

Лекция 5.

Внутренняя энергия - однородная функция первого порядка от S, V, n_i .

М. стр.89-99.

Изменение U – внутренней энергии гомогенной открытой системы в равновесном процессе описывается уравнением:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

$T, -p, \mu_i$ - это частные производные внутренней энергии, соответственно, по энтропии, объему и числам молей,

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

Уравнение (1) называется *фундаментальным уравнением* или *объединенным уравнением Первого и Второго законов*. (Сначала записывается выражение для dU по Первому закону, а затем δQ заменяется на TdS в соответствие со Вторым законом).

Внутренняя энергия U и переменные S, V, n_i – экстенсивные параметры системы. Поэтому U является *однородной функцией первого порядка* от своих переменных (S, V, n_i) по определению..

Однородность означает, что если

$$U = f(S, V, n_i) \quad (2a)$$

то

$$aU = f(aS; aV; an_i) \quad (2б)$$

где a – любое число, $a > 0$.

Примеры однородных функций:

$$Z = X + Y; \quad \frac{X^2}{Y} + Y \quad X \ln\left(\frac{Y}{X}\right) + \frac{Y^2}{X}$$

Пример неоднородной функции:

$$Z = \frac{X^3}{Y} + Y$$

Для однородных функций выполняется теорема Эйлера. Согласно этой теореме, из соотношения (1) следует, что

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} V + \sum_1^n \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j \neq n_i} n_i; \quad (3)$$

Теорема доказывается дифференцированием обеих частей (2б) по a , как по переменной:

$$\frac{d(aU)}{da} = \left(\frac{\partial aU}{\partial aS} \right)_{V, n_i} \left(\frac{daS}{da} \right) + \left(\frac{\partial aU}{\partial aV} \right)_{S, n_i} \left(\frac{daV}{da} \right) + \sum_1^n \left(\frac{\partial aU}{\partial an_i} \right)_{V, S, n_j \neq n_i} \left(\frac{dan_i}{da} \right) =$$

$$U = \left(\frac{\partial aU}{\partial aS} \right)_{V, n_i} S + \left(\frac{\partial aU}{\partial aV} \right)_{S, n_i} V + \sum_1^n \left(\frac{\partial aU}{\partial an_i} \right)_{V, S, n_j \neq n_i} n_i; \quad (4)$$

Выражение (4) справедливо при любом a . При $a = 1$ получаем

$$U = TS - pV + \sum_1^n \mu_i n_i \quad (5)$$

T, p, μ являются однородными функциями нулевого порядка от переменных (S, V, n_i) , т.е. можно увеличить S, V, n_i одновременно в a раз, и при этом температура, давление и химические потенциалы в системе не изменятся!

Возьмем полный дифференциал от выражения (5) и сравним с (1). Видим, что должно быть

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (6)$$

Выражение (6) называется уравнением Гиббса-Дюгема. При условии $T = \text{const}; p = \text{const}$ получаем известную форму этого уравнения:

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad \text{при } dT, dp = 0 \quad (7)$$

Уравнение Гиббса-Дюгема выполняется для любой равновесной, однородной системы, для любой равновесной фазы.

Различные формулировки Второго закона.

П. стр. 52-55.

Мы выяснили (см. Уравнение 16 в лекции 4), что для любых самопроизвольных и квазистатических процессов при

$$dU = 0, \quad dV = 0, \quad dn_i = 0 \text{ (изолированная система!):}$$

$$(dS)_{U,V,n_i} \geq 0 \quad (8)$$

Знак $>$ относится к самопроизвольному процессу, а знак $=$ - к квазистатическому. U , V и n_i являются в этой записи *естественными переменными* для энтропии.

Если у системы поддерживаются постоянными энтропия, объем и числа молей, то для внутренней энергии выполняется условие

$$(dU)_{S,V,n_i} \leq 0 \quad (9)$$

(см. Уравнение 21 в лекции 4). Объем V , энтропия S и числа молей n_i являются *естественными переменными* для внутренней энергии U . Конечно, можно представить U как функцию других переменных, например, T , V и n_i , но тогда условие (9) выполняться не будет.

Выражения (8) и (9) - это формулировки Второго закона термодинамики при различных ограничениях. Например, неравенство (9) дает следующую формулировку: *в системах с постоянной энтропией, объемом и числами молей внутренняя энергия остается постоянной в любых квазистатических процессах и убывает в самопроизвольных процессах.*

U, V, S - не слишком удобные естественные переменные. Часто встречаются системы, в которых изменения происходят при постоянстве $p, T; n_i$ или V, T, n_i .

Построим новые функции состояния, которые будут, подобно внутренней энергии, обладать свойством (9), однако, при условии постоянства других, более удобных, естественных переменных. Построение этих новых функций проведем с помощью *преобразования Лежандра*.

Преобразование Лежандра. (На примере функции одной переменной).

М. стр. 85-88., стр. 99-109

Пусть имеется исходная функция $y = f(x)$. Построим функцию $g = g\left(\frac{df(x)}{dx}\right)$.

Новая функция должна зависеть не от x , а от нового аргумента- производной $\frac{df(x)}{dx}$.

Между функциями y и g должно существовать взаимно однозначное соответствие.

Новая функция g описывается уравнением

$$g = f(x) - \frac{df(x)}{dx} x \quad (10)$$

Функция g - это результат преобразования Лежандра, совершенного над функцией $f(x)$.

Покажем, что новая функция, действительно, зависит от производной $\frac{df(x)}{dx}$:

$$\begin{aligned} dg &= df(x) - d\left(\frac{df(x)}{dx} * x\right) = \frac{df(x)}{dx} dx - \frac{df(x)}{dx} dx - x d\left(\frac{df(x)}{dx}\right) = \\ &= -x d\left(\frac{df(x)}{dx}\right) \end{aligned} \quad (11)$$

Рис. 1 описывает преобразование Лежандра графически.

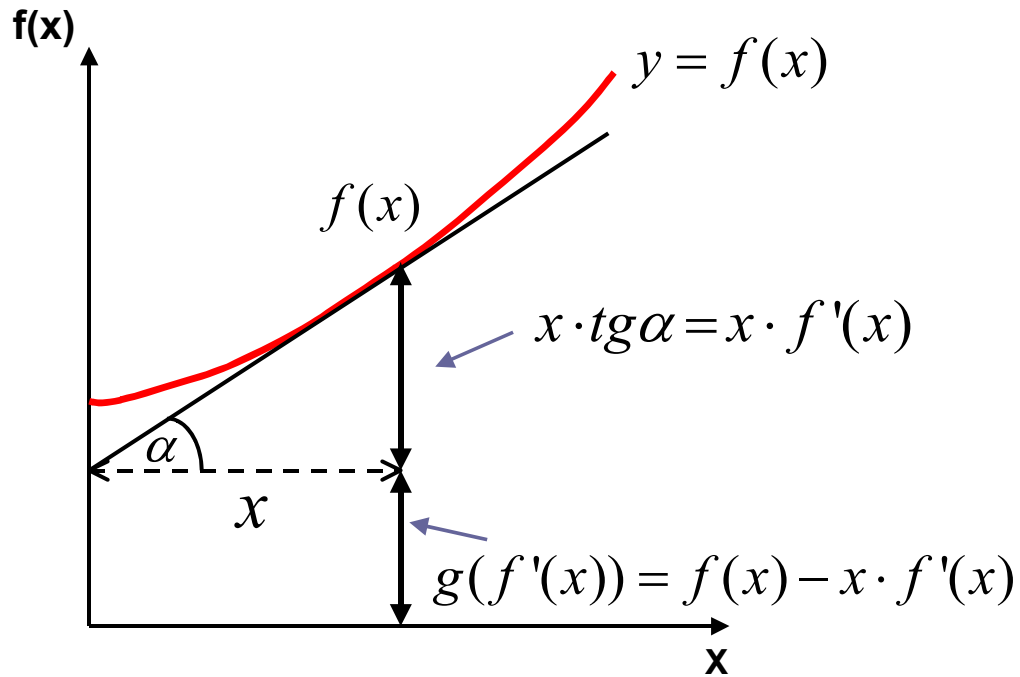


Рис. 1. Преобразование Лежандра для функции $f(x)$ одной переменной.

Пример. Преобразование Лежандра от функции $\sin x$:

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

Возьмем функцию

$$U(S, V, n_i) = TS - pV + \sum \mu_i n_i \quad (12)$$

и осуществим над ней преобразования Лежандра.

В результате получим функции:

$$F(T, V, n_i) = U - TS = -pV + \sum \mu_i n_i \quad (13)$$

(замена переменной S на переменную $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T$ по Лежандру)

$$G(T, p, n_i) = U - TS + pV = H - TS = \sum \mu_i n_i \quad (14)$$

(замена переменной S на переменную $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T$ и переменной V на переменную

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

$$H(S, p, n_i) = U + pV = TS + \sum \mu_i n_i \quad (15)$$

(замена переменной V на переменную $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -p$ по Лежандру)

В выражения (12)-(15) входят величины химических потенциалов компонентов μ_i . Если компоненты имеют электрический заряд, можно разложить их химический потенциал на сумму чисто химического потенциала и особую электрохимическую часть

$$\mu_i = \mu_{i, \text{хим}} + Z_i F \varphi = \mu_{i, \text{эл-хим}} \quad (16)$$

Z_i – зарядовое число компонента. Оно равно нулю для всех нейтральных компонентов. Если же компонентом является, например, катион Ca^{2+} то $Z_i = 2$. Если в системе есть заряженные компоненты, то, например, уравнение (14) можно переписать в виде

$$G = U - TS + pV + \sum_i (\mu_{i, \text{хим}} + Z_i F \varphi) n_i \quad (17)$$

Такое же точно преобразование можно проделать с уравнениями (12), (13) и (15).

Теперь посмотрим, обладают ли наши новые функции нужными свойствами. Выберем в качестве примера G . Ее естественными переменными должны быть T, p, n_j .

Возьмем полный дифференциал от G (см. уравнение (14)) :

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (18)$$

В равновесном процессе

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \text{ (см.(1))}$$

Подставляем (1) в (18), получаем :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (19)$$

Естественными переменными G являются давление, температура и числа молей. При $p, T, n_i = const$ в равновесном процессе $dG = 0$.

В самопроизвольном процессе при $p_{внут} = p_{внеш}$:

$$dU = Q - pdV + \sum \mu_j dn_j = TdS - TdS_i - pdV + \sum \mu_j dn_j \quad (20)$$

Подставляем (20) в (18), получаем:

$$dG = -TdS_i - SdT + Vdp + \sum \mu_j dn_j \quad (21)$$

$$\text{или } (dG)_{T,p,n_i} = -TdS_i \leq 0. \quad (22)$$

Знак равенства соответствует равновесному процессу (19), а знак неравенства – самопроизвольному неравновесному процессу (22).

Формулировка Второго закона: *в системах с постоянной температурой, давлением и числом молей энергия Гиббса, G , остается постоянной или убывает (в самопроизвольных процессах).*

Для функции F получаем $(dF)_{T,V,n_i} \leq 0$;

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i; \quad dF=0 \quad (23)$$

(равновесный процесс) при $V, T, n_i = const$

$$dF = -TdS_i < 0$$

(неравновесный самопроизвольный процесс) при $V, T, n_i = const$ (24)

Температура, объем и числа молей являются естественными переменными для F .

Для H получаем $(dH)_{S,p,n_i} \leq 0$;

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \text{ (равновесный процесс); } dH = 0 \text{ (равновесный процесс) при } S, p, n_i = const. \quad (25)$$

$$dH = - TdS_i < 0$$

(неравновесный самопроизвольный процесс) при $S, p, n_i = \text{const}$ (26)

Естественные переменные для H - энтропия, давление, числа молей.

На Рис. 2 схематически показано, как функции G, F, H, U следят за движением системы к равновесию при постоянстве в системе определенных естественных переменных.

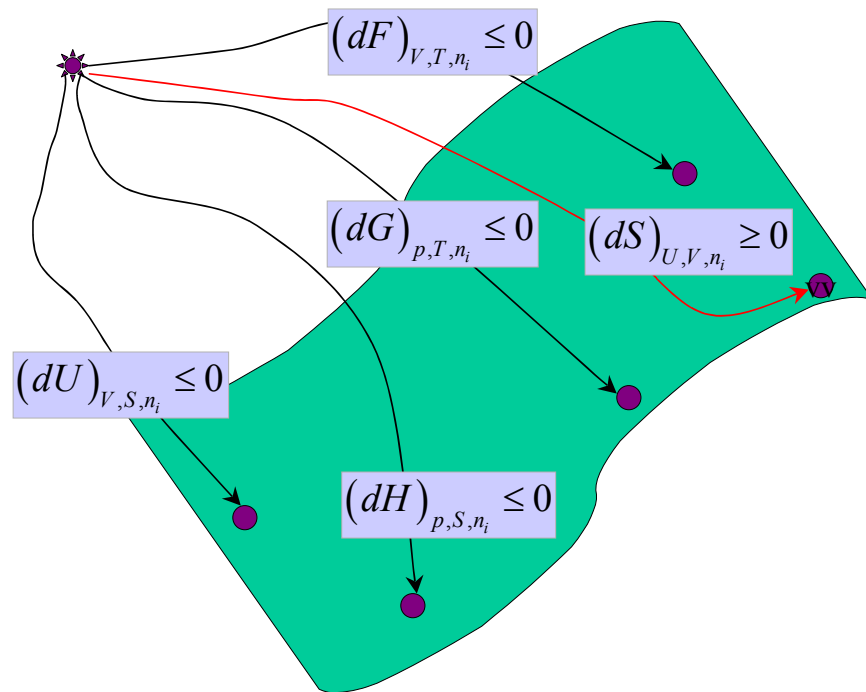


Рис. 2. Движение системы к поверхности равновесия при постоянстве различных естественных переменных.

Наоборот, если система покидает поверхность равновесия при постоянстве каких-либо естественных переменных, соответствующая функция начинает расти (см. Рис. 3)

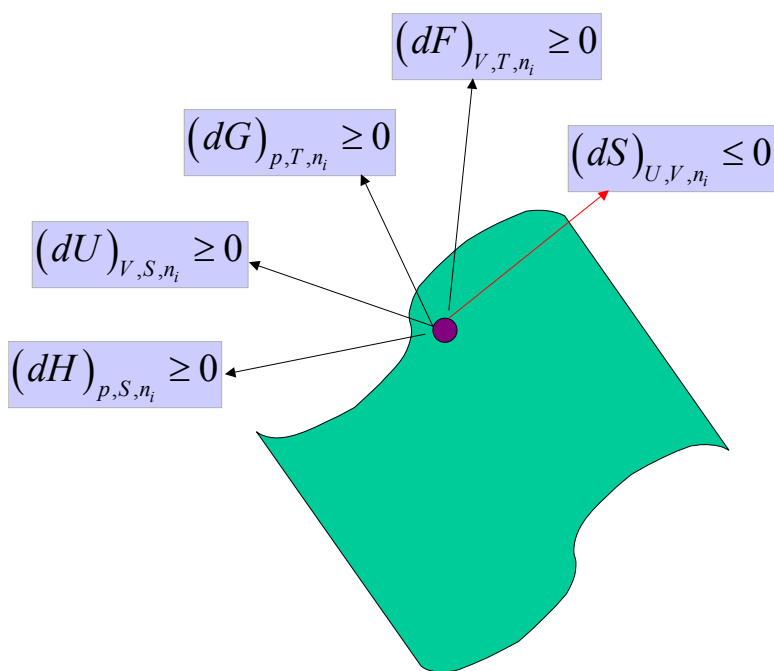


Рис.3. Условия равновесия, выраженные через характеристические функции. В простейшем случае дифференциалы равны нулю. Появление знаков неравенства требует дополнительного обсуждения.

Свойства термодинамических функций H, G, F, U .

Условия самопроизвольности протекания, условия равновесия, условия стабильного равновесия.

Функции H, G, F, U позволяют нам определить условия равновесия и условия самопроизвольности протекания процесса в системе. Выпишем эти условия.

Если в системе происходит самопроизвольный процесс, и возникает энтропия ($dS_i > 0$), то при соответствующих ограничениях должны выполняться условия

$$\begin{aligned}
 (dG)_{T,p,n} &\leq 0, & (dH)_{S,p,n} &\leq 0, \\
 (dF)_{T,V,n} &\leq 0, & (dU)_{S,V,n} &\leq 0
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

Знак равенства обычно отвечает моменту, когда самопроизвольные процессы в системе прекратились и равновесие достигнуто.

Если система достигла поверхности равновесия, то для любой точки на этой поверхности будут справедливы условия

$$\begin{aligned} (dG)_{T,p,n} &\geq 0, & (dH)_{S,p,n} &\geq 0, \\ (dF)_{T,V,n} &\geq 0, & (dU)_{S,V,n} &\geq 0 \end{aligned} \quad (28)$$

Это означает, что попытка системы уйти с поверхности равновесия приведет к росту соответствующей характеристической функции, будет не самопроизвольным процессом.

Условия (27) можно преобразовать в более строгие условия стабильного равновесия

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,p,n} &> 0, & \Delta H_{S,p,n} &> 0, \\ \Delta F_{T,V,n} &> 0, & \Delta U_{S,V,n} &> 0 \end{aligned} \quad (29)$$

В неравенствах (29) мы переходим от дифференциалов d к смещениям Δ .

На примере функции G проследим, как делается это преобразование. Функция раскладывается в ряд Тейлора вблизи состояния равновесия. Мы ограничиваемся в правой части тремя первыми членами ряда

$$\begin{aligned} G_{T,p,n} &= G_{T,p,n}(\text{равн.}) + \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,p,n} \Delta \zeta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \zeta^2} \right)_{T,p,n} \Delta \zeta^2 \\ G_{T,p,n} - G_{T,p,n}(\text{равн.}) &= \Delta G_{T,p,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,p,n} \Delta \zeta + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \zeta^2} \right)_{T,p,n} \Delta \zeta^2 \end{aligned} \quad (30)$$

В простейшем случае (чаще всего будем рассматривать именно этот случай!) первая

производная $\left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,p,n}$ равна нулю, а вторая производная $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \zeta^2} \right)_{T,p,n}$ больше нуля,

т.е. энергия Гиббса в точке равновесия имеет минимум. Любой выход из состояния равновесия сопровождается увеличением энергии Гиббса системы. Переменная ζ следит за движением системы вдоль пути процесса. Это случай (а) на рис.4.

На рисунке 4 показаны различные типы зависимости G от ζ . Все четыре случая

удовлетворяют условию $(dG)_{T,p,n} = 0$. Условие (29) выполняется только для (а) и (б).

Именно с этими двумя случаями мы будем иметь дело на практике.

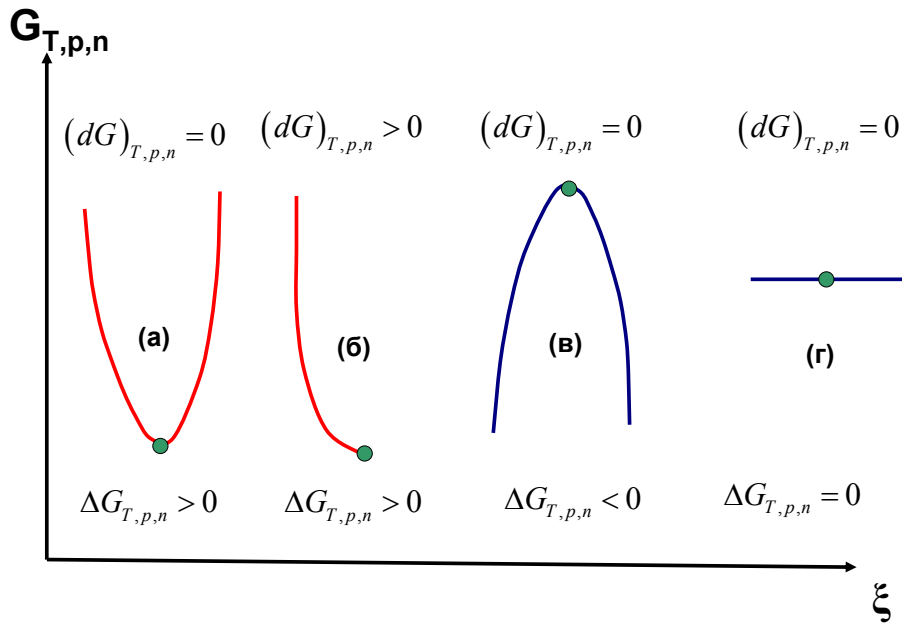


Рис.4. Зависимости энергии Гиббса $G_{T,p,n}$ от ξ . Случаи (а) и (б) – устойчивое термодинамическое равновесие, (в) – неустойчивое равновесие, (г) – безразличное равновесие.

H, G, F, U – характеристические функции.

$H; G, F, U$ являются *характеристическими*, если их представить как функции своих естественных переменных. Функция

$$G(T, p, n);$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i$$

является характеристической, а, например, функция

$$G(S, T, n);$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,n} dS + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{S,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,S} dn$$

которая, безусловно, существует, характеристической не является. Таким образом, дело не только в самой функции, но и в выборе для нее особых, естественных, переменных.

Характеристическая функция обладает следующими свойствами:

1) С помощью характеристических функций определяется направление протекания самопроизвольного процесса (27), условия равновесия (28), условия стабильного равновесия (29).

2) Сама характеристическая функция и её частные производные определяют параметры системы, например

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

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

и т.д.

Определение максимальной работы через функции F и G .

Убыль энергии Гельмгольца (отрицательное число!) при переходе из состояния 1 в состояние 2 при постоянной температуре определяет максимальную (равновесную) работу процесса

$$\begin{aligned} \Delta F_T (2 \leftarrow 1) &= \Delta U(2 \leftarrow 1) - T\Delta S(2 \leftarrow 1) = Q + W - Q - T \int_1^2 ds_i = \\ &= W - T \int_1^2 ds_i; \quad \Delta F_T (2 \leftarrow 1) + T \int_1^2 ds_i = W; \quad \Delta F_T (2 \leftarrow 1) = W_{\max} (ds_i = 0) < 0 \end{aligned} \quad (31)$$

В выражении (31) при преобразованиях мы используем первый и второй закон термодинамики.

Максимальная работа (отрицательное число!) равна убыли энергии Гельмгольца и будет получена, когда производство энтропии не происходит, т.е. в равновесном процессе!

Убыль энергии Гиббса при переходе из состояния 1 в состояние 2 при постоянных температуре и давлении дает максимальную полезную работу, не связанную с расширением, W_{np} , например, электрическую работу, производимую в системе

$$\begin{aligned}
\Delta G_{T,p}(2 \leftarrow 1) &= \Delta U(2 \leftarrow 1) - T\Delta S(2 \leftarrow 1) + p\Delta V(2 \leftarrow 1) = \\
&= Q + W - Q - T \int_1^2 ds_i + p\Delta V(2 \leftarrow 1) = \\
&= -p\Delta V(2 \leftarrow 1) + W_{np} + p\Delta V(2 \leftarrow 1) - T \int_1^2 ds_i; \\
\Delta G_{T,p}(2 \leftarrow 1) &= W_{\max,np}(ds_i = 0) < 0
\end{aligned}
\tag{32}$$

Поскольку ΔF_T , $\Delta G_{T,p}$ - отрицательные величины (убыль!), а $ds_i > 0$, обе максимальные работы имеют знак «минус», т.е. «максимально отрицательны».

Термодинамические параметры, термодинамические функции, уравнения состояния.

В лекции 1 были определены экстенсивные параметры V, n и интенсивные параметры T, p . К списку интенсивных параметров теперь добавляются химические потенциалы компонентов μ_i , а к экстенсивным – набор величин S, F, G, U, H . Все перечисленные величины могут быть как переменными, так и функциями. Вполне можно записать

$$\begin{aligned}
&V(p, T, n_i); \quad p(S, U, n_i); \\
&U(S, V, n_i); \quad G(H, V, n_i)
\end{aligned}$$

и т.д. Все перечисленные выражения являются уравнениями состояния. Они описывают поверхность равновесия в некоторых координатах. Общим остается правило – переменных должно быть $n + 2$ штуки, где n - число компонентов. Конкретная форма уравнения состояния выбирается с учетом решаемой задачи. Часто используются характеристические функции и т.н. термические уравнения состояния

$$V(p, T, n_i), \quad p(V, T, n_i)$$

которые мы обсуждали в лекции 1.

Уравнение Гиббса - Гельмгольца.

Из определений:

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ; \left(- \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{H}{T^2} \quad (33)$$

$$F = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; \left(- \frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right)_V = \frac{U}{T^2} \quad (34)$$

Уравнения (33) и (34) называются *уравнениями Гиббса-Гельмгольца*.

Уравнения Максвелла.

Для равновесных процессов получаем (закрытая система):

$$dG = -SdT + Vdp ; dF = -SdT - pdV ; dH = TdS + VdP \quad (35)$$

dG, dF, dH - полные дифференциалы. Следовательно,

$$(-S) = \left(\frac{dG}{dT} \right)_p ; (V) = \left(\frac{dG}{dp} \right)_T \quad (35a)$$

$$(-S) = \left(\frac{dF}{dT} \right)_V ; (-p) = \left(\frac{dF}{dV} \right)_T \quad (35б)$$

$$(T) = \left(\frac{dH}{dS} \right)_p ; (V) = \left(\frac{dH}{dp} \right)_S \quad (35в)$$

и вторые смешанные производные должны быть равны:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \quad (36a)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad (36б)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \quad (36в)$$

Из (35) и (36), получаем соответственно

$$\left(-\frac{dS}{dp} \right)_T = \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (37a)$$

$$\left(\frac{dS}{dV} \right)_T = \left(\frac{dp}{dT} \right)_V \quad (37б)$$

$$\left(\frac{dV}{dS} \right)_p = \left(\frac{dT}{dp} \right)_S \quad (37в)$$

Уравнения (37 а-в) называются *соотношениями Максвелла*. Они связывают трудно определяемые производные энтропии с ясными по физическому смыслу производными, которые можно экспериментально определить или посчитать, если мы знаем уравнение состояния системы.

Применим соотношения Максвелла для решения простых задач.

Почему внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема?

$$dU = TdS - pdV;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{RT}{V} - p = 0 \quad (38)$$

Зависимость энтальпии от давления:

$$dH = TdS + Vdp;$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V ; \quad (39)$$

Для идеального газа: $-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\frac{R}{p} + V = 0;$

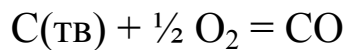
т.е. энтальпия идеального газа не зависит от давления.

Для любой химической реакции $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p + \Delta V$

Для реакции с участием только идеальных газов производная будет равна нулю.

ΔV для химической реакции - это разность мольных объемов продуктов и реагентов.

Например, для реакции



$$\Delta V = V_m(\text{CO}) - \frac{1}{2} V_m(O_2) - V_m(C, \text{ТВ.})$$

V_m - мольный объем.

Связь c_p и c_V .

$$c_p = \left(\frac{\delta Q_p}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p =$$

$$c_V + \left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Для идеального газа мы получаем $c_p - c_V = R$.