

Termodynamika

Część 6

Związki i tożsamości termodynamiczne

Potencjały termodynamiczne

Warunki równowagi termodynamicznej

Potencjał chemiczny

Związek pomiędzy równaniem stanu i energią wewnętrzną (Równanie kalorymetryczne)

Z podstawowego równania termodynamiki

$$dU = T dS - p dV$$

$$dS = \frac{1}{T}(dU + p dV)$$

$$U = U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV$$

Z kryterium Eulera

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right\}$$

Związek pomiędzy równaniem stanu i energią wewnętrzną (Równanie kalorymetryczne)

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \right\}$$

Obliczając pochodne

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]$$

uwzględniając

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

Gaz doskonały

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{nRT}{V} - p = 0$$

Gaz van der Waalsa

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{nRT}{V-nb} - p = \frac{n^2a}{V^2}$$

$$U = -\frac{n^2a}{V} + nf(T)$$

gdzie $f(T)$ jest nieokreśloną funkcją temperatury.

Związek pomiędzy pojemnościami cieplnymi C_p i C_V

Wcześniej (wykład 3) wyprowadziliśmy wzór

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Wykorzystując równanie kalorymetryczne

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

otrzymujemy

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Gaz doskonały:

$$C_p - C_V = nR$$

Gaz van der Waalsa:

$$C_p - C_V = \frac{nR}{1 - \frac{2na}{RT} \frac{(V - nb)^2}{V^3}} \simeq nR \left(1 + \frac{2na}{RTV} \right)$$

Związek pomiędzy pojemnościami cieplnymi C_p i C_V

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Wykorzystując związek

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$$

otrzymujemy

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

Uwzględniając definicje współczynnika objętościowej rozszerzalności cieplnej α oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej κ

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

otrzymujemy

$$C_p - C_V = \alpha^2 \kappa^{-1} T V$$

Ponieważ $\kappa > 0$, to dla wszystkich substancji

$$C_p > C_V$$

Zmiana temperatury w procesie adiabatycznym

Wykł. 3, slajd 16:

$$\delta Q = C_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV = 0$$

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Obliczając nawias prostokątny z drugiego równania i wstawiając do pierwszego

$$C_V dT + \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} dV = 0 \quad \text{czyli} \quad dT + \frac{\gamma - 1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} dV = 0 \quad (*)$$

Uwzględniając definicję współczynnika objętościowej rozszerzalności cieplnej α otrzymujemy

$$dT = - \frac{\gamma - 1}{\alpha V} dV$$

Jeżeli mamy adiabatyczne rozprężanie ($dV > 0$) to dla $\alpha > 0$ mamy $dT < 0$, a zatem następuje spadek temperatury.

Niektóre substancje w pewnym zakresie temperatury mają ujemny współczynnik α (np. guma, woda w temperaturach 0 – 4 °C). Wówczas przy adiabatycznym rozprężaniu następuje wzrost temperatury.

Adiabatyczny współczynnik ściśliwości

Określmy adiabatyczny współczynnik ściśliwości:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$$

i porównamy go z izotermicznym współczynnikiem ściśliwości:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Z równania stanu $T = T(p, V)$ wynika

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

co po podstawieniu do wzoru (*) z poprzedniego slajdu daje

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{\gamma}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} dV = 0$$

Adiabatyczny współczynnik ściśliwości

W otrzymanym równaniu

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{\gamma}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dV = 0$$

dp i dV są związane warunkiem adiabatyczności, a zatem

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + \gamma \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = 0$$

Korzystając ze związku

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$$

otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \gamma \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

czyli

$$\kappa_T = \gamma \kappa_S$$

Związek pomiędzy równaniem stanu i entalpią

Z podstawowego równania termodynamiki

$$dS = \frac{1}{T}(dU + p dV) = \frac{1}{T}(dH - V dp)$$

Wstawiając różniczkę zupełną entalpii $H = H(T, p)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

otrzymujemy

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp$$

Z kryterium Eulera

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] \right\}$$

Związek pomiędzy równaniem stanu i entalpią

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \right\}$$

Obliczając pochodne

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$$

uwzględniając

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p}$$

otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Energia swobodna

Energia swobodna, nazywana też funkcją Helmholtza, jest funkcją stanu zdefiniowaną jako

$$F = U - TS$$

Różniczka zupełna energii swobodnej

$$dF = dU - TdS - SdT$$

uwzględniając podstawowe równanie termodynamiki

$$dU = TdS + \delta W$$

otrzymujemy

$$dF = -SdT + \delta W$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (\text{gdy tylko praca objętościowa})$$

W procesach izotermicznych ($T = \text{const}$, $dT = 0$)

$$dF = \delta W$$

energia swobodna odgrywa rolę energii potencjalnej: jej zmiana jest równa pracy wykonanej na układzie. Stanowi ona część energii wewnętrznej $U = F + TS$, która może być zamieniona na pracę. Pozostała część, równa iloczynowi TS , jest tzw. energią związaną i nie może być zamieniona na pracę.

Funkcja Gibbsa

Funkcja Gibbsa jest funkcją stanu zdefiniowaną jako

$$G = U - TS + pV = F + pV = H - TS$$

Nazywana jest też energią swobodną Gibbsa, termodynamicznym potencjałem Gibbsa, lub entalpią swobodną.

Różniczka funkcji Gibbsa

$$dG = dU - T dS - S dT + p dV + V dp$$

$$dG = - S dT + V dp \quad (\text{gdy tylko praca objętościowa})$$

Tożsamości termodynamiczne

Tożsamościami termodynamicznymi nazywamy związki między parametrami (funkcjami) termodynamicznymi i ich pochodnymi.

Przykłady:

$$dU = T dS - p dV$$

$$dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad \longrightarrow \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$dH = T dS + V dp$$

$$dH(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \quad \longrightarrow \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

$$dF = -S dT - p dV$$

$$dF(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad \longrightarrow \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$dG = -S dT + V dp$$

$$dG(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad \longrightarrow \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

Termodynamiczne funkcje stanu U , H , F i G nazywane są potencjałami termodynamicznymi. Za pomocą danego potencjału termodynamicznego, jego pochodnych oraz zmiennych, których jest on funkcją, możemy wyrazić wszystkie pozostałe potencjały termodynamiczne.

Przykład: Dane $U(S,V)$, szukamy H , F , G .

$$dU = T dS - p dV$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$H = U + pV = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$F = U - TS = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$G = F + pV = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Tożsamości Maxwella

Różniczki potencjałów
termodynamicznych

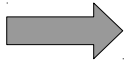
$$dU = T dS - p dV$$



Tożsamości Maxwella wynikają
z kryterium Eulera

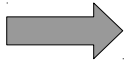
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$dH = T dS + V dp$$



$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$dF = -S dT - p dV$$



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

$$dG = -S dT + V dp$$



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

Warunki równowagi termodynamicznej

Rozpatrujemy procesy odwracalne i nieodwracalne w układach jednorodnych i zamkniętych przy braku pracy nieobjętościowej. Dla infinitezimalnego procesu, zgodnie z drugą zasadą termodynamiki (przyjmując $T = T_o$)

$$Q_{el} \leq T dS$$

a po uwzględnieniu pierwszej zasady termodynamiki (przyjmując $W_{el} = -pdV$)

$$dU - T dS + p dV \leq 0$$

Dla procesów, w których $S = const$ i $V = const$

$$dU \leq 0$$

a więc stanowi równowagi dla takich procesów odpowiada minimum energii wewnętrznej.

Jeżeli $S = const$ i $p = const$

$$dU + p dV = d(U + pV) = dH \leq 0$$

warunkiem równowagi jest minimum entalpii.

Jeżeli $T = const$ i $V = const$

$$dU - T dS = d(U - TS) = dF \leq 0$$

warunkiem równowagi jest minimum energii swobodnej.

Jeżeli $T = const$ i $p = const$

$$dU - T dS + p dV = d(U - TS + pV) = dG \leq 0$$

warunkiem równowagi jest minimum potencjału Gibbsa.

Warunki równowagi termodynamicznej

Stan równowagi układu, który jest izolowany adiabatycznie, jest osiągnany wtedy, gdy entropia jest maksymalna.

Jeśli objętość i entropia układu są stałe, to stanowi równowagi odpowiada minimum energii wewnętrznej. Z warunków jakie muszą spełniać pochodne w minimum wynika, że temperatury i ciśnienia we wszystkich podukładach (fazach) są między sobą odpowiednio równe oraz dla każdego podukładu

$$C_V > 0 \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0.$$

Zasada Le Chateliera:

Jeśli układ jest w stanie równowagi stabilnej, to każda spontaniczna zmiana jego parametrów naruszająca ten stan musi wywołać proces, który dąży do odzyskania przez układ stanu równowagi stabilnej.

Układy otwarte – potencjał chemiczny

Układami otwartymi nazywamy układy, które mogą wymieniać cząstki z otoczeniem. Ponieważ energia wewnętrzna jest wielkością ekstensywną, jej zmiana związana ze zmianą liczby N cząstek w układzie jest proporcjonalna do tej zmiany i można ją zapisać jako μdN , gdzie współczynnik proporcjonalności

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

nazywa się **potencjałem chemicznym**.

Różniczka energii wewnętrznej dla układu jednofazowego i jednoskładnikowego przy braku pracy nieobjętościowej ma postać

$$dU = T dS - p dV + \mu dN$$

Potencjał chemiczny jest wielkością intensywną. Jego miarą w powyższym wzorze jest dżul na jedną cząstkę.

Różniczkę energii wewnętrznej możemy zapisać także jako

$$dU = T dS - p dV + \mu dn$$

gdzie n jest liczbą moli, a μ wyraża się w dżulach na mol.

Dla układu otwartego jednofazowego i jednoskładnikowego, różniczki potencjałów termodynamicznych mają następującą ogólną postać

$$dU = T dS - p dV + d\bar{W} + \mu dn$$

$$dH = T dS + V dp + d\bar{W} + \mu dn$$

$$dF = -S dT - p dV + d\bar{W} + \mu dn$$

$$dG = -S dT + V dp + d\bar{W} + \mu dn$$

Potencjał chemiczny dla $d\bar{W} = 0$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

Dla układu otwartego jednofazowego wieloskładnikowego

$$dU = T dS - p dV + d\bar{W} + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dn_i$$

$$dH = T dS + V dp + d\bar{W} + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dn_i$$

$$dF = -S dT - p dV + d\bar{W} + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dn_i$$

$$dG = -S dT + V dp + d\bar{W} + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dn_i$$

gdzie α oznacza liczbę różnych składników w układzie.

Oprócz równości temperatur i ciśnień, dodatkowym warunkiem stanu równowagi układu jest równość potencjałów chemicznych danego składnika we wszystkich podukładach (fazach).