

Свободная энергия F

$$F = U - TS; \quad dF = \underbrace{dU - TdS}_{-PdV} - SdT = -SdT - PdV; \quad F(V, T)$$

$$dF(V, T) = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \Rightarrow \begin{cases} -P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Энтальпия H

$$H = U + pV \quad dH = \underbrace{dU + PdV}_{\delta Q = TdS} + VdP = TdS + VdP; \quad H(S, P)$$

$$dH(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_S dP \xrightarrow{\text{аналогично}} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

Потенцивал Гиббса G

$$G = H - TS \quad dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT; \quad G(P, T)$$
$$dG(P, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \xrightarrow{\text{аналогично}} -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Все соотношения максвелла:

- $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ [Внутренняя энергия]
- $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ [Свободная энергия]
- $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ [Энтальпия]
- $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ [Потенциал Гиббса]

Химический потенциал

Нужен, еси число частиц изменяется, чтобы учесть это, к каждому потенциалу добавить слагаемое $\mu^* dN$

Например, $dU = TdS - PdV + \mu^* dN$

Выражения для него: $\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{P,S} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$ - получаются из формул потенциалов

Устойчивость термодинамической системы

В необратимых самопроизвольных процессах при постоянстве естественных переменных соответствующий потенциал стремится к нулю

Например: у нас есть раз, мы его изолировали и держим объём постоянным. $TdS = C_V dT + PdV \Rightarrow [dQ = 0 \Rightarrow C_V dT = -P_0 dV] \Rightarrow dS = \frac{1}{T}(P - P_0)dV$

Третье начало термодинамики (тепловая теорема Нернста)

: При стремлении температуры к 0 энтропия стремится к конечному значению S_0 , не зависящему от давления, агрегатного состояния и т.п. (её можно положить равной нулю)

Следствия: $C = \frac{\partial Q}{\partial T} = T \frac{dS}{dT} \rightarrow 0$

Изменение температуры при адиабатическом охлаждении: $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$