

Вывод именных уравнений.

Уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления.

Осмотическое давление возникает при мембранном равновесии в двухкомпонентной системе А-В.

Система состоит из двух фаз. Одна из них - чистый растворитель А. Другая - жидкий раствор В в А. Фазы разделены мембраной, которая препятствует движению компонента В и позволяет поддерживать фазы под разными давлениями. Условия мембранного равновесия имеют вид

$$T^{(2)} = T^{(1)} \quad (1)$$

$$\mu_A^{(2)} = \mu_A^{(1)}$$

Компонент А имеет одинаковый химический потенциал в фазах ⁽¹⁾ (чистая жидкость) и ⁽²⁾ (раствор). Температура фаз одинакова, однако, давления, оказываемые на фазы, не совпадают.

$$p^{(2)} \neq p^{(1)}$$

Химический потенциал компонента В в фазах не выравнивается. Мембрана не позволяет! Распишем уравнение (1) для химического потенциала А, считая, что мольная доля растворителя А в растворе близка к единице, и для А выполняется закон Рауля:

$$\mu_A^{(1)} = \mu_A^0(T, p^{(1)}) = \mu_A^{(2)} = \mu_A^0(p^{(2)}, T) + RT \ln x_A \quad (2)$$

Давления над фазами ⁽¹⁾ и ⁽²⁾ не совпадают, поэтому условие (2) может быть выполнено. Получаем

$$\mu_A^0(T, p^{(1)}) = \mu_A^0(T, p^{(1)}) + \int (\partial \mu_A^0 / \partial p)_T dp + RT \ln x_A \quad (3)$$

Интегрирование в правой части ведется от давления $p^{(1)}$ до $p^{(2)}$. Известно, что

$$(\partial \mu_A^0 / \partial p)_T = V_A^0(p) \quad (4)$$

$V_A^0(p)$ — мольный объем чистого растворителя А.

Используем простое приближение, согласно которому производная (4) не зависит от давления при постоянной температуре.

Тогда можно записать:

$$\int (\partial \mu_A^0 / \partial p)_T dp = (p^{(2)} - p^{(1)}) V_A^0 = \pi V_A^0$$

Величину π называют осмотическим давлением. Глядя на уравнение (3), видим, что π положительно (поскольку $\ln x_A < 0$), т.е. давление на раствор $p^{(2)}$ должно быть больше давления на растворитель $p^{(1)}$, что бы сдержать перетекание чистого растворителя сквозь мембрану. Еще несколько арифметических преобразований:

$$-\pi V_A^0 = RT \ln x_A = RT \ln (1 - x_B) = RT \{-x_B\}$$

(x_A — близко к единице, x_B — близко к нулю) и получаем закон Вант-Гоффа для осмотического давления:

$$\pi = RT \{x_B\} / V_A^0$$

Можно перевести мольные доли в моляльности, так исторически принято.

Уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Эти соотношения следуют непосредственно из определения энергии Гельмгольца

$$F(T, V, n_i) = U - TS; \quad dF = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

и энергии Гиббса

$$G(T, p, n_i) = U - TS + pV = H - TS; \quad dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

Энтропия является частной производной

$$S = - (dG/dT)_{p, n_i} \text{ и } S = - (dF/dT)_{V, n_i} \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1) получаем уравнения Гиббса – Гельмгольца

$$G = H - TS = H + T (dG/dT)_{p, n_i}; \quad (-d(G/T)/dT) = H/T^2$$

$$F = U - TS = U + T (dF/dT)_{V, n_i}; \quad (-d(F/T)/dT) = U/T^2$$

Уравнение Гиббса-Дюгема.

Фундаментальное уравнение Гиббса имеет вид:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

T, p, μ_i - это частные производные внутренней энергии.

$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j}$ - химический потенциал.

По определению, внутренняя энергия U является однородной функцией первого порядка от своих естественных переменных (S, V, n_1, \dots, n_i) . Все переменные - экстенсивные параметры. Однородность означает, что

$$U = f(S, V, n_1, \dots, n_i) \quad (2a)$$

и

$$aU = f(aS; aV; an_1, \dots, an_i) \quad (2б)$$

a — любое положительное число.

Примеры однородных функций первого порядка:

$$Z(X, Y) = X + Y; \quad X^2 / Y + Y;$$

Пример неоднородной функции:

$$Z(X, Y) = (X^3 / Y) + Y$$

Для однородных функций выполняется теорема Эйлера. Для U она имеет вид:

$$U = (\partial U / \partial S)_{V, n_j} S - (\partial U / \partial V)_{S, n_j} V + \sum (\partial U / \partial n_i)_{S, V} n_i = TS - pV + \sum \mu_i n_i \quad (3)$$

Теорема доказывается дифференцированием обеих частей (2б) по a , как по переменной. Затем, a приравнивают единице.

$$(В нашем примере: $Z(X, Y) = (\partial Z / \partial X)_Y X + (\partial Z / \partial Y)_X Y = X + Y$)$$

Очевидно, что T, p, μ являются однородными функциями нулевого порядка от переменных (S, V, n_i) . Например,

$$T = g(S, V, n_i) = g(aS; aV; an_i)$$

При одновременном изменении объема, энтропии, всех чисел молей в равновесной системе в a раз, температура системы не меняется!

Теперь возьмем полный дифференциал от выражения (3) и сравним с (1). Видим, что

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (4)$$

Выражение (4) называется *уравнением Гиббса-Дюгема*. При условии $T=\text{const}$; $p=\text{const}$ получаем известную форму этого уравнения:

$$dT, dp = \text{const}; \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (5)$$

Уравнение Гиббса-Дюгема выполняется в состоянии равновесия для любой гомогенной системы, для любой фазы гетерогенной системы. Уравнение Гиббса – Дюгема – прямое следствие однородности внутренней энергии U , как функции объема, энтропии, всех чисел молей.

Обобщенное уравнение Гиббса – Дюгема.

G, F, H - однородные функции первого порядка переменных S, V , и всех n_i .
Например, энергия Гельмгольца

$$F = U - TS \quad \text{и} \quad aF = aU - TaS$$

поскольку U – однородная функция первого порядка, а T – однородная функция нулевого порядка S, V , и всех n_i .

С другой стороны, F всегда можно представить как функцию температуры, давления и числа молей:

$$F = f \{ T(S, V, n_i), p(S, V, n_i), n_1, \dots, n_i \} \quad \text{и}$$

$$aF = f \{ T(aS, aV, an_i), p(aS, aV, an_i), an_1, \dots, an_i \} \quad (1)$$

или в дифференциальной форме:

$$dF = (\partial F / \partial T)_{p, n_i} dT + (\partial F / \partial p)_{T, n_i} dp + \sum (\partial F / \partial n_i)_{T, p, n_j} dn_i \quad (2);$$

$$daF = (\partial aF / \partial T)_{p, n_i} dT + (\partial aF / \partial p)_{T, n_i} dp + \sum (\partial aF / \partial an_i)_{T, p, n_j} dan_i \quad (3);$$

Дифференцируя (3) по a как по переменной и принимая $a=1$, получим

$$F = \sum (\partial F / \partial n_i)_{T, p, n_j} n_i \quad (4)$$

Мы применили теорему Эйлера к функции $F = F(T, p, n_i)$ и воспользовались тем обстоятельством, что F - однородная функция первого порядка, а температура и давление – однородные функции нулевого порядка от переменных S, V , и всех n_i .

(Для тех, кто хочет понять математический фокус, я предлагаю рассмотреть функцию

$$Z = X + Y$$

и представить ее в виде

$$Z = f(X/Y, Y)$$

Z – однородная функция первого порядка, а X/Y – однородная функция нулевого порядка от переменных X и Y . Убедитесь, что

$$Z = X + Y = (\partial Z / \partial Y)_{X/Y} Y$$

Величина

$$F_i = (\partial F / \partial n_i)_{T,p,n_j}$$

называется *парциальной мольной величиной*, в данном случае парциальной мольной энергией Гельмгольца.

Возьмем полный дифференциал от (4)

$$dF = \sum (\partial F / \partial n_i)_{T,p,n_j} dn_i + \sum n_i dF_i$$

и вычтем полученное выражение из уравнения (2). Получим т.н. обобщенное уравнение Гиббса – Дюгема

$$(\partial F / \partial T)_{p,n_i} dT + (\partial F / \partial p)_{T,n_i} dp - \sum \{ n_i dF_i \} = 0 \quad (5)$$

Вместо F в уравнение (5) можно подставить любую однородную функцию первого порядка.

Формула Закура-Тетроде.

Формула Закура-Тетроде определяет вклад поступательной суммы по состояниям в энтропию идеального газа.

Молекулярная сумма по состояниям для трех степеней свободы поступательного движения имеет вид

$$Q^3 = (2\pi m k T)^{3/2} V / h^3$$

Используем Q для расчета Z и термодинамических функций:

$$Z = Q^{3N} / N! = ((2\pi m k T)^{3N/2} V^N / h^{3N} / N!);$$

$$\ln Z = N \ln \{ (2\pi m k T)^{3/2} V / h^3 \} - N \ln N + N \ln e =$$

$$N \ln \{ (2\pi m k T)^{3/2} e V / h^3 / N \}$$

Для энтропии получаем:

$$S = k \ln Z + kT (\partial \ln Z / \partial T)_v = R \ln \{ (2\pi m k T)^{3/2} e V / h^3 / N \} + 3/2 R$$

Это и есть формула Закура-Тетроде.

Уравнение Клаузиуса - Клапейрона (Clapeyron).

Рассмотрим фазовое равновесие между фазами ⁽¹⁾ и ⁽²⁾ в однокомпонентной системе. Согласно правилу фаз, система в этом случае имеет одну степень свободы

$$c = k+2 - \phi = 1+2 - 2 = 1$$

Геометрическим образом такого равновесия будет линия в трехмерном пространстве $\{T, p, \mu\}$

Запишем условия равновесия при двух значениях переменных на этой линии:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} T^{(1)} + dT^{(1)} &= T^{(2)} + dT^{(2)} \\ p^{(1)} + dp^{(1)} &= p^{(2)} + dp^{(2)} \\ \mu_1^{(1)} + d\mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} + d\mu_1^{(2)} \end{aligned}$$

Следовательно,

$$dT^{(1)} = dT^{(2)}, dp^{(1)} = dp^{(2)}, d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)} \quad (1)$$

В однокомпонентной системе химический потенциал равен энергии Гиббса в расчете на моль, поэтому, учитывая соотношение (1), можно записать

$$dG^{(1)} = -S^{(1)}dT + V^{(1)}dp = d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)} = -S^{(2)}dT + V^{(2)}dp = dG^{(2)}$$

Температуры и давления в фазах ⁽¹⁾ и ⁽²⁾ одинаковы, поэтому верхние индексы у них опущены. $S^{(1)}, S^{(2)}$ - мольные энтропии в фазах ⁽¹⁾ и ⁽²⁾, $V^{(1)}, V^{(2)}$ мольные объемы в фазах ⁽¹⁾ и ⁽²⁾.

Отсюда

$$dp/dT = \{S^{(1)} - S^{(2)}\}/\{V^{(1)} - V^{(2)}\} \quad (2)$$

Полученное дифференциальное уравнение называется уравнением Клаузиуса-Клапейрона. Оно описывает линию двухфазного равновесия в однокомпонентной системе.

Заметим, что поскольку

$$\mu_1^{(1)} = H^{(1)} - TS^{(1)} = \mu_1^{(2)} = H^{(2)} - TS^{(2)};$$

(температуры фаз в равновесии одинаковы!) получаем при фазовом равновесии:

$$\{H^{(1)} - H^{(2)}\}/T = S^{(1)} - S^{(2)}$$

и можно записать

$$dp/dT = \{S^{(1)} - S^{(2)}\}/\{V^{(1)} - V^{(2)}\} = \{H^{(1)} - H^{(2)}\}/T/\{V^{(1)} - V^{(2)}\} \quad (3)$$

Для случая равновесия жидкость ⁽²⁾ - пар ⁽¹⁾ или твердое в=во ⁽²⁾ - пар ⁽¹⁾ уравнение (2) описывает зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Уравнение тогда можно преобразовать:

$$\{V^{(1)} \gg V^{(2)}\}; dp/dT = \{S^{(1)} - S^{(2)}\}/V^{(1)} = \{H^{(1)} - H^{(2)}\}/T/V^{(1)};$$

и если пар - идеальный газ, используем уравнение Менделеева – Клапейрона :

$$V^{(1)} = RT/p$$

В результате:

$$\{H^{(1)} - H^{(2)}\}/RT^2 = d \ln p / dT;$$

Для равновесия твердое в=во – жидкость или твердое в=во – твердое в=во уравнение Клаузиуса – Клапейрона имеет вид (3). Производная слева - это зависимость температуры плавления от давления (или температуры фазового перехода {твердое в=во – твердое в=во} от давления).

Закон Кирхгофа, уравнение Кирхгофа. (Зависимость стандартной энтальпии реакции от температуры).

Вспомним, что изменение энтальпии при постоянном давлении описывается уравнениями

$$dH = \delta Q_p \quad ; \quad (\partial H / \partial T)_p = c_p$$

или

$$H(T, p = \text{const}) = H(T_1, p = \text{const}) + \int c_p(T) dT$$

интеграл берется от температуры T_1 до T .

Отсюда для энтальпии химической реакции следует *закон Кирхгофа*:

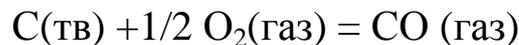
$$H(\text{продуктов}, T, p = \text{const}) - H(\text{реагентов}, T, p = \text{const}) = \Delta H(T, p) = \Delta H(T_1, p) + \int \Delta c_p dT$$

$\Delta H(T, p)$ – энтальпия реакции при температуре T и давлении p ,

$\Delta H(T_1, p)$ – энтальпия реакции при температуре T_1 и давлении p

Δc_p - разность теплоемкостей между продуктами и реагентами.

Например, для реакции



$$\Delta c_p = c_p(CO(\text{газ})) - 1/2 c_p(O_2(\text{газ})) - c_p(C(\text{тв}))$$

Теплоемкости - величины положительные, но Δc_p могут иметь любой знак. Δc_p зависят от давления и температуры.

Энтальпия реакции с температурой может расти и падать, проходить через максимум.

Соотношения Максвелла.

Для равновесных процессов в закрытой системе справедливы соотношения

$$dG = -SdT + Vdp ; dF = - SdT - pdV;$$

Перед нами полные дифференциалы энергии Гиббса G и энергии Гельмгольца F .
Следовательно:

$$-S = (dG/dT)_p ; V = (dG/dp)_T ; -S = (dF/dT)_v ; -p = (dF/dv)_T$$

Вторые смешанные производные должны быть равны:

$$(d^2G /dTdp) = (d^2G /dpdT) \text{ и } (d^2F /dTdV) = (d^2F /dVdT)$$

или

$$- (dS/dp)_T = (dV/dT)_p \text{ и } - (dS/dV)_T = - (dp/dT)_V$$

Эти последние уравнения называются *соотношениями Максвелла*. Они связывают трудно определяемые производные энтропии по давлению и объему с ясными по физическому смыслу производными, которые можно экспериментально измерить или посчитать, если мы знаем уравнение состояния системы.

Уравнения Эрнфеста

При фазовом переходе второго рода не наблюдается скачков энтропии и объема, но происходит скачок теплоемкости. В точке перехода выполняются условия фазового равновесия:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} \end{aligned}$$

Выполняется и уравнение Клаузиуса-Клапейрона,

$$dp/dT = \{S^{(1)} - S^{(2)}\}/\{V^{(1)} - V^{(2)}\} \quad (1)$$

но числитель и знаменатель в уравнении (1) равны нулю, поскольку равны энтропии и объемы фаз ⁽¹⁾ и ⁽²⁾ (нет скачка энтропии и объема!).

Для того, чтобы понять, чему равно dp/dT применим правило Лопиталья.

Дифференцируем числитель и знаменатель в правой части (1) по температуре:

$$dp/dT = \{(dS^{(1)}/dT)_p - (dS^{(2)}/dT)_p\} / \{(dV^{(1)}/dT)_p - (dV^{(2)}/dT)_p\} \quad (2)$$

В числителе стоит скачок теплоемкостей, деленный на температуру перехода. В знаменателе - скачок коэффициентов теплового расширения α_V , умноженный на объем, причем объем фаз одинаков. В результате получаем:

$$dp/dT = \{\Delta c_p\} / \{T^*V^*\Delta\alpha_V\} \quad (3)$$

Дифференцируем числитель и знаменатель в правой части (1) по давлению:

$$dp/dT = \{(dS^{(1)}/dp)_T - (dS^{(2)}/dp)_T\} / \{dV^{(1)}/dp)_T - (dV^{(2)}/dp)_T\} \quad (4)$$

Тогда в числителе - скачок производной $(dS/dp)_T = -(dV/dT)_p = -V\alpha_V$, а в знаменателе - скачок коэффициента объемного расширения k , умноженного на объем

$$(dV/dp)_T = -k^*V;$$

(в обоих случаях объем фаз одинаков, и его можно вынести за знак разности)

В результате получаем:

$$dp/dT = \{\Delta\alpha_V\} / \{\Delta k\} \quad (5)$$

Объединяя обе формы, получаем для скачка $\{\Delta c_p\}$ в точке фазового перехода второго рода:

$$\{\Delta c_p\} = T^*V^*(\Delta\alpha_V)^2 / \Delta k = -T^*\{\Delta(dV/dT)_p\}^2 / \{\Delta(dV/dp)_T\} \quad (6)$$

Итак, скачки испытывают вторые производные химического потенциала (мольной энергии Гиббса) по температуре и давлению.

Например, $(dV/dp)_T = (d^2G/dp^2)_T$ и т.п.

Соотношения (3), (5) и (6) называются *уравнениями Эренфеста* для фазовых переходов второго рода.