parametrii sunt importanți, deoarece, dacă un potențial termodinamic poate fi exprimat ca o funcție de parametri săi, toate proprietățile termodinamice ale sistemului pot fi determinate prin ecuații cu derivate parțiale ale potențialului respectiv în funcție de parametri, lucru care nu este valabil pentru alte variabile. Invers, dacă un potențial termodinamic nu va fi exprimat în funcție de parametri, nu va reflecta toate proprietățile termodinamice ale sistemului. În acest context, *parametri conjugați* sunt numite mărimile al căror produs are dimensiunea energiei sau se măsoară în unități de energie. Aceste mărimi pot fi denumite „forțe” generalizate și „deplasări” generalizate prin analogie cu sistemele mecanice. De exemplu, în perechea  $P \cdot V$ , presiunea  $P$  corespunde unei forțe generalizate: diferența de presiune  $dP$  determină o variație de volum  $dV$ , iar produsul acestora este energia cedată de sistem prin lucrul forței. Similar, diferența de temperatură determină variația entropiei, iar produsul acestora este energia cedată de sistem prin transfer termic. Forța termodinamică este întotdeauna un parametru intensiv, iar deplasarea este întotdeauna un parametru extensiv, rezultând o energie extensivă. Parametrul intensiv (forța) este derivata energiei interne în funcție de parametrul extensiv (deplasare), toate celelalte variabile rămânând constante.

Numărul particulelor este, la fel ca volumul sau entropia, un parametru de „deplasare” într-o pereche de parametri conjugați. Componenta forței generalizate este în acest caz potențialul chimic. Acesta poate fi considerat ca o forță care determină schimbul de particule cu exteriorul sau între faze. De exemplu, dacă un sistem conține lichid și vapori, potențialul chimic al lichidului determină trecerea moleculelor din lichid în stare gazoasă (evaporare), iar potențialul chimic al stării gazoase determină trecerea moleculelor din

starea gazoasă în lichid (condensare). Când aceste potențiale devin egale, se atinge echilibrul.

## 1.7. Ecuatiile fundamentale generalizate

Relațiile potențialelor termodinamice pot fi derivate, obținându-se un set de ecuații fundamentale în concordanță cu principiile întâi (vezi p.1.4.1) și al doilea (vezi p.1.4.3) ale termodinamicii. Din primul principiu al termodinamicii orice variație infinitesimală a energiei interne  $U$  a unui sistem poate fi scrisă ca suma căldurii care intră în sistem și a lucrului mecanic efectuat de sistem asupra mediului (1.18), fără a adăuga noi particule (masă) sistemului,  $dQ = dU + dW$ , astfel încât  $dU = dQ - dW + \sum_i \mu_i dN_i$ ,

unde  $dQ$  este variația căldurii din sistem, iar  $dW$  este lucrul mecanic efectuat de sistem,  $\mu_i$  este potențialul chimic al particulei de tip  $i$ , iar  $N_i$  este numărul particulelor de tip  $i$  în sistem.  $dQ$  și  $dW$  nu sunt diferențiale totale. Micile variații ale acestor variabile sunt, de obicei, reprezentate prin  $d$  sau  $\delta$  în loc de  $d$ . Cu ajutorul celui de al doilea principiu al termodinamicii se poate exprima variația energiei interne ca funcții de stare și derivatele lor, adică  $dQ \leq TdS$  și  $dW = PdV$ , unde egalitățile sunt valabile pentru procese reversibile (vezi (1.40)).

Aceasta conduce la expresiile diferențiale ale celor patru potențiale:

$$dU \leq TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (1.41)$$

$$dH \leq TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (1.42)$$

$$dF \leq -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (1.43)$$

$$d\Phi \leq -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (1.44)$$

Infinitesimalele din partea dreaptă a fiecărei relații (1.41)–(1.44) sunt în funcție de parametrii potențialului din partea stângă. Relațiile de mai sus ilustrează faptul că atunci când parametrii