

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  $\Psi$ . 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  $\Phi$  se obțin *relațiile Maxwell*, numite după fizicianul James Clerk Maxwell:

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N_i} \equiv \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}, \quad (1.52)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N_i} \equiv -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}, \quad (1.53)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N_i} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_i} \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P}. \quad (1.54)$$

Pentru ecuațiile de stare (1.50) care conțin potențial generalizat  $\Psi$  se obțin relațiile:

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial S}\right)_{V,N_i \neq j} = \left(\frac{\partial T}{\partial N_j}\right)_{V,S,N_i \neq j} \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N_j},$$

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{S,N_i \neq j} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{S,P,N_i \neq j} \equiv \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial N_j},$$

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial V}\right)_{T,N_i \neq j} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_i \neq j} \equiv \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N_j},$$

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{P,N_i \neq j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{P,T,N_i \neq j} \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial N_j},$$

iar relația dintre numărul corespunzător de particule și potențialul chimic este

$$\left(\frac{\partial N_j}{\partial N_k}\right)_{S,V,\mu_j,N_i \neq j,k} = -\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \mu_j}\right)_{S,V,N_i \neq j}.$$

Este interesant de studiat comportarea relațiilor Maxwell atunci când temperatura  $T \rightarrow 0$ . Astfel, conform teoremei Nernst (vezi p.1.4.4), când temperatura absolută a unui sistem tinde către zero, entropia sa tinde către o constantă universală, finită, care, pentru sistemele pure condensate, poate fi egală cu zero. Drept consecință, pentru relațiile (1.53) și (1.54) putem scrie:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_i} \Big|_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N_i} \rightarrow 0,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, N_i} \Big|_{T \rightarrow 0} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N_i} \rightarrow 0.$$

De asemenea, deducerea *relației Gibbs-Duhem* (numită astfel după Josiah Gibbs și Pierre Duhem) din ecuațiile de stare termodinamice este imediată. În așa fel, energia liberă Gibbs ( $\Phi$  sau  $G$ ) la echilibrul chimic poate fi dezvoltată ca

$$dG(T, P, N_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P, N_j \neq i} dN_i. \quad (1.55)$$

Substituind în (1.55) relațiile (1.48) și (1.49) și ținând cont de expresia potențialului chimic (1.50), această ecuație devine:

$$dG(T, P, N_i) = VdP - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i. \quad (1.56)$$

Potențialul chimic este identic cu energia liberă molară Gibbs, ca urmare  $G = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i$  și  $dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i$ , iar prin scădere cu (1.56) se obține relația Gibbs-Duhem:

$$\sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = VdP - SdT. \quad (1.57)$$

Relația Gibbs-Duhem (1.57) este o relație între parametri intensivi ai sistemului. Prin urmare, pentru un sistem simplu cu  $n$  componente, vor fi  $n+1$  parametri independenți, sau grade de libertate. De exemplu, un sistem simplu cu o singură componentă va avea două grade de libertate și va fi definită de doar doi parametri, de exemplu, presiunea și volumul.

Relațiile de mai sus sunt utile în termodinamica chimică și indică direcția în care reacția va avea loc. Valorile depind de condițiile de reacție, iar variațiile de potențial la echilibru sunt zero. Cel mai des reacțiile chimice au loc la presiune și temperatură constantă, astfel că

potențialul energiei libere Gibbs (1.39) este cel mai folosit la studiul reacțiilor chimice.

Potențialele deja menționate pot fi generalizate la cazurile când sistemul termodinamic considerat se află într-un câmp extern (de exemplu electric sau magnetic) sau când pentru caracterizarea stării sunt necesari parametri termodinamici suplimentari, dacă sistemul nu este simplu. Cu ajutorul *transformărilor Legendre* pot fi obținute și alte potențiale termodinamice pe baza regulii  $\Psi = U + \sum x_i y_i$  cu

parametrul extensiv  $x_i$  (coordonată termodinamică generalizată) și parametrul intensiv corespunzător  $y_i$  (forța termodinamică generalizată conjugată).

La stabilirea relațiilor dintre derivatele mărimilor termodinamice deseori se utilizează *Jacobianul transformării*.

Jacobianul  $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$  se numește determinantul

$$J = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}, \quad (1.58)$$

în așa fel ca

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(p, q)} \cdot \frac{\partial(p, q)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} \quad (1.59)$$

și, de asemenea, ținând seama că orice derivată parțială se poate scrie ca un Jacobian:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)}. \quad (1.60)$$

*Observație.* Precizarea noțiunilor de entropie absolută  $S$  și temperatură absolută  $T$  se face prin intermediul *condiției de etalonare*:

$$J = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1,$$

impusă la trecerea de la coordonatele  $P, V$  la coordonatele  $\tau, \sigma$  (unde  $\tau$  este temperatura empirică, iar  $\sigma$  este entropia empirică).