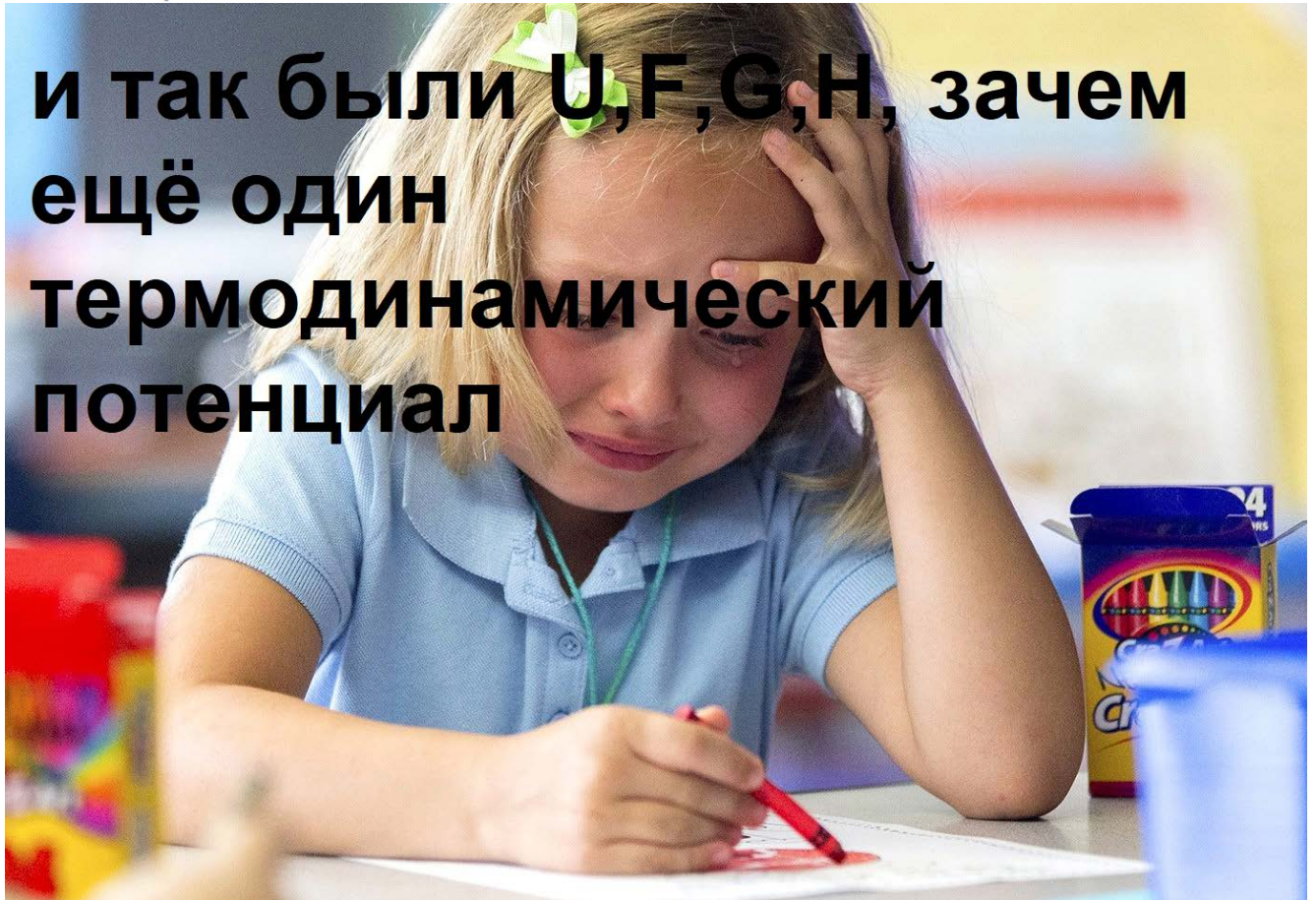


14. Термодинамический потенциал Ω и его экстремальные свойства. Как получить уравнение состояния $p(\theta, V, N)$ по известному выражению для $\Omega(\theta, V, \mu)$?

Термодинамический потенциал – это вот такая штуковина:

$$\Omega \equiv F - \mu N$$



Необходимо понять, в каких случаях нужен Ω – а нужен, когда число частиц меняется. У нас раньше было 2 степени свободы, и как раз по одному термодинамическому потенциалу на каждую пару переменных:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Когда у нас три степени свободы (ещё добавилась пара μ - N), у нас будет уже не 4, а 8 возможных термодинамических потенциалов на все возможные тройки. Но, к счастью, ограничились одним.

Кстати, если вам кажется, что наши физики зажрались и понапридумывали термодинамических потенциалов, то идите на химфак – там термодинамический потенциал любят ещё больше. А почему он так распространён в физхимии? Дело в том, что как раз изменение числа частиц – это же химические реакции. Тем не менее, и в физике он находит применение – для открытых систем. Например, для кубического сантиметра в атмосфере, через который снуют молекулы.

Далее в вопросе идёт «как получить уравнение состояния...» Я вот сколько прописанных билетов просмотрел – там вот это:

Т.е. $\Omega = -pV$ там считается искомым термическим уравнением, что крайне сомнительно, т.к. в нём есть т-д потенциал, но нет температуры. Так что здесь я не разобрался, разберитесь как-нибудь сами.

(Першиш. ур-ние юлт:

($S = \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial \theta}\right)_{\theta, \mu}$, $p = \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\theta, \mu}$, $A = \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial a}\right)_{\theta, V, \mu}$, $N = \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{\theta, V, a}$

• $\frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial \theta} = \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \theta \partial V} = \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_{\theta, \mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{\theta, \mu}$ и т.д.

• аддитивность Ω : $\Omega(\theta, V, a, \mu) = Vw(\theta, a, \mu)$
 w - уд. потенциал омега на 1 см^3

• Так как $\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\theta, \mu} = -p \Rightarrow w(\theta, a, \mu) = -p \Rightarrow \boxed{\Omega = -pV}$

По формуле: $\Omega = F - \mu N = F - B = F - (F + pV) \Rightarrow$
 $\Rightarrow \boxed{\Omega = -pV}$

• $\Omega(\theta, V, \mu) \rightarrow p(\theta, V, \mu)$:

из (1): $N = \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{\theta, V, a} = N(\theta, V, a, \mu) \Rightarrow$
 $\Rightarrow \mu = \mu(\theta, V, a, N)$

($p = \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\theta, \mu} = p(\theta, V, a, \mu) =$
 $= p(\theta, V, a, \mu(\theta, V, a, N)) = p(\theta, V, a, N)$

А вот про экстремальные свойства давайте поговорим. Вообще она и в другом вопросе есть:

10. Свободная энергия как термодинамический потенциал и ее экстремальные свойства. Выражение уравнения состояния и внутренней энергии термодинамической системы через ее свободную энергию.

14. Термодинамический потенциал Ω и его экстремальные свойства. Как получить уравнение состояния $p(\theta, V, N)$ по известному выражению для $\Omega(\theta, V, \mu)$?

Записывается как в 10 вопросе

$$\begin{cases} (\delta G)_{\theta, p, a, N=const} = 0 \text{ (необходимое условие)} \\ (\partial^2 G)_{\theta, p, a, N=const} > 0 \text{ (достаточное условие)} \end{cases}$$

а в 14 вопросе

$$\begin{cases} (\delta \Omega)_{\theta, V, a, \mu=const} = 0 \text{ (необходимое условие)} \\ (\partial^2 \Omega)_{\theta, V, a, \mu=const} > 0 \text{ (достаточное условие)} \end{cases}$$

Давайте разбираться. У нас в 7-м семестре равновесная термодинамика, а в положении равновесия обычно потенциальная энергия имеет минимум (шарик лежит в яме, например). Именно условия минимума у нас и записаны (первая производная = 0, вторая производная > 0). В термодинамике у нас веселуха – потенциалов много. Каждый из них является минимум, но лишь при каких-то условиях...

Читатели любят разнообразные кринжовые аналогии, поэтому давайте представим полиамурного Васю с филфака, встречающуюся с Агатой, Верой, Евгенией и Надей. (Дорогие девушки, читающие эту методичку, я верю в вашу адекватность и чувство юмора, и меня не закидают гнилыми помидорами).

Чтобы Агата согласилась погулять с Васей, он должен

- а) писать ей каждый вечер
- б) делать за неё домашку

Чтобы Вера согласилась погулять с Васей, он должен

- а) писать ей каждый вечер
- в) НЕ делать за неё домашку

Чтобы Женя согласилась погулять с Васей, он должен

- г) НЕ писать ей каждый вечер
- б) делать за неё домашку

Чтобы Надя согласилась погулять с Васей, он должен

- г) НЕ писать ей каждый вечер
- в) НЕ делать за неё домашку

Как вы видите, у каждой девушки свои два требования. Точно так же у каждого термодинамического потенциала свои два требования – две величины должны быть постоянными, чтобы минимум т-д потенциала действительно относился к положению равновесия.

Давайте посмотрим на фундаментальные уравнения Гиббса:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

У каждого по паре канонических переменных (это те, которые в дифференциалах). Видно, чтобы dU было 0, необходимо и достаточно $dS=dV=0$. И т.д.

Особняком стоит Ω , он у нас особенный:



Он у нас химический и отвечает случаю, когда число частиц непостоянно. И если для остальных N константа (это подразумевается и мы это и не пишем), то в случае Ω постоянным будет уже химпотенциал.

Продолжая аналогию с девушками, пятая девушка, помимо стандартного набора (например, а) писать ей каждый вечер и б) делать за неё домашку) внезапно не требует условия, по умолчанию накладываемого предыдущими девушками, но взамен требует своё, специфическое 😊