

3. Термодинамика поверхности

Изменение энергии системы U происходит при совершении над ней работы каждой из сил X_i :

$$dU = \sum_1^k X_i dx_i$$

- Уравнения термодинамики это обобщение уравнений механики и связанных с ними понятий: силы, координаты, работы.
- Термодинамические силы и координаты.

$$dU = -PdV + Tds + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (3.14)$$

- энтропия s - параметр сопряженный с температурой T
- хим. потенциал μ – параметр сопряженный с количеством вещества n .

При наличии ряда компонентов суммируются вклады каждого в изменение химической составляющей энергии $\sum \mu_i dn_i$.

$$dU_p = -PdV + Tds_p + \sigma dA + \sum \mu_i dn_{ip} \quad (3.14p)$$

$$dU_\Gamma = -PdV + Tds_\Gamma + \sum \mu_i dn_{i\Gamma} \quad (3.14и)$$

$$dU_s = \sigma dA + Tds_s + \sum \mu_i dn_{is} \quad (3.15)$$

$s_s = s_p - s_\Gamma$ и $n_{is} = n_{ip} - n_{i\Gamma}$ - поверхностные избытки энтропии и компонента

Условие равновесия

Изменение одной из сил должно для сохранения равновесия компенсироваться соответствующим изменением других сил:

$$s_s dT + Ad\sigma + \sum n_{is} d\mu_i = 0 \quad (3.16)$$

- Это уравнение Гиббса-Дюгема

После деления на площадь поверхности:

$$d\sigma + S dT + \sum \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (3.17)$$

$$S = s_s / A, \quad \Gamma_i = n_{si} / A$$

$$T = \text{const}$$

Изотерма адсорбции Гиббса:

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3.23)$$

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

если $\Gamma_2 = 0$.

$$d\sigma = -\Gamma d\mu.$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c \qquad d\mu = RT dc/c$$

(3.24)

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$