

# Лекция 6

**Математический аппарат термодинамики.**

**Термодинамические потенциалы. Характеристические функции.**

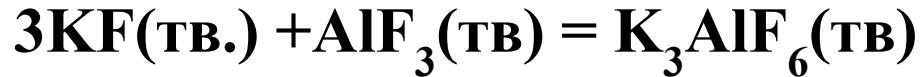
**Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процесса. Соотношения Максвелла и их использование при расчетах энергии, энтальпии.**

# Лекция 5

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

1 балл

Для реакции



измерили тепловой эффект  $Q_V$  при температуре  $T$ .

Нужно посчитать энтальпию реакции  $\Delta H_T$ . Какую формулу нужно использовать для самого точного расчета?

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

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

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

---

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

1. Энтальпия образования твердой платины при  $T = 298\text{K}$

$$\Delta H_{f,298\text{K}}(\text{Pt}(\text{тв})) = 0$$

2. Величина  $\Delta C_p$  для реакции образования твердой платины  
равна нулю

3. При очень высокой температуре энтальпия образования  
твердой платины  $\Delta H_{f,}(\text{Pt}(\text{тв}))$  отличается от нуля.

4. Величина  $C_p$  для твердой платины равна нулю.

1 балл

Мы знаем, что для реакции



величина  $\Delta c_p$  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 энтропии,  $dS$ , равен:

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

Самопроизвольный процесс

Закрытая система

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

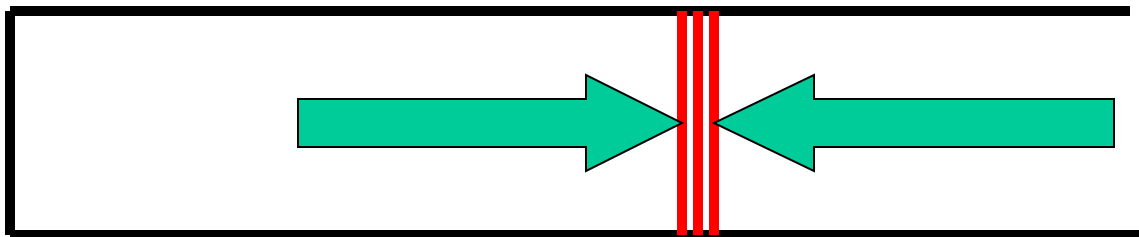
Равновесный,  
Квазистатич. процесс

Система переходит из состояния 1 в состояние 2:

$$\int_1^2 dS = \Delta S_{2 \leftarrow 1} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 ds_i$$

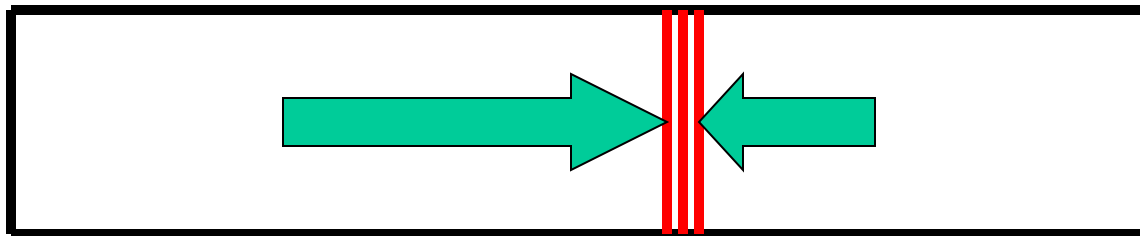
# Квазистатическое и самопроизвольное расширение газа

$$p_{\text{внут}} = p_{\text{внеш}} = p$$



$T = \text{const}$

$$p_{\text{внут}} > p_{\text{внеш}} = p_2$$





Слова:

Квазистатический = равновесный = обратимый

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

Не квазистатический = неравновесный = необратимый  
= самопроизвольный

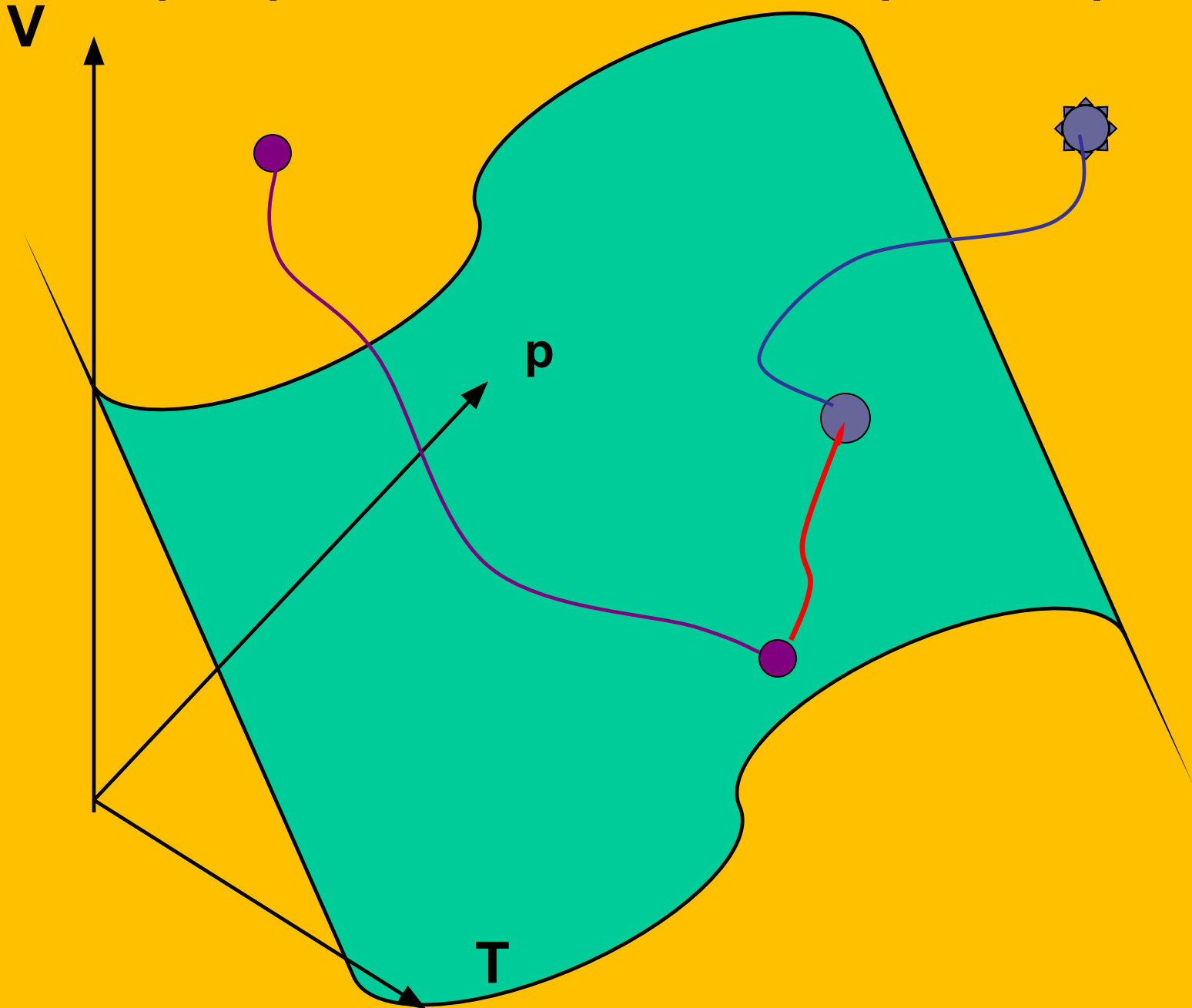
$$dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \quad ds_i \geq 0$$

# **Состояния равновесия.**

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

*(Предварительное определение)*

# Пространство состояний, поверхность равновесия



Выберите правильные утверждения:

2 балла

- 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 ?

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

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

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

$$4) dS \geq 0$$

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

# МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Фундаментальное уравнение

# ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ (1+2 законы)

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

$$\delta Z = \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z = TdS - Tds_{\text{внеш}} - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

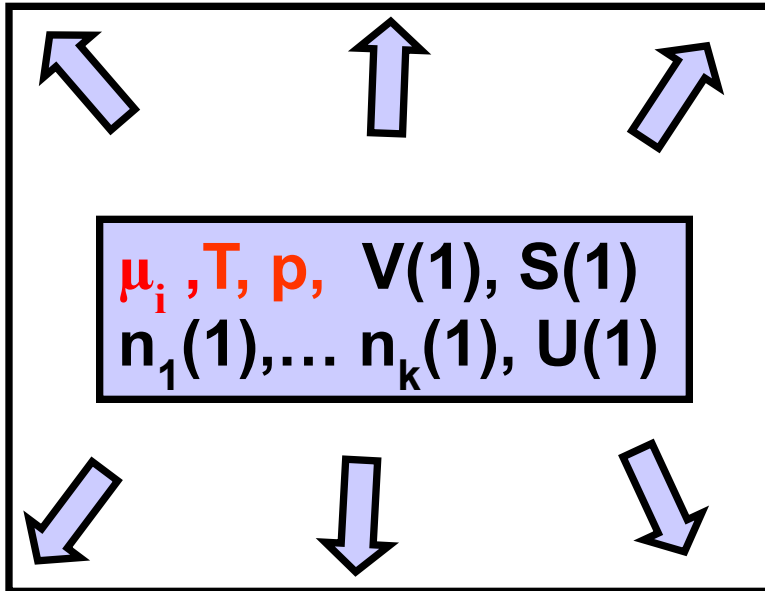
Равновесный процесс

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

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

# Интенсивные и экстенсивные величины

$\mu_i, T, p$



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

$$(1) \xrightarrow{\alpha} (\alpha 1)$$

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

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

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



# ТЕОРЕМА ЭЙЛЕРА.

$U$  – однородная функция  $V, S, n_i$

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

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \longrightarrow \quad d\alpha U = Td(\alpha S) - pd(\alpha V) + \sum_i \mu_i d(\alpha n_i)$$



$$\frac{d(\alpha U)}{d\alpha} = U + \alpha \frac{dU}{d\alpha} = T \left( \frac{d\alpha S}{d\alpha} \right) - p \left( \frac{d\alpha V}{d\alpha} \right) + \sum_1^n \mu_i \left( \frac{d\alpha n_i}{d\alpha} \right)$$



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

$$U = TS - pV + \sum_1^n \mu_i n_i$$

## УРАВНЕНИЕ ГИББСА-ДЮГЕМА.

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$U = TS - pV + \sum_1^n \mu_i n_i$$



$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$



$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0;$$

$$p, T - const, \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

# МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Построение характеристических функций

# ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ (1+2 законы)

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

$$\delta Z = \sum_i \mu_i dn_i$$

Самопроизвольный процесс

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z = TdS - Tds_{\text{внеш}} - p dV + \sum_i \mu dn$$

# ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ (1+2 законы)

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z = TdS - Tds_{\text{внеш}} - p dV + \sum_i \mu dn$$

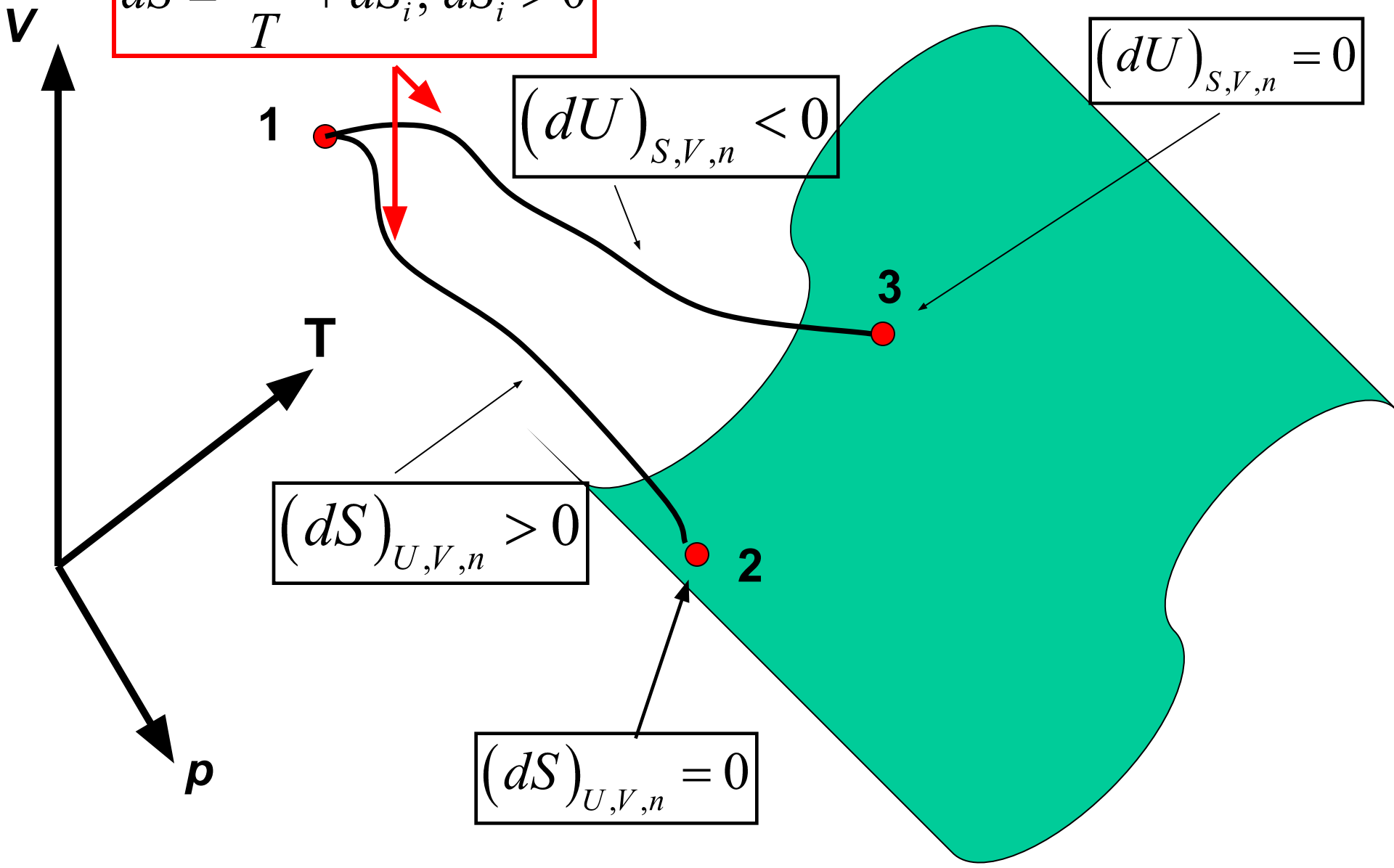
$$S, V, n_i = \text{const.} \quad (dU)_{S, V, n_i} = -Tds_i \leq 0; \quad U \rightarrow \min$$

$$TdS = dU + Tds_{\text{внеш}} + p dV - \sum_i \mu dn$$

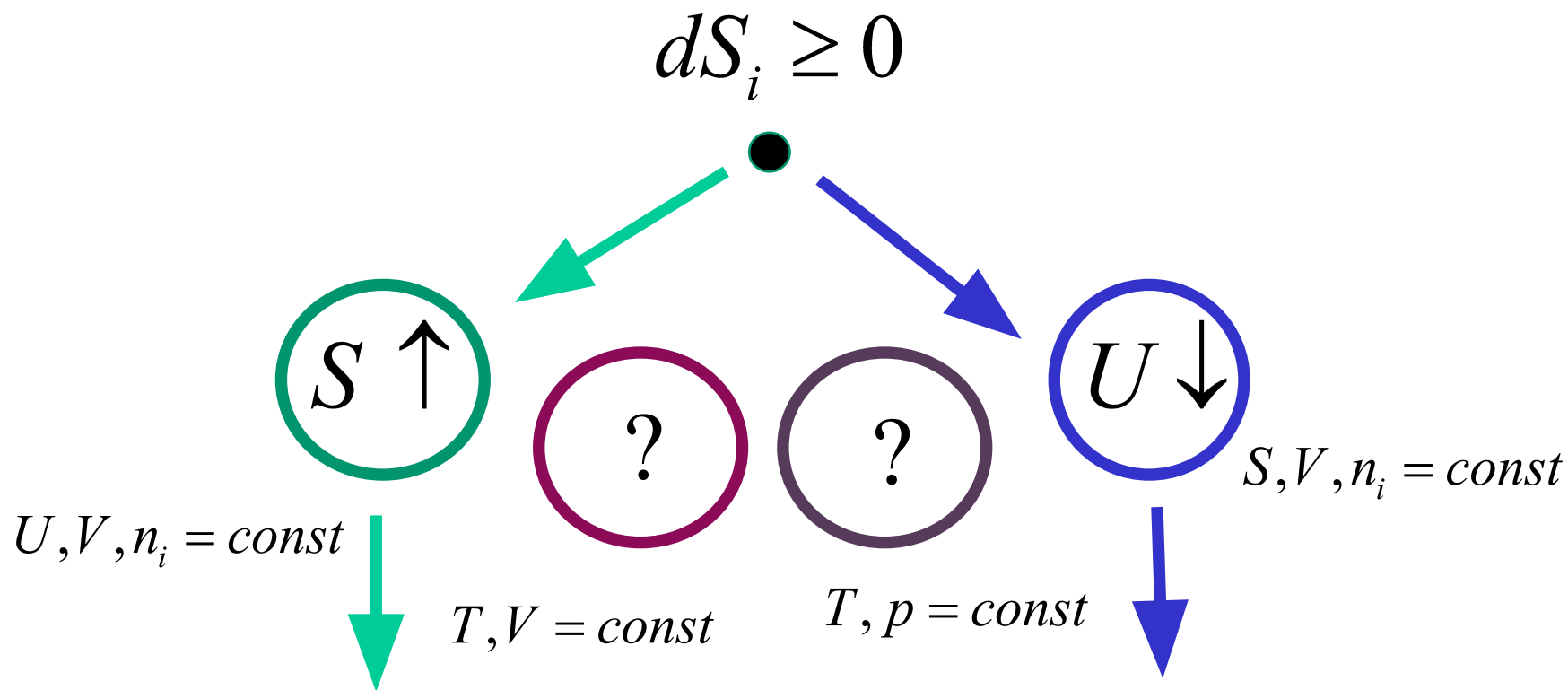
$$U, V, n_i = \text{const.} \quad (dS)_{U, V, n_i} = ds_i \geq 0; \quad S \rightarrow \max$$

# Самопроизвольные (1→2, 1→3) процессы

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i; dS_i > 0$$

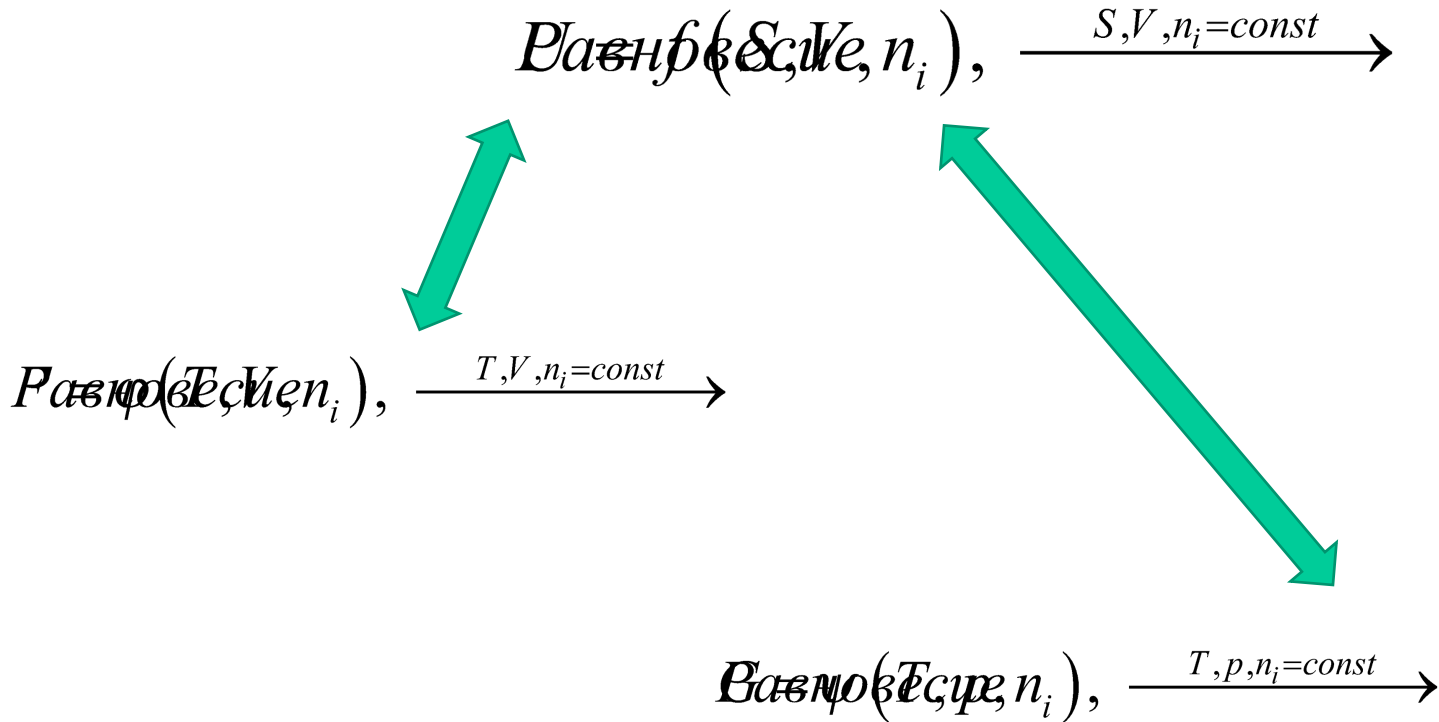


# Движение системы к равновесию.



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

# Построение термодинамических потенциалов.



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



## Преобразование Лежандра

Есть функция:  $f(x)$

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

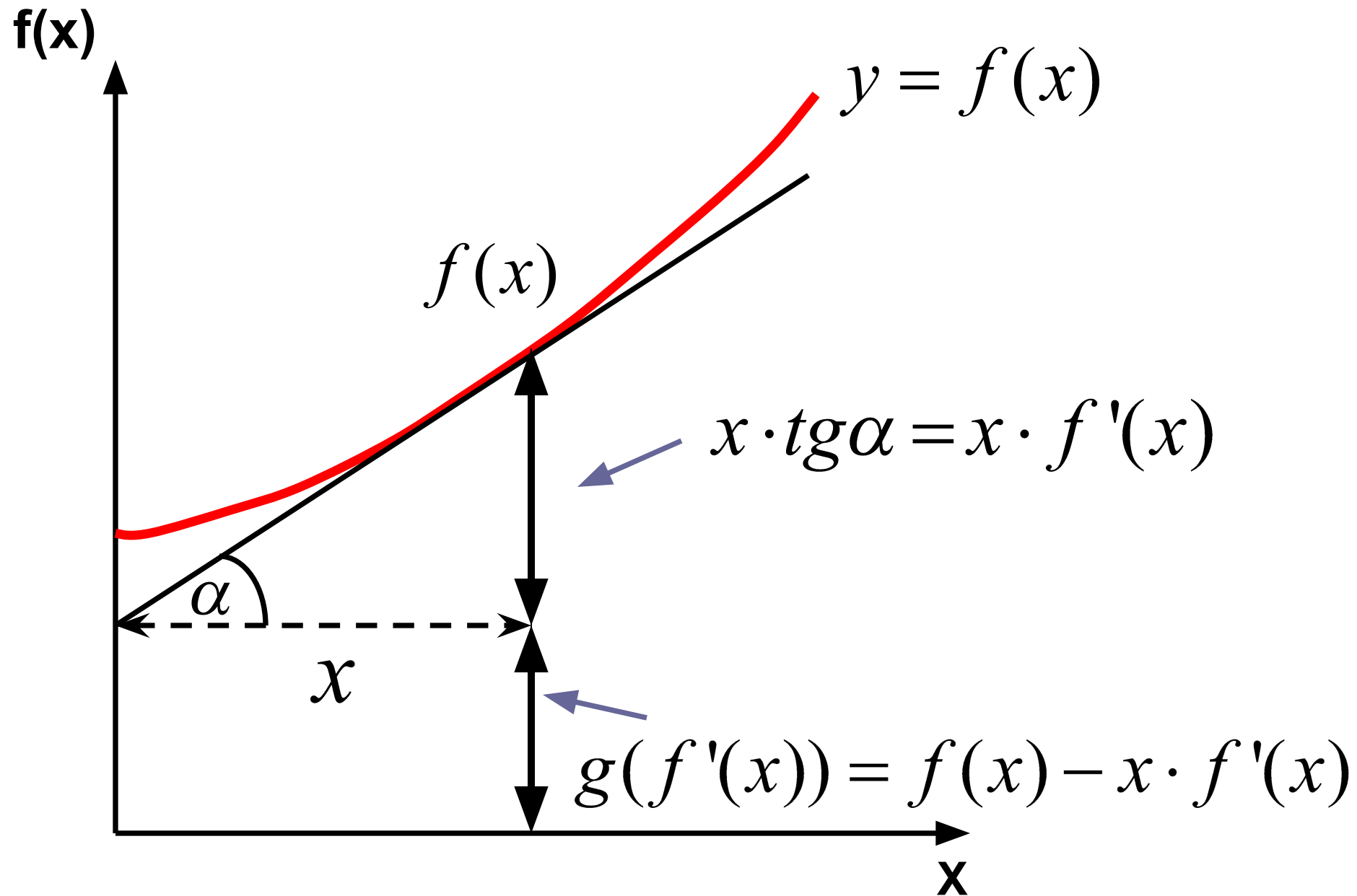
Рецепт:  $g(f'(x)) = f(x) - f'(x) \times x$

Проверка:

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

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

# Преобразование Лежандра



## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛЕЖАНДРА.

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

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

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

$$F = U - TS$$

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛЕЖАНДРА.

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

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

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

$$G = U - TS + pV$$

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛЕЖАНДРА.

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

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

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

$$H = U + pV$$

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

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i - Tds_i$$

$$dG(T, p, n_i) = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i - Tds_i$$

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

Как работают характеристические функции?

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i; dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i - Tds_i$$

$$dU_{S,V,n_i} = -Tds_i \leq 0$$

$$H = U + pV; dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i - Tds_i$$

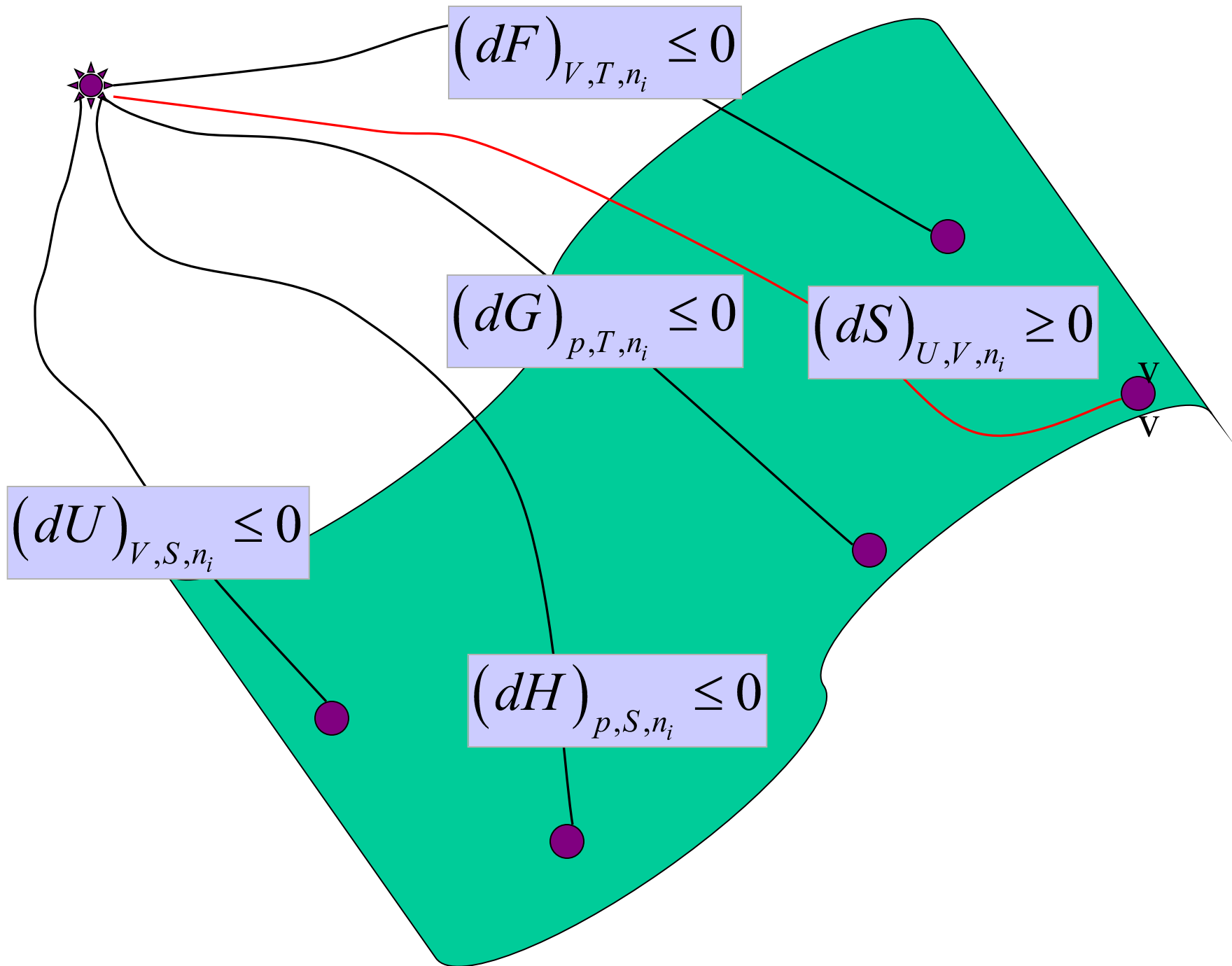
$$dH_{S,p,n_i} = -Tds_i \leq 0$$

$$F = U - TS; dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i - Tds_i$$

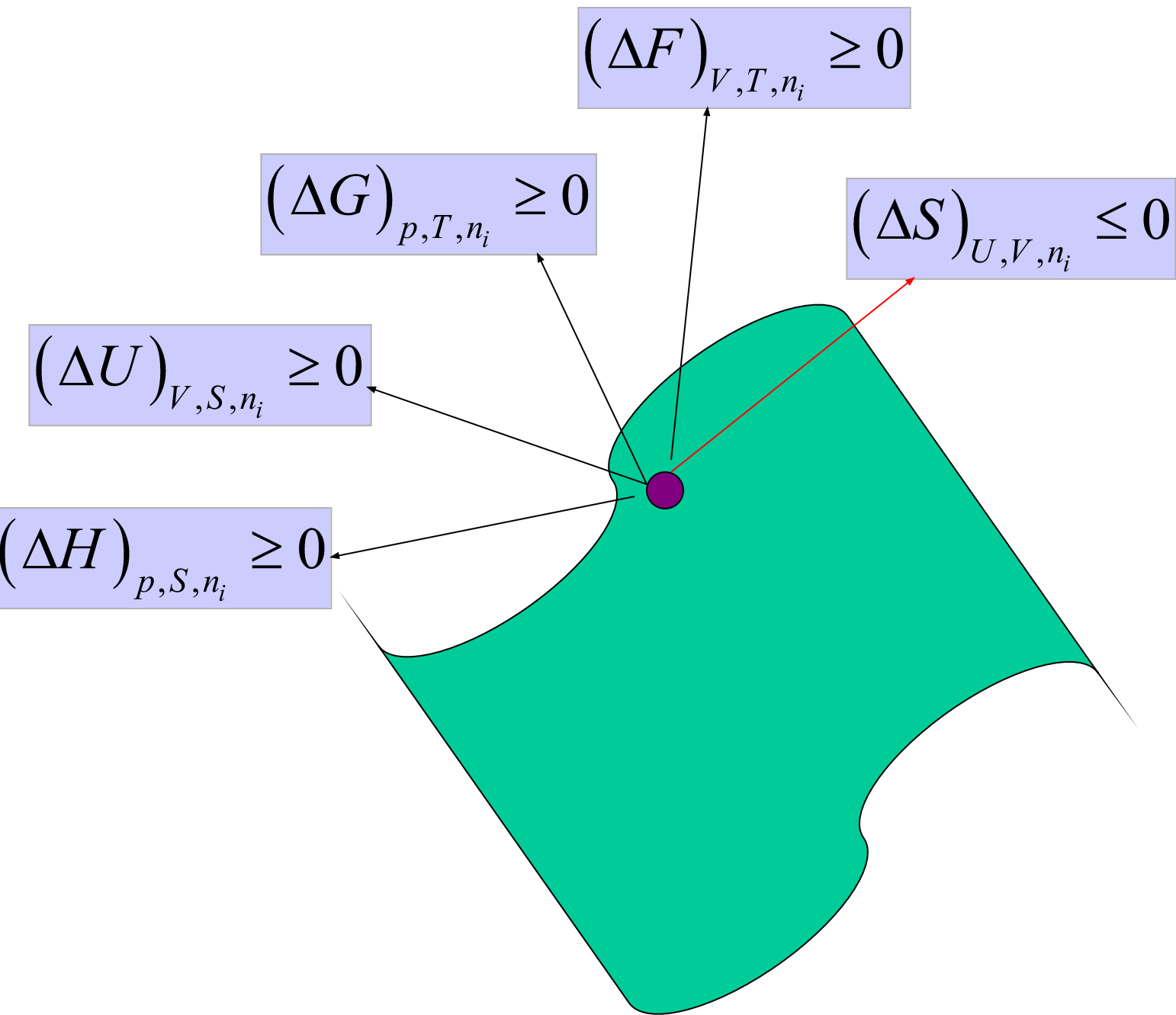
$$dF_{T,V,n_i} = -Tds_i \leq 0$$

$$G = U - TS + pV; dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i - Tds_i$$

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





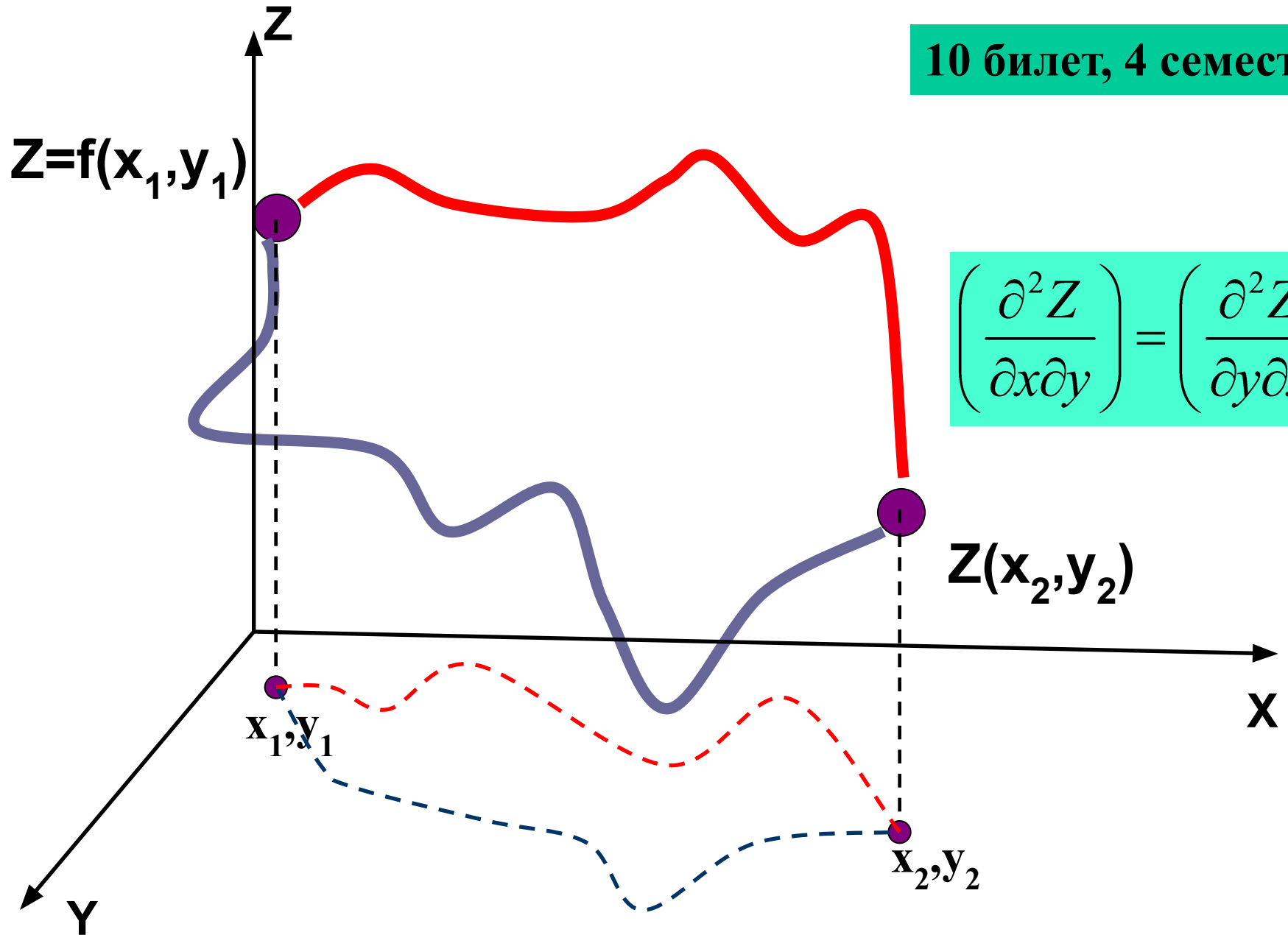


# МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Соотношения Максвелла

# Функция состояния. $dZ$ - полный дифференциал ??

10 билет, 4 семестр



$$\left( \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} \right) = \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} \right)$$

## Соотношения Максвелла

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

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

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

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

Внутренняя энергия идеального газа при  $T = \text{const}$  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  $T = \text{const}$  не зависит от давления?

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

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,  $\mu_i$

## Определения химического потенциала

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i; \quad \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

$$dH = SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i; \quad \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

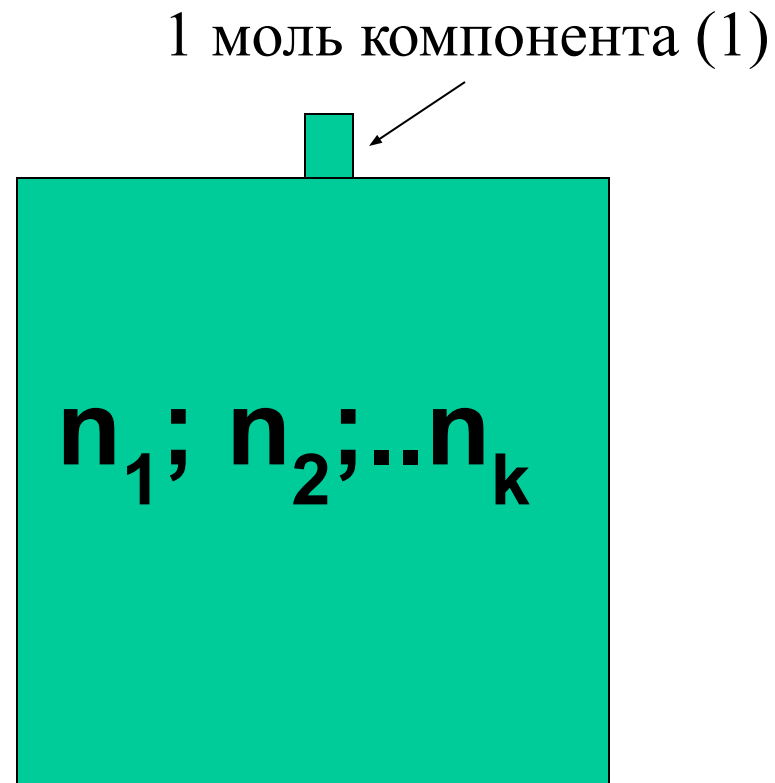
$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i; \quad \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i; \quad \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i$$



# Химический потенциал

$$T, p = \text{const}$$



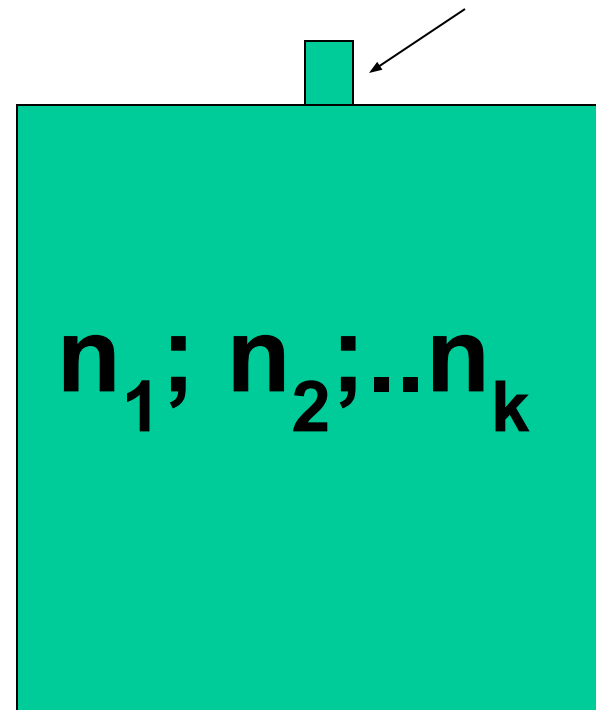
$$\mu_1 = \left( \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \mathbf{n}_1} \right)_{T, p, n_2, \dots, n_k} \approx \frac{\mathbf{G}(n_1 + 1, n_2, \dots, n_k) - \mathbf{G}(n_1, n_2, \dots, n_k)}{1};$$

$n_1, n_2, \dots, n_k \boxtimes 1$

# Химический потенциал

$$S, V = \text{const}$$

1 моль компонента (1)

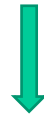


$$\mu_1 = \left( \frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, n_2, \dots, n_k} \approx \frac{U(n_1 + 1, n_2, \dots, n_k) - U(n_1, n_2, \dots, n_k)}{1};$$

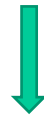
$n_1, n_2, \dots, n_k \ll 1$

## Химический потенциал

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i; \quad G = U - TS + pV$$



$$G = \sum_i \mu_i n_i$$



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

## Химический потенциал идеального газа

$$n_1 = 1; \quad G = \mu_1; \quad d\mu = -SdT + Vdp$$



$$\mu(T = const; p^0 = 1, \quad ) = \mu_T^0$$



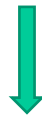
$$\mu(T = const; p) = \mu_T^0 + \int_{p^0}^p Vdp = \mu_T^0 + \int_{p^0}^p \frac{RT}{p} dp = \mu_T^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

## Химический потенциал реального газа

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



$$\mu(T = \text{const}; p) = \mu_T^0 + \int_{p^0}^p V dp = ???$$



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

## Химический потенциал идеального и реального газа

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

||

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