3. Термодинамика поверхности

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

$$dU = \sum_{1}^{k} X_i dx_i \quad (3.1)$$

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

- Термодинамические силы и координаты.

$$dU = -Pdv + Tds + \sigma\, dA + \Sigma\, \mu_i\, dn_i \qquad (3.14)$$

- 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 $\Sigma\, \mu_i\, dn_i$.

$$dU_{\text{р}} = -Pdv + Tds_{\text{р}} + \sigma\, dA + \Sigma\, \mu_i\, dn_{i\text{р}} \qquad (3.14\text{р})$$

$$dU_{\text{г}} = -Pdv + Tds_{\text{г}} + \Sigma\, \mu_i\, dn_{i\text{г}} \qquad (3.14\text{и})$$

$$dU_{\text{s}} = \sigma\, dA + Tds_{\text{s}} + \Sigma\, \mu_i\, dn_{i\text{s}} \qquad (3.15)$$

$s_s = s_{\text{р}} - s_{\text{г}}$ и $n_{is} = n_{i\text{р}} - n_{i\text{г}}$ - поверхностные избытки энтропии и компонента

Условие равновесия

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

$$s_{\text{s}} dT + Ad\sigma + \Sigma\, n_{i\text{s}}\, d\mu_i = 0 \qquad (3.16)$$

- Это уравнение Гиббса-Дюгема

После деления на площадь поверхности:

$$d\sigma + S\,dT + \Sigma\,\Gamma_i\,d\mu_i = 0 \qquad (3.17)$$

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

$$T = const$$

Изотерма адсорбции Гиббса:

$$d\sigma = -\,\Sigma\,\Gamma_i\,d\mu_i \qquad (3.23)$$

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

если $\Gamma_2 = 0$.

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

$\mu = \mu_o + RT\,\mathbf{ln}c$ $\qquad$ $d\mu = RTdc/c$

(3.24)

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