

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, μ_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 δ 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

potențialului sunt menținuți constanți, valoarea potențialului descrește ireversibil, apropiindu-se de o valoare constantă, minimă, la echilibru.

Relațiile prezentate mai sus pot fi folosite pentru obținerea formelor diferențiale ale unor parametri termodinamici. Dacă se notează cu Ψ un potențial termodinamic oarecare, atunci ecuațiile de mai sus capătă forma generalizată:

$$d\Psi = \sum_i x_i dy_i ,$$

unde x_i și y_i sunt perechi de parametri conjugați, iar y_i sunt parametrii potențialului Ψ . Prin derivare, rezultă la procesele reversibile:

$$x_j = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y_j} \right)_{\{y_i \neq j\}} , \quad (1.45)$$

unde $\{y_i \neq j\}$ este setul de parametri ai potențialului Ψ , cu excepția lui y_j . Se obțin expresiile diferinților parametri termodinamici în funcție de derivatele potențialelor și de parametrii lor. Aceste ecuații sunt cunoscute ca *ecuații de stare* pentru că leagă parametrii termodinamici ai stării (vezi și p.1.2). Folosind (1.45) la expresiile pentru potențialele U , H , F și Φ , se obține:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N_i} , \quad (1.46)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_i} , \quad (1.47)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N_i} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_{T, N_i} , \quad (1.48)$$

$$-S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{P, N_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_i} , \quad (1.49)$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N_j} \right)_{x, y, N_i \neq j} , \quad (1.50)$$

unde, în ultima ecuație din setul de formule (1.46)–(1.50), Ψ este oricare din potențialele termodinamice U , H , F și Φ , iar x , y , $N_i \neq j$ este

setul de parametri ai acestor potențiale, cu excepția lui N_j . Folosind toate potențialele, se obțin și alte ecuații de stare, ca:

$$-N_j = \left(\frac{\partial U[\mu_j]}{\partial \mu_j} \right)_{S,V,N_i \neq j} = \left(\frac{\partial H[\mu_j]}{\partial \mu_j} \right)_{S,P,N_i \neq j} = \left(\frac{\partial F[\mu_j]}{\partial \mu_j} \right)_{T,V,N_i \neq j} = \left(\frac{\partial \Phi[\mu_j]}{\partial \mu_j} \right)_{T,P,N_i \neq j}.$$

Prin urmare, toate informațiile termodinamice despre sistem pot fi cunoscute și ecuațiile fundamentale ale oricărui potențial pot fi găsite pe baza ecuațiilor de stare. După cum se vede din (1.41)–(1.44), derivatele de ordinul întâi ale potențialelor termodinamice în raport cu variabilele naturale furnizează mărimi fundamentale ale sistemului, cum ar fi entropia, temperatura, potențialul chimic, în timp ce derivatele de ordinul doi sunt legate de coeficienții termodinamici, mărimi care, de regulă, sunt măsurabile experimental. Aceștia din urmă sunt reprezentați de expresii de forma $(\partial x / \partial y)_z$, unde x, y, z pot fi P, V, T, S sau funcții simple de acestea (de exemplu, $c_P, c_V, \kappa_T, \alpha_P, \beta_V$ etc). Un șir de relații remarcabile, numite relațiile Maxwell, se obțin din (1.41)–(1.44) impunând condițiile de diferențială totală exactă pentru dU, dH, dF și $d\Phi$, așa cum este explicat în paragraful următor.

1.8. Relațiile Maxwell

Fie $\{x_i, y_i\}$ reprezintă o pereche de parametri conjugați, iar y_i este un parametru al unui potențial generalizat Ψ . Se aplică derivarea secundă a ecuațiilor de stare (1.46)–(1.49) conform relațiilor următoare:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y_k} \right)_{\{y_i \neq k\}} \right)_{\{x_i \neq j\}} = \left(\frac{\partial}{\partial y_k} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \right)_{\{x_i \neq j\}} \right)_{\{y_i \neq k\}},$$

astfel încât pentru potențialele termodinamice U, H, F și Φ se obțin *relațiile Maxwell*, numite după fizicianul James Clerk Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N_i} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,N_i} \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}, \quad (1.51)$$