Лекция 6

- Математический аппарат термодинамики.
- **Термодинамические потенциалы. Характеристические** функции.
- Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процесса. Соотношения Максвелла и их использование при расчетах энергии, энтальпии.

Лекция 5

Второй закон термодинамики. Энтропия – функция состояния. Изменение энтропии при необратимых процессах. Производство энтропии.

Для реакции

$$3KF(TB.) + AlF_3(TB) = K_3AlF_6(TB)$$

измерили тепловой эффект Q_V при температуре Т. Нужно посчитать энтальпию реакции ΔH_T . Какую формулу нужно использовать для самого точного расчета?

$$\Delta H_T = Q_V + (m - n)RT \qquad (1)$$

$$\Delta H_T = Q_V \quad (2)$$

$$\Delta H_T = Q_V + \Delta(pV) \quad (3)$$

Простым веществом для элемента **Pt** служит **Pt(тв)**. Какое из следующих утверждений верно?

- 1. Энтальпия образования твердой платины при T=298K $\Delta H_{F,298K}(Pt(\))=0$
- 2. Величина ΔC_p для реакции образования твердой платины равна нулю
- 3. При очень высокой температуре энтальпия образования твердой платины $\Delta H_{I\!\!\!I}$. (Pt(ms)) отличается от нуля.
- 4. Величина C_p для твердой платины равна нулю.

Мы знаем, что для реакции

$$3K(TB.) + Al(TB.) + 3F2(\Gamma a_3) = K3AlF6(TB)$$

величина Δc_{p} положительна.

Как меняется с температурой тепловой эффект реакции, Q_p ?

Растет (1)

Остается постоянной (2)

Трудно сказать (3)

Уменьшается (4)

Первый закон термодинамики.

У любой системы существует функция состояния, называемая внутренней энергией, U.

Второй закон термодинамики.

У любой системы существует функция состояния, называемая энтропией, S.

Полный дифференциал внутренней энергии, dU, равен:

Закрытая система
$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z$$

Полный дифференциал э*нтропии*, dS, равен:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \ ds_i \ge 0$$

Самопроизвольный процесс

Закрытая система

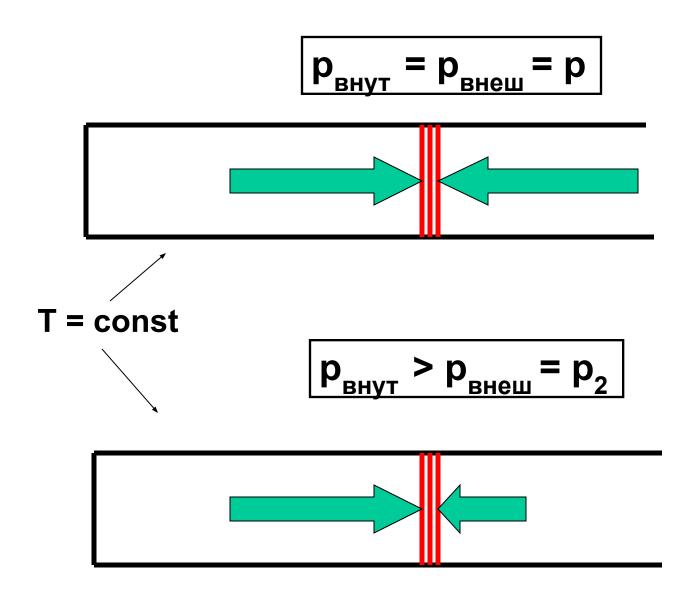
$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad ds_i = 0$$

 $dS = \frac{\delta Q}{T}$; $ds_i = 0$ Равновесный, Квазистатич. процесс

Система переходит из состояния 1 в состояние 2:

$$\int_{1}^{2} dS = \Delta S_{2 \leftarrow 1} = \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{1}^{2} dS_{i}$$

Квазистатическое и самопроизвольное расширение газа



Слова:

Квазистатический = равновесный = обратимый

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad ds_i = 0$$

Не квазистатический = <u>неравновесный</u>=необратимый = самопроизвольный

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \ ds_i \ge 0$$

Состояния равновесия.

Это состояния, к которым самопроизвольно стремится всякая система. Система сама не может выйти из состояния равновесия.

(Предварительное определение)

Пространство состояний, поверхность равновесия

- 1) В любом равновесном процессе энтропия системы не меняется.
- 2) В любом неравновесном процессе энтропия системы возрастает.
- 3) В любом неравновесном процессе энтропия изолированной системы возрастает.
- 4) Производство энтропии в системе может равняться нулю.
- 5) Если в системе происходят неравновесные процессы, энтропия системы возрастает.

Какие из этих формул для энтропии, S, системы - неправильные ?

$$1) dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i$$

$$2) dS_{U,n} = ds_i$$

$$3) dS_{U,V,n} = ds_i$$

4)
$$dS \geq 0$$

$$5) dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \le 0$$

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Фундаментальное уравнение

ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ (1+2 законы)

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z; \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \implies \delta Q = TdS - Tds_i$$

$$\delta Z = \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z = TdS - TdS_{isheu} p \qquad dV + \sum_{i} \mu dn$$

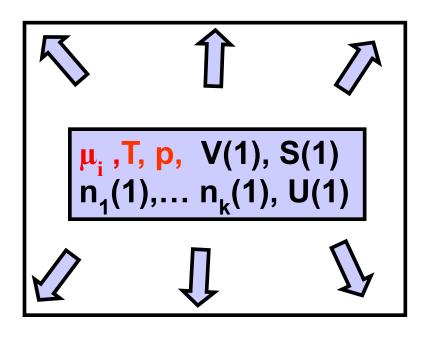
Равновесный процесс

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_j}; -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_j}; \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j \neq n_i}$$

Интенсивные и экстенсивные величины

 μ_i , T, p



$$\alpha V(1), \ \alpha S(1)$$

 $\alpha n_1(1), \dots \alpha n_k(1)$

(1)
$$\alpha$$

$$\alpha = f(\alpha V, \alpha S, \alpha n_1, \dots \alpha n_k)$$

$$T = g(\alpha V, \alpha S, \alpha n_1, \dots \alpha n_k) = g(V, S, n_1, \dots n_k)$$

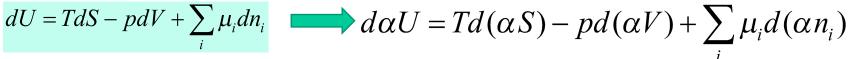
$$Z = X+Y; \quad Z = X/Y$$

ТЕОРЕМА ЭЙЛЕРА.

U – однородная функция V,S,n;

$$U = f(V, S, n_i)$$
 \longrightarrow $\alpha U = f(\alpha V, \alpha S, \alpha n_i)$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$





$$\frac{d(aU)}{da} = U + \alpha \frac{dU}{d\alpha} = T\left(\frac{daS}{da}\right) - p\left(\frac{d\alpha V}{da}\right) + \sum_{i=1}^{n} \mu_{i}\left(\frac{dan_{i}}{da}\right)$$



$$\frac{dU}{d\alpha}; \frac{dS}{d\alpha}; \frac{dV}{d\alpha}; \frac{dn_i}{d\alpha} = 0$$

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^{n} \mu_{i} n_{i}$$

УРАВНЕНИЕ ГИББСА-ДЮГЕМА.

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i} \mu_{1} dn_{i}$$

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^{n} \mu_{i} n_{i}$$

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i} + \sum_{i} n_{i} d\mu_{i}$$

$$SdT - Vdp + \sum_{i} n_{i} d\mu_{i} = 0;$$

$$p, T-const, \sum_{i} n_i d\mu_i = 0$$

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Построение характеристических функций

ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ (1+2 законы)

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z; \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \implies \delta Q = TdS - Tds_i$$
$$\delta Z = \sum_i \mu_i dn_i$$

Самопроизвольный процесс

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z = TdS - TdS_{ineu} p \qquad dV + \sum_{i} \mu dn$$

ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ (1+2 законы)

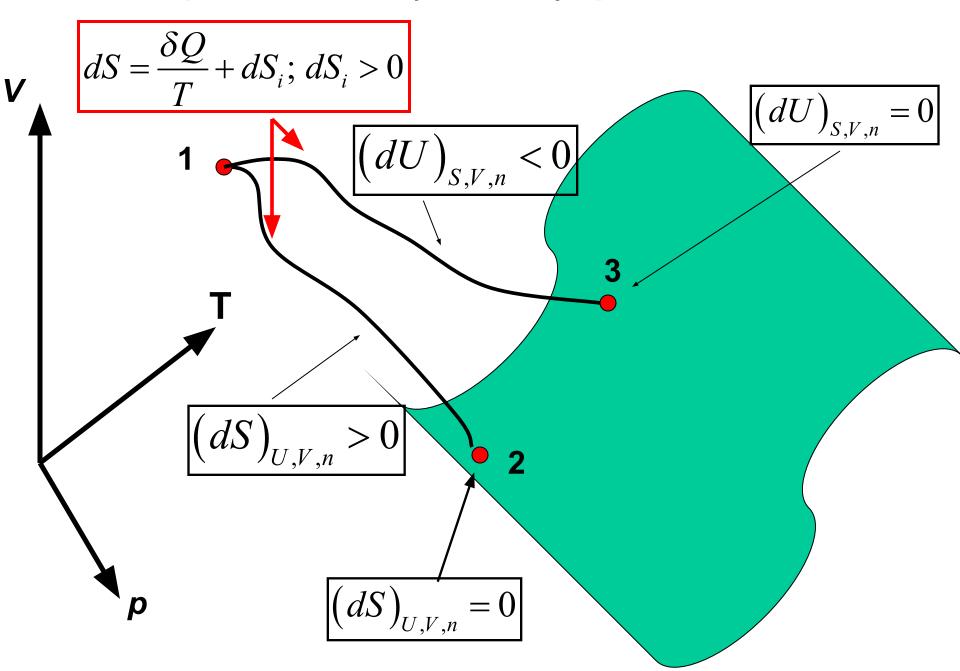
$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z = TdS - TdS_{\dot{e}Heu}p \qquad dV + \sum_{i} \mu dn$$

$$S, V, n_i = const. \left(dU\right)_{S,V,n_i} = -Tds_i \le 0; U \to \min$$

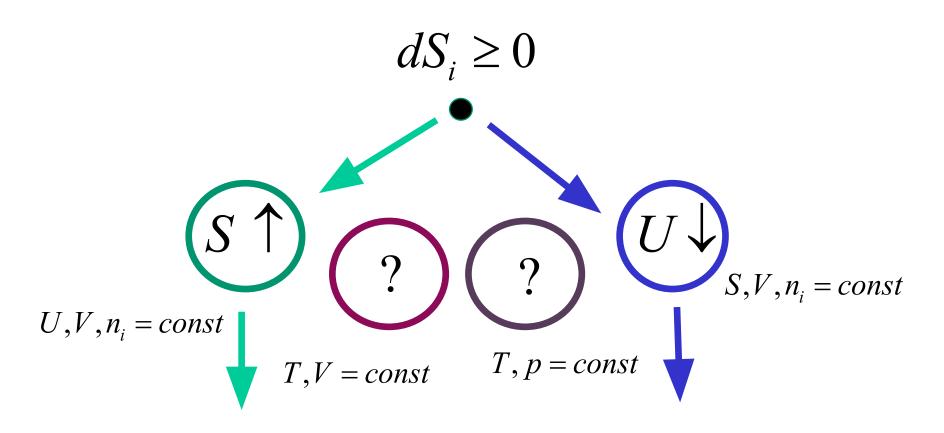
$$TdS = dU + Tds_{isheu} p \qquad dV - \sum_{i} \mu \, dn$$

$$U, V, n_i = const. \left(dS \right)_{U, V, n_i} = ds_i \ge 0; S \longrightarrow \max$$

Самопроизвольные (1 □ 2, 1 □ 3) процессы



Движение системы к равновесию.



$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i}; -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i}$$

Построение термодинамических потенциалов.

$$Pashp(\textit{Ec,We}, n_i), \xrightarrow{S,V,n_i=const}$$

$$Pashp(\textit{Ec,We}, n_i), \xrightarrow{T,V,n_i=const}$$

$$Pashp(\textit{Ec,We}, n_i), \xrightarrow{T,p,n_i=const}$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_j}; -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_j}$$

Преобразование Лежандра

Есть функция: f(x)

Необходимо построить функцию: $g(f'(x)) \Leftrightarrow f(x)$

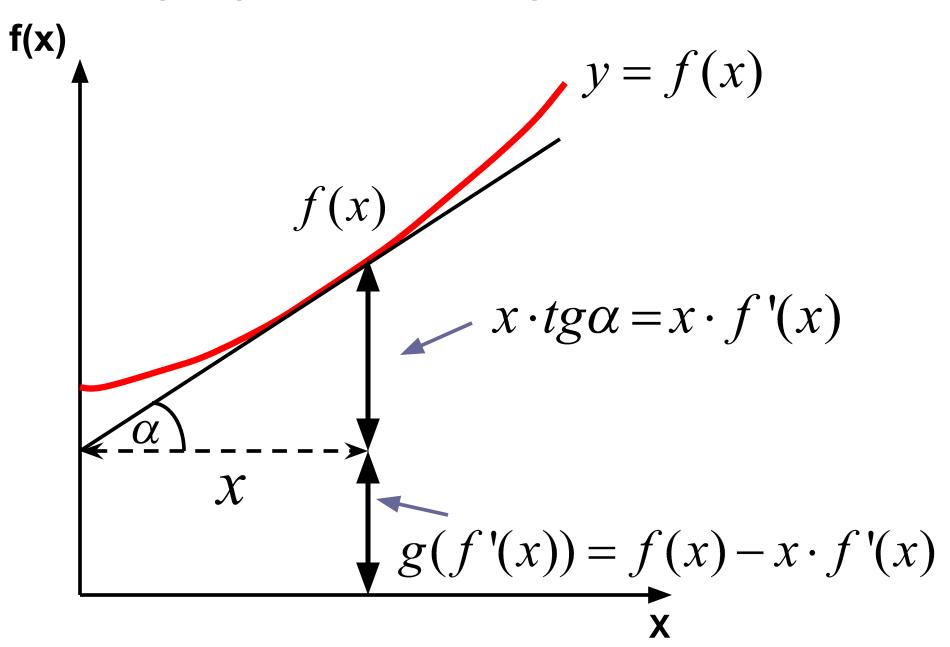
Рецепт:
$$g(f'(x)) = f(x) - f'(x) \times x$$

Проверка:

$$dg(f'(x)) \Leftrightarrow df(x) - f'(x)dx - xdf'(x) = -xdf'(x)$$

$$f(x) = \sin x$$
; $g(\cos x) = \sin x - x \cos x$

Преобразование Лежандра



ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛЕЖАНДРА.

$$U(S,V,n_i) \Leftrightarrow F(T,V,n_i)$$

$$S \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T$$

$$F(T,V,n_i) = U(S,V,n_i) - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} S = U - TS$$

$$F = U - TS$$

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛЕЖАНДРА.

$$U(S,V,n_i) \Leftrightarrow G(T,p,n_i)$$

$$S \quad \Longleftrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T \qquad V \\ \longleftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V,n_i} = -p$$

$$G(T, p, n_i) = U(S, V, n_i) - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} V = U - TS + pV$$

$$G = U - TS + pV$$

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛЕЖАНДРА.

$$U(S,V,n_i) \Leftrightarrow H(S,p,n_i)$$

$$V \iff \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V,n_i} = -p$$

$$H(S, p, n_i) = U(S, V, n_i) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} V = U + pV$$

$$H = U + pV$$

Как работает энергия Гиббса, G = U-TS+pV? Равновесный процесс

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$

$$dG(T, p, n_i) = -SdT + Vdp + \sum_{i} \mu_i dn_i$$

Самопроизвольный процесс

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i} - Tds_{i}$$

$$dG(T, p, n_{i}) = -SdT + Vdp + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i} - Tds_{i}$$

$$dG_{T,p,n_i} = -Tds_i \le 0$$

Как работают характеристические функции?

$$U = TS - pV + \sum_{i} \mu_{i} n_{i}; dU = TdS - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i} - Tds_{i}$$

$$dU_{S,V,n_{i}} = -Tds_{i} \le 0$$

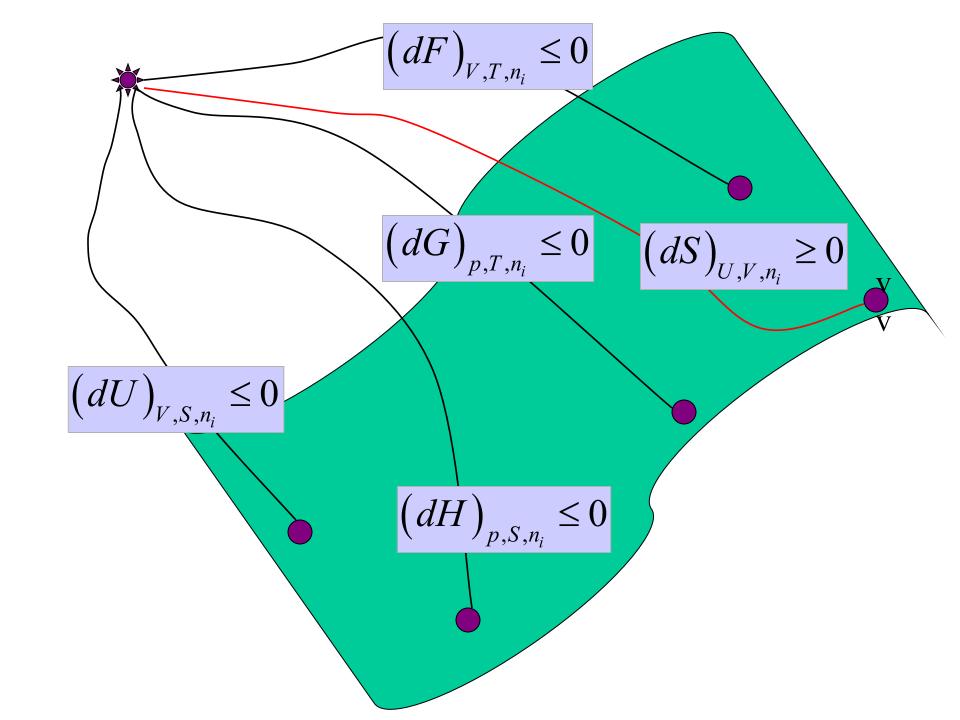
$$H = U + pV; dH = TdS + Vdp + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i} - TdS_{i}$$
$$dH_{S,p,n_{i}} = -TdS_{i} \le 0$$

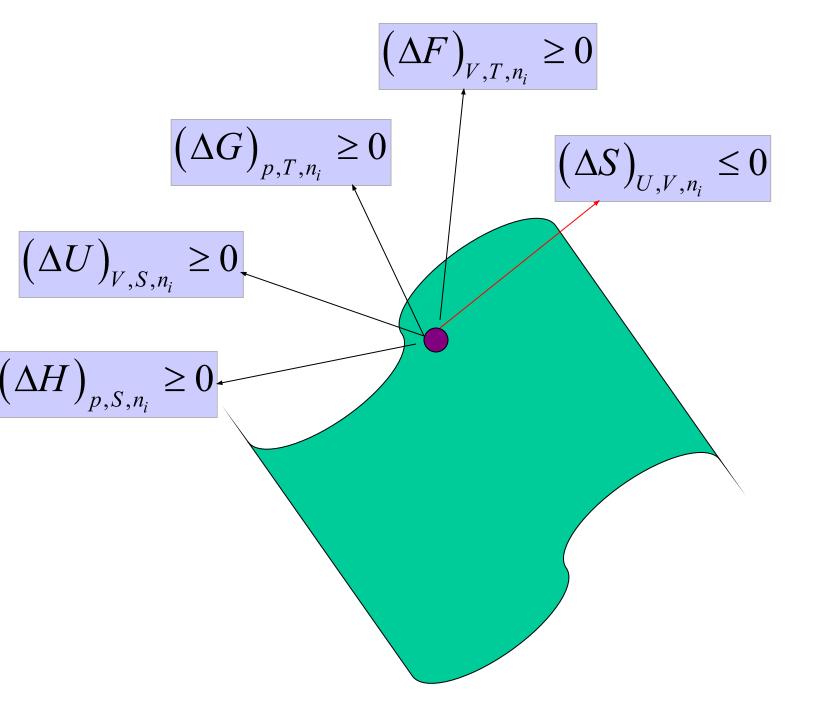
$$F = U - TS; dF = -SdT - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i} - Tds_{i}$$

$$dF_{T,V,n_{i}} = -Tds_{i} \le 0$$

$$G = U - TS + pV; \ dG = -SdT + Vdp + \sum_{i} \mu_{i}dn_{i} - Tds_{i}$$

$$dG_{T,p,n_{i}} = -Tds_{i} \le 0$$

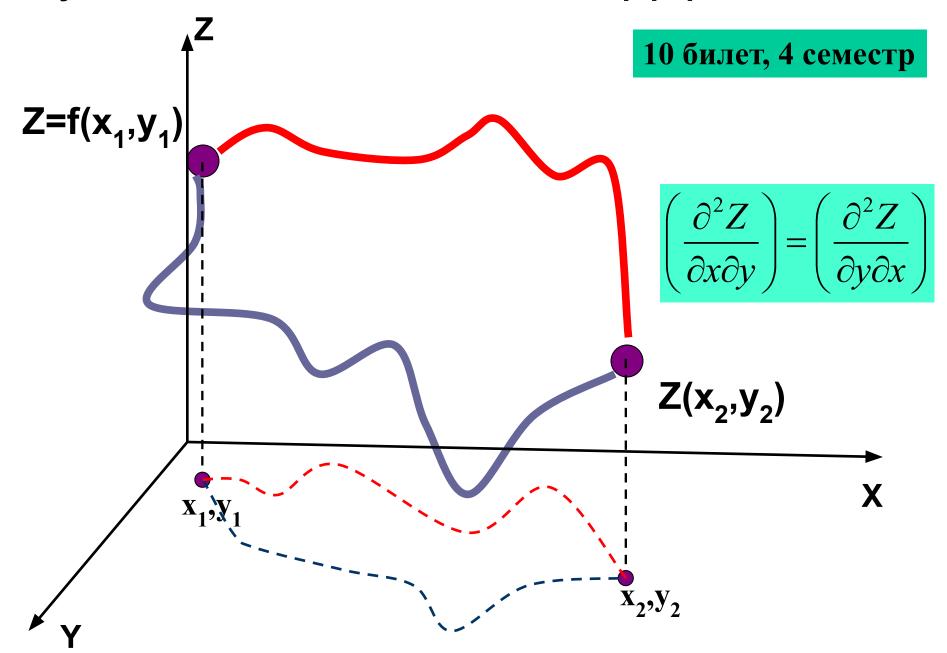




МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Соотношения Максвелла

Функция состояния. dZ - полный дифференциал ??



Соотношения Максвелла

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$

$$\left(\frac{\partial^{2} F}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^{2} F}{\partial V \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_{i}} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, n_{i}}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$

$$\left(\frac{\partial^{2} G}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial^{2} G}{\partial p \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, n} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, n_{i}}$$

Внутренняя энергия идеального газа при T =const не зависит от объема?

$$dU = TdS - pdV; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Используем соотношение Максвелла!

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} - p;$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V} = \left(\frac{\partial \frac{RT}{V}}{\partial T}\right)_{V} = \frac{R}{V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} - p = \frac{RT}{V} - p = 0$$

Энтальпия идеального газа при T=const не зависит от давления?

$$dH = TdS + Vdp;$$
 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$

Используем соотношение Максвелла!

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T} = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T} + V;$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p} = -\left(\frac{\partial \frac{RT}{p}}{\partial T}\right)_{p} = -\frac{R}{p}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T} = T \times \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}\right] + V = -\frac{RT}{p} + V = 0$$

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, μ_i

Определения химического потенциала

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}; \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n_{i}}\right)_{S,V,n_{i\neq i}} = \mu_{i}$$

$$dH = SdT + Vdp + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}; \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial n_{i}}\right)_{S, p, n_{i \neq i}} = \mu_{i}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}; \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial n_{i}}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = \mu_{i}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}; \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i}}\right)_{T, p, n_{i\neq i}} = \mu_{i}$$

Химический потенциал

$$T,p = const$$

$$\mu_{1} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{1}}\right)_{T,p,n_{2},...n_{k}} \approx \frac{G(n_{1} + 1, n_{2}...n_{k}) - G(n_{1}, n_{2}...n_{k})}{1};$$

$$n_1, n_2 \dots n_k \mathbb{I}$$

Химический потенциал

$$S,V = const$$

$$\mu_{1} = \left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{n}_{1}}\right)_{s,v,n_{2},...n_{k}} \approx \frac{\mathbf{U}(\mathbf{n}_{1}+1,\mathbf{n}_{2}...\mathbf{n}_{k})-\mathbf{U}(\mathbf{n}_{1},\mathbf{n}_{2}...\mathbf{n}_{k})}{1};$$

$$n_1, n_2 \dots n_k \mathbb{I}$$
 1

Химический потенциал

$$U = TS - pV + \sum_{i} \mu_{i} n_{i}; \quad G = U - TS + pV$$

$$G = \sum_{i} \mu_{i} n_{i}$$

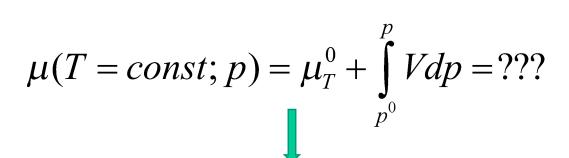
 $n_1 = 1; n_2, ..., n_i = 0; G = \mu_1$

Химический потенциал идеального газа

$$\mu(T = const; p) = \mu_T^0 + \int_{p^0}^p V dp = \mu_T^0 + \int_{p^0}^p \frac{RT}{p} dp = \mu_T^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

Химический потенциал реального газа

$$\mu(T = const; p) = \mu_T^0 + \int_{p^0}^p V dp = \mu_T^0 + \int_{p^0}^p \frac{RT}{p} dp = \mu_T^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$



$$\mu_T = \mu_T^0 + RT \ln \frac{f(p,T)}{p^0}$$

Химический потенциал идеального и реального газа

$$\mu_{u\partial.}(T;p) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$\mu_{pean}(T,p) = \mu^{0}(T) + RT \ln \frac{f(p,T)}{p^{0}}$$