ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамичка равнотежа

Макроскопски (термодинамички) систем се састоји од огромног броја честица ($\sim 10^{23}$). У зависности од врсте система који посматрамо, честице могу бити молекули (за гасове и течности), електрони (у металима), магнетни моменти (за атоме у кристалној решетки), фотони (за електромагнетно зрачење), фонони (колективне осцилације атома у кристалној решетки) итд. Јасно је да велики број честица захтева велики број микрокоордината за опис њиховог понашања.

Сваки макроскопски систем препуштен сам себи ће после извесног времена доћи у равнотежно стање. Термодинамичка равнотежа обухвата механичку (нема кретања), топлотну (нема преноса топлоте) и хемијску (нема промене броја молова хемијских врста) равнотежу. У равнотежи, промењиве које је описују не зависе од времена. Такође, равнотежно стање би требало да зависи од начина на који је систем дошао до њега. Заправо, процеси одговорни за достизање равнотеже могу да се одигравају на различитим временским скалама. Често можемо рећи да је равнотежа постигнута када су се брзи процеси одиграли а спори још нису почели. Разлика између брзих и спорих процеса зависи од времена мерења τ. За кратка времена мерења, систем може бити у равнотежи док на дужим он изгледа као да није у равнотежи. Нпр. ако сипамо топлу воду у шољу можемо приметити да имамо неколико релаксационих процеса: хлађење воде до на собну температуру ($\tau \sim 1h$), испаравање воде у простору ($\tau \sim 1d$), испаравање шоље ($\gg 1$ g.). Јасно је да у овом случају систем изгледа да је у равнотежи на неким скалама а на другим није. Сличан пример је руда уранијума код које уранијум се распада са временом $\sim 10^6$ g. За кратка мерења такав систем је у равнотежи. Некад систем може бити у равнотежи али са особинама које зависе од времена. Блок катрана се на кратким временима понаша као чврсто еластично тело док на дужим временима као течност. Још драстичнији пример од стакла чије особине јако зависе од времена. Удео орто и пара молекулског водоника зависи од температуре али конверзија из једног у други облик је јако спора. Дакле, иако се време мерења τ не појављује експлицитно у термодинамици, особине равнотежних стања су имплицитно одређене са τ.

Термодинамичка равнотежа је описана малим бројем макроскопских (термодинамичких) координата. Заправо, то тврђење је хипотеза основна хипотеза

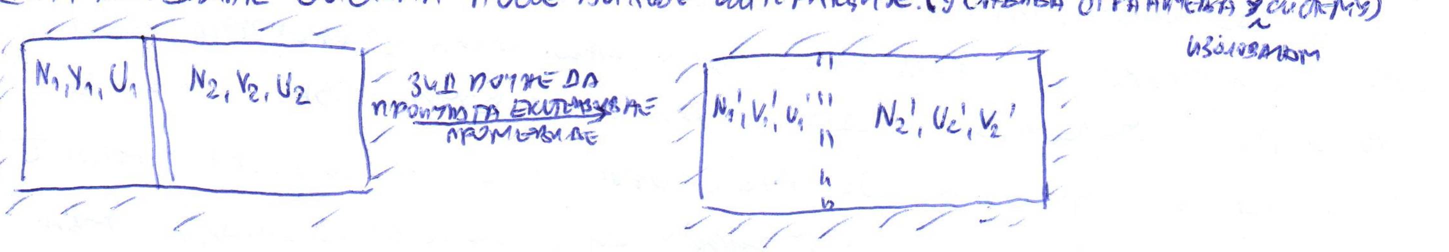
Да ли смо узели довољно координата можемо само проверити помоћу експеримента.
Ако са изабраним скупом координата можемо да предвидимо понашање система онда је он довољан.

Мали број макроскопских координата потиче од тога што су наша мерења у макро свету груба у односу на временске и просторне скале на којима се крећу честице система.
Јасно је да разлика у броју микро и макро координата не дозвољава да се врше сва предвиђања о особинама макросистема. Термодинамика проучава зато само равнотежна (статичка) стања система.

Друге макроскопске теорије као што су механика, теорија еластичности, електростатика, магнетостатика такође проучавају макроскопске координате. Из тих теорија знамо да се енергија може пренети променом тих координата. Енергија пренета механичким координатама (запремина, површина, за чврста тела постоје додатне координате) се назива механички рад. Пренета електричним и магнетним координатама (поларизација, намагнетисање, магнетизација) се назива електрични и магнетни рад. Овим координатама треба додати и бројеве молова хемијских врста. Термодинамика се са друге стране бави макроскопским последицама микроскопских координата које се не појављују експлицитно у опису макростања система због укрупњавања описа. Микроскопске координате могу да складиште енергију а пренос енергије преко њих се зове топлота. Промењива макроскопске координате која одговара топлоти је ентропија. У опис макростања треба узети све координате које утичу на промену енергије система.
Енергија система као и остале макрокоординате је екстензивна (адитивна). Збир већих вредности X_1, X_2 у системима 1 и 2 који интерагују једнака је вредности X за укупан систем $X = X_1 + X_2$, у случају енергије, постоји и члан E_{12} због интеракције два система који зависи од површине контакта. Пошто је он много мањи од E_1 или E_2, он се занемарује.

Интеракција између система у термодинамици се врши преко зидова који могу допуштати размену екстензивних промењивих: адијабатски (нема размене енергије), покретни (размена запремине), дијатермални (размена енергије), полупропусни за честице итд.

Основни проблем термодинамике: ако знамо координате система у почетном тренутку, одредити координате система после њихове интеракције. (уклањања ограничења у систему изолованом)



Решење основних проблема термодинамике

За сва равнотежна стања система можемо дефинисати ентропију као функцију унутрашње енергије и осталих макрокоордината, $S = S(U, X_1, X_2 .. X_r)$. Та једначина се зове основна термодинамичка једначина. Она садржи све информације о систему. Термодинамика нам не даје начин како да је одредимо нето намеће ограничења на њен облик. Она се може одредити из експерименталних мерења или из статистичке термодинамике.

Услови које основна термодинамичка једначина треба да задовољи:

1° S је адитивна функција делова система (хомогена функција првог реда)

2° S је монотоно растућа функција $\frac{\partial S}{\partial U} > 0$ енергије

3° [redacted] - када је $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_1 .. X_r} = 0 \Rightarrow S = 0$

Друго правило се односи на услов $\frac{1}{T} > 0$, тј. температура је позитивна, треће правило се односи на трећи закон термодинамике. Неке основне једначине добијене емпиријским путем на високим температурама неће задовољавати трећи услов. нпр. основна термодинамичка једначина за идеалан гас не задовољава трећи услов. Јасно је да је на ниским температурама понашање гаса другачије у односу на високим.

Једначина $U = U(S, X_1 .. X_r)$ се назива основна термодинамичка једначина у енергетској репрезентацији.

Пример Да ли $S = A(NVU)^{\frac{1}{3}}$ може бити основна термодинамичка једначина

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = A(\lambda^3 NVU)^{1/3} = \lambda S(U,V,N) = \lambda S$$

јесте (адитивна) хомогена функција првог реда

$$\frac{\partial S}{\partial U} = A(NV)^{1/3}\frac{1}{3}U^{-\frac{2}{3}} > 0$$ испуњава други услов

$$U = \frac{S^3}{A^3NV} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{3S^2}{A^3NV} = 0 \Rightarrow S = 0$$ испуњава трећи услов

Једначина задовољава услове

Решење основног проблема термодинамике обезбеђено је варијационом формулацијом другог закона термодинамике: вредности макрокоордината које су условљене изолованог система [redacted] у равнотежи [redacted] су оне које максимизују ентропију за дату укупну енергију [redacted]. Дакле, потребно је да буде $dS = 0$ и $d^2S < 0$ уз услов $dU = 0$.

Сличан принцип се може формулисати и за основну термодинамичку једначину у енергетској репрезентацији: вредности макрокоордината које су условљене система у равнотежи [redacted] су оне које минимизују енергију за дату укупну ентропију [redacted]. Потребно је да буде изоловано $dU = 0$ и $d^2U > 0$ уз услов $dS = 0$.

Једначине стања су први изводи основне термодинамичке једначине. Посматрамо гас чија је основна једначина у енергетској репрезентацији $U = U(S,V,N)$

$$\left.\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T(S,V,N) \\ P &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = P(S,V,N) \end{aligned}\right\} dU = TdS - PdV + \mu dN$$

T, P и μ се називају и термодинамичким силама јер представљају изводе енергије по координатама ...

Једначине стања за основну термодинамичку једначину $S = S(U,V,N)$ су:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}(U,V,N) \\ \frac{P}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T}(U,V,N) \\ \frac{\mu}{T} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = \frac{\mu}{T}(U,V,N) \end{aligned}\right\} \quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

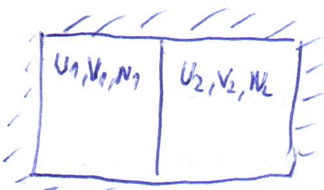
Општа ознака $F_i = \frac{\partial S}{\partial X_i}$

<u>Пример</u> Наћи једначине стања за основну термодинамичку једначину $U = \frac{AS^3}{NV}$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{3AS^2}{NV} \qquad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{AS^3}{NV^2} \qquad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = -\frac{AS^3}{N^2V}$$

Када смо дефинисали једначине стања, њих можемо применити на проблем одређивања макрокоордината у равнотежи.

<u>Пример</u> Два система имају следеће једначине стања: $\frac{1}{T_1} = \frac{3R}{2}\frac{N_1}{U_1}$ и $\frac{1}{T_2} = \frac{3R}{2}\frac{N_2}{U_2}$, $R = 8{,}314 \frac{J}{K\,mol}$. Молови првог и другог система су 2 и 3. Ако су системи раздвојени адијабатним зидом који у неком тренутку постане дијатермичан, наћи унутрашње енергије система ако је укупна енергија $U = 2500$ J.



$U_1 + U_2 = U = 2500$ J (1)

Укупна енергија се не мења: $dU_1 + dU_2 = 0 \Rightarrow dU_1 = -dU_2$

Ентропија је адитивна: $S = S_1 + S_2 \Rightarrow dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial U_1}dU_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2}dU_2$

Само се енергија размењује између система. Број молова и запремина остају исти.

$$dS = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 = 0 \Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \Rightarrow \frac{3R}{2}\frac{N_1}{U_1} = \frac{3R}{2}\frac{N_2}{U_2} \quad (2)$$

Имамо (1) и (2) једначине за V_1 и U_2. $U_1 = 714$ J, $U_2 = 1786$ J

Интензивни параметри нису независни, веза између њих дата је Гибс-Дијемовом једначином у диференцијалном облику. Да би извели ту једначину, прво докажимо Ојлерову теорему о хомогеним функцијама.

За хомогену функцију првог реда важи $f(\lambda x_1, \lambda x_2) = \lambda f(x_1, x_2)$. Нађимо извод по λ за ову једначину:

$$\frac{\partial f}{\partial(\lambda x_1)}\frac{\partial(\lambda x_1)}{\partial \lambda} + \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_2)}\frac{\partial(\lambda x_2)}{\partial \lambda} = f(x_1, x_2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial(\lambda x_1)}x_1 + \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_2)}x_2 = f(x_1, x_2)$$ ова једначина важи за било које λ.

Заменимо $\lambda = 1 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial x_1}x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2}x_2 = f(x_1, x_2)$

Унутрашња енергија и ентропија су хомогене функције првог реда. Стога, важи:

$$U = \sum_i P_i X_i = TS - PV + \mu N \qquad S = \sum_i F_i X_i = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N$$

$$\cancel{dU} = \cancel{TdS} + SdT - \cancel{PdV} - VdP + \cancel{\mu dN} + Nd\mu \qquad \cancel{dS} = \cancel{\frac{1}{T}dU} + Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \cancel{\frac{P}{T}dV} + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \cancel{\frac{\mu}{T}dN} - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right)$$

$$0 = SdT - VdP + Nd\mu \qquad 0 = Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right)$$

$$\sum X_i dP_i = 0$$

Овим смо добили Гибс-Диемову једначину. Она показује да у случају гаса, број независних интензивних променљивих које можемо слободно мењати је два (број термодинамичких степени слободе).

Основна термодинамичка једначина се може добити директном интеграцијом њеног диференцијалног облика или одређивањем једначине стања путем Гибс-Диемове једначине и накнадним коришћењем Ојлерове теореме о хомогеним функцијама. Често је први начин лакши за одређивање основне термодинамичке једначине.

~~Термодинамички потенцијали~~ Лежандрова трансформација

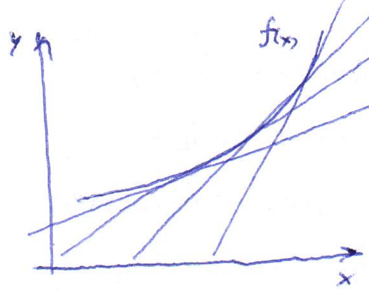
Често се у термодинамици сусрећемо са системима које називамо резервоарима. Њихова улога је да екстензивне величине са системом од интереса. Они имају много веће вредности екстензивних величина него систем и стога практично не мењају њихове вредности услед интеракције са системом. Њихова улога је да наметну систему константну вредност интензивних параметара повезаних (конјугованих) са екстензивним параметрима које размењују. Тако резервоаре које размењују енергију, запремину или честице називамо термостати, баростати или честични резервоари. Често нам није позната једначина стања резервоара него само вредности њихових интензивних параметара које контролишемо. Један практичан разлог коришћења резервоара се односи на чињеницу да не постоји начин да директно меримо или подесимо ентропију система док је то веома једноставно са температуром.

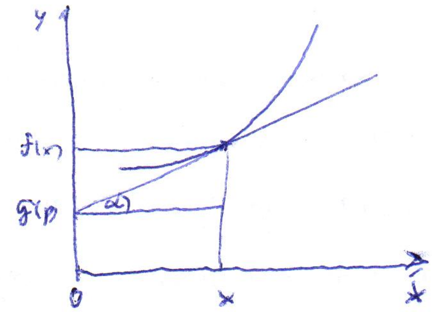
Основна термодинамичка једначина у ентропијској или енергијској репрезентацији зависи од екстензивних параметара док су интензивни параметри појављују као њихови изводи. Интензивни параметри система могу бити одабрани уз помоћ резервоара. Стога би било подесно да постоји функција која би зависила од одабраних интензивних параметара и имала иста варијациона својства у погледу термодинамичке равнотеже као ентропија или енергија. Таква функција би нам омогућила да не разматрамо једначине стања система повезане са екстензивним параметрима које систем размењује са резервоарима. Тиме смо смањили број једначина и поједноставили проблем који хоћемо да решимо.

Математички аспект проблема се може формулисати на следећи начин. Ако је дата функција $f = f(x_0, x_1, \ldots x_n)$ потребан је метод који ће $p_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$ користити као независне промељиве у новој функцији уместо x_i а истовремено сачувати све особине функције f. Решење тог проблема је дато Лежандровом трансформацијом.

Размотримо прво Лежандрову трансформацију функције једне промељиве $f = f(x)$. Нагиб тангенте у некој тачки је дат првим изводом $p = \frac{df}{dx}$. Нама не одређује једнозначно тангенту него нам је потребан и одсечак на y оси који ћемо означити са g.

Геометрија омогућује да се једначина $f = f(x)$ у f-репрезентацији замени са једначином $g = g(p)$ у g-репрезентацији. До Лежандрове трансформације долазимо на следећи начин. Извод у тачки x је једнак тангенсу угла α: $p = \operatorname{tg}\alpha = \dfrac{f(x) - g(p)}{x - 0}$





Из ове једначине добијамо $g(p) = f(x) - px$ што представља Лежандрову трансформацију функције $f(x)$. Пошто g зависи од p, потребно је из једначине $p = p(x) = \dfrac{df}{dx}$ изразити x као функцију од p и заменити у $f(x)$ да би се добила функција $f(p)$. Тада је

$g(p) = f(x(p)) - p \cdot x(p)$. Како налазимо инверзну Лежандрову трансформацију односно на који начин трансформишемо $g(p)$ у полазну функцију $f(x)$? Приметимо да важи $dg = df - pdx - xdp = -xdp$. Стога је $x = x(p) = -\dfrac{dg}{dp}$. Из ове једначине можемо изразити $p = p(x)$ и заменити у $g(p)$ да добијемо $g(x)$. Заменом $p(x)$ и $g(x)$ у

$f(x) = g(p(x)) + p(x) \cdot x$ добијамо оригиналну функцију $f(x)$.

<u>Пример</u> Наћи Лежандрову трансформацију функције $f(x) = Ae^{Bx}$ а затим њену инверзну трансформацију.

Решење:
Нађимо извод функције $f(x)$: $p = p(x) = \dfrac{df}{dx} = ABe^{Bx}$, из ње изразимо x као функцију од p:
$x = \dfrac{1}{B} \ln \dfrac{p}{AB}$. Заменом $\cancel{x}(p)$ у $f(x)$ добијамо $f(p) = \dfrac{p}{B}$. Лежандрова трансформација
функције $f(x)$ износи $g(p) = f(p) - p\,x(p) = \dfrac{p}{B} - \dfrac{p}{B} \ln \dfrac{p}{AB}$.
Да би одредили инверзну трансформацију пођимо од једначине $x(p) = -\dfrac{dg}{dp} = -\dfrac{1}{B} + \dfrac{1}{B} \ln \dfrac{p}{AB}$
$+ \dfrac{p}{B} \dfrac{AB}{p} \dfrac{1}{AB} = \dfrac{1}{B} \ln \dfrac{p}{AB}$. Из ње добијамо $p(x) = ABe^{Bx}$, заменом $p(x)$ у $g(p)$
добијамо $g(x) = Ae^{Bx} - Ae^{Bx}Bx$. Инверзна трансформација од $g(p)$ износи $f(x) = g(x) + p(x) \cdot x$
$= Ae^{Bx} - Ae^{Bx}Bx + ABxe^{Bx} = Ae^{Bx}$ што смо и очекивали да добијемо ■

Размотримо сада функцију две променљиве $f = f(x,y)$. Она представља површ у 3-Д простору. Уместо тангенте као у случају функције једне променљиве, овде имамо тангентну раван која је дефинисана пресеком са z осом у тачки g и нагибима p и q на z-x и z-y раван. Лежандрова трансформација функције f износи $g(p,q) = f(x(p,q), y(p,q)) - p \cdot x(p,q) - q \cdot y(p,q)$. Да би дошли до ње потребно је да из једначина $p = p(x,y) = \left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ и $q = q(x,y) = \left(\dfrac{\partial f}{\partial y}\right)_x$ изразимо x и y као функције од p и q и то заменимо у $f(x,y)$. Користећи x, y и f добијамо $g = f - px - qy$.
Да добијемо $f(x(p,q), y(p,q))$. Диференцијал функције g је
инверзна трансформација се добија на следећи начин.
... $dq = -x\,dp - y\,dq$. Стога је $x = x(p,q) = -\left(\dfrac{\partial g}{\partial p}\right)_q$ и

Заменом у $g(p,q)$ добијамо $g(x,y)$. Инверзна трансформација износи $f = g + px + qy$.

Често није потребно да трансформишемо све координате са изводима него само једну или више њих. Размотримо поново функцију $f(x,y)$. Желимо да заменимо x са парцијалним изводом по x, $p = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ али не и y координату (она је константа у трансформацији). Из једначине $p(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ изразимо $x = x(p,y)$ и заменимо у $f(x,y)$ да добијемо $f(p,y)$. Парцијална Лежандрова трансформација је тада $g(p,y) = f(p,y) - p \cdot x(p,y)$. Она је функција p и y као што смо желели. Полазећи од функције g можемо добити оригиналну функцију f на следећи начин. Диференцијал функције g износи $dg = df - pdx - xdp = q\,dy - xdp$. Из ове једначине следи да је $x = -\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_y$ и $q = \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_p$. q је једнако изводу g по y као и код оригиналне функције f али уз константну вредност p. Из једначине $x = x(p,y) = -\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_y$ изразимо p као функцију од x и y и заменимо у $g(p,y)$ да добијемо $g(x,y)$. Инверзна ~~Л~~ Лежандрова парцијална трансформација је тада $f = g + px$.

Термодинамички потенцијали

Лежандрове трансформације основне термодинамичке једначине у енергијској репрезентацији називају се термодинамички потенцијали. Размотримо сада термодинамичке потенцијале на примеру гаса са основном термодинамичком једначином $U = U(S,V,N)$.

Потенцијал	Замењене екстензивне променљиве	са	интензивном променљивом	Лежандрова трансформација		Диференцијал
Хелмхолцов $F(T,V,N)$	S		T	$F = U - TS$	$F = -PV + \mu N$	$dF = -SdT - PdV + \mu dN$
Енталпија $H(S,P,N)$	V		P	$H = U + PV$	$H = TS + \mu N$	$dH = TdS + VdP + \mu dN$
Гибсов $G(T,P,\mu)$	S,V		T,P	$G = U - TS + PV$	$G = \mu N$	$dG = -SdT + VdP + \mu dN$
Велики канонски $\Omega(T,V,\mu)$	S,N		T,μ	$\Omega = U - TS - \mu N$	$\Omega = -PV$	$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$

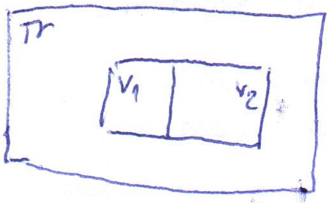
Не можемо трансформисати све екстензивне променљиве јер би тада термодинамички потенцијал био једнак нули (сетимо се да интензивне величине нису независне међусобно). Означимо са $U[P_1, P_2, \ldots]$ Лежандрову трансформацију основне термодинамичке једначине у енергијској репрезентацији, у којој смо екстензивне величине $X_1, X_2, \ldots$, заменили са интензивним величинама $P_1, P_2, \ldots$.

Варијациони принцип за термодинамичке потенцијале: ако је систем у контакту са резервоаром са интензивним параметрима $P_1^r, P_2^r, \ldots$ онда су равнотежне вредности координата система које нису условљене оне које минимизују термодинамички потенцијал $U[P_1, P_2, \ldots]$ за вредности $P_1 = P_1^r$, $P_2 = P_2^r, \ldots$. Даље, потребно је да важи у равнотежи $dU[P_1^r, P_2^r, \ldots] = 0$ и $d^2U[P_1^r, P_2^r, \ldots] > 0$.

Друга значајна особина термодинамичких потенцијала је да је рад извршен у реверзибилном процесу од стране система у контакту са резервоаром једнак смањењу одговарајућег термодинамичког потенцијала система. Зато се често термодинамички потенцијали називају слободним енергијама јер је њихова промена једнака доступном раду под условом константних интензивних параметара резервоара.

Пример: Размотрити равнотежу два суда уроњена у топлотни резервоар температуре T^r, раздвојена покретним зидом.

Решење:



Решимо прво задатак помоћу Хелмхолцовог потенцијала. Укупна запремина система је константна $V_1+V_2=V$, стога је $dV_1=-dV_2$. Укупан Хелмхолцов потенцијал система једнак је збиру Хелмхолцових потенцијала судова $F=F_1+F_2$, у равнотежи он је минималан $dF=dF_1+dF_2=0$, број молова гаса у судовима се не мења пошто је запремина једина величина која се мења $\frac{\partial F_1}{\partial V_1}dV_1+\frac{\partial F_2}{\partial V_2}dV_2=-P_1dV_1-P_2dV_2=0$. Користећи услов за промене запремина добијамо $(-P_1+P_2)dV_1=0$, тј. $P_1(T^r,V_1,N_1)=P_2(T^r,V_2,N_2)$. Проблем се своди на решавање две једначине са непознатим запреминама V_1 и V_2. Исти проблем се може решити у енергетској репрезентацији. На исти начин добијамо да су притисци једнаки $P_1(S_1,V_1,N_1)=P_2(S_2,V_2,N_2)$. У овом случају, притисак зависи од ентропије а не од температуре која је константна. Због тога нам требају још две једначине $T_1(S_1,V_1,N_1)=T^r$ и $T_2(S_2,V_2,N_2)=T^r$. На овај начин добијамо систем од четири једначине са четири непознате V_1, V_2, S_1 и S_2. Приметимо да је први начин решавања доста једноставнији.

Размотримо Лежандрове трансформације основне термодинамичке једначине у ентропијској репрезентацији, тј. термодинамичке потенцијале у ентропијској репрезентацији

потенцијал	Лежандрова трансформација	замењујемо екстензивну промељиву	са	интензивном промељивом
$S[\frac{1}{T}]$	$S[\frac{1}{T}]=S-\frac{1}{T}U=-\frac{F}{T}$	U		$\frac{1}{T}$
$S[\frac{P}{T}]$	$S[\frac{P}{T}]=S-\frac{P}{T}U$	V		$\frac{P}{T}$
$S[\frac{1}{T},\frac{P}{T}]$	$S[\frac{1}{T},\frac{P}{T}]=S-\frac{1}{T}U-\frac{P}{T}V=-\frac{G}{T}$	U, V		$\frac{1}{T}, \frac{P}{T}$
$S[\frac{1}{T},\frac{\mu}{T}]$	$S[\frac{1}{T},\frac{\mu}{T}]=S-\frac{1}{T}U+\frac{\mu}{T}N=-\frac{\Omega}{T}$	U, N		$\frac{1}{T}, \frac{\mu}{T}$

Овако дефинисани потенцијали немају велики утицај у термодинамици али имају огроман значај у статистичкој термодинамици. Они су директно повезани са партиционим функцијама.