

Лекция 1.

Основные понятия химической термодинамики.

Система, окружающая среда.

В термодинамике *система* – это интересующая нас часть пространства, отделенная от остальной Вселенной (окружающей среды) воображаемой или реальной поверхностью.

Система открытая – может обмениваться веществом с окружающей средой,
система закрытая – не может обмениваться веществом с окружающей средой,
система изолированная - не может обмениваться веществом и энергией с окружающей средой,
система адиабатически изолированная – не может обмениваться теплотой с окружающей средой.

Гомогенная (однородная) система – между отдельными ее частями нет поверхности раздела.

Гетерогенная система – между ее частями есть поверхность раздела.

Фаза – гомогенная(однородная) часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела.

Линейный размер системы и фазы ограничим снизу величиной 10^{-6} м. В этом случае будем говорить о макро- системе и макро-фазе. Понятия «система» и «фаза» используются и при меньших размерах, но тогда требуются дополнительные комментарии (см. файл «Размер фаз. Макро-, микро- и нанофазы.....» в разделе «Навстречу экзаменам» Осеннего семестра).

Компоненты - составляющие системы " в смысле химии".

Химические вещества (KCl , C_6H_6 и т.д.), атомы, протоны, электроны, положительные и отрицательные ионы могут быть компонентами системы. Элементарные частицы, например, *мезоны* – не выбираются в качестве компонентов т.к. они не играют самостоятельной роли в химических превращениях. Количества молей n_i компонентов в системе должно меняться *свободно*. Фактически, n_i – независимые переменные «в смысле математики», позволяющие описать химический состав системы. Число компонентов равно числу химических веществ минус число дополнительных условий, связывающих величины n_i .

Число компонентов зависит от условий задачи. Пример: газообразная система азот-водород-аммиак может быть одно- двух- и трехкомпонентной.

Макроскопические термодинамические параметры - это физические (термодинамические) величины, характеризующие состояние системы. Параметрами служат объем V , температура T , давление, p , числа молей всех компонентов $n_1 \dots n_k$, а, кроме того, напряженности электрического и магнитного полей, площадь поверхности и т.п. Система может находиться в различных состояниях. Каждому состоянию соответствует набор термодинамических параметров.

Экстенсивные параметры - объём, V , числа молей $n_1 \dots n_k$.

Интенсивные параметры – температура T , давление p .

Если объединить две системы с одинаковыми значениями интенсивных параметров

$T, p, V^{(1)}, n_1^{(1)}, \dots, n_k^{(1)}$ и $T, p, V^{(2)}, n_1^{(2)}, \dots, n_k^{(2)}$, то получим составную систему, с параметрами $T, p, V^{(1)} + V^{(2)}, n_1^{(1)} + n_1^{(2)}, \dots, n_k^{(1)} + n_k^{(2)}$. Экстенсивные параметры сложились, интенсивные параметры не изменились.

Можно увеличить числа молей всех компонентов $n_1 \dots n_k$, и объём V системы (экстенсивные параметры) в любое одинаковое число раз α , при этом температура и давление в системе (интенсивные параметры) останутся постоянными.

Эмпирическая температура. Абсолютная температура. Нулевой закон термодинамики. Газовый термометр.

Определения термодинамических параметров $V, p, n_1 \dots n_k$ даются в других разделах физики. Определение понятия *температуры* – задача термодинамики. Это понятие связано с нашими интуитивными представлениями о тепле и холоде. Нулевой закон термодинамики постулирует, что каждая термически однородная система характеризуется интенсивным параметром τ , *температурой*. Температура обладает свойством транзитивности. Если температуры систем 1 и 3 и 2 и 3 попарно равны, т.е. $\tau_1 = \tau_3$ и $\tau_2 = \tau_3$, то отсюда следует, что $\tau_1 = \tau_2$. Это – часть постулата. Равенство температур систем доказывается отсутствием теплообмена между ними. Итак, температура существует. Понятно, что различные состояния системы могут характеризоваться различными температурами. Для количественного определения температуры существуют термометры и различные эмпирические температурные шкалы (шкалы Цельсия, Реомюра, Фаренгейта). Каждая из этих шкал связана с термическими свойствами конкретного вещества. Например, шкала Цельсия связана со свойствами воды. Нас будет интересовать *абсолютная (или термодинамическая) температурная* шкала Кельвина.

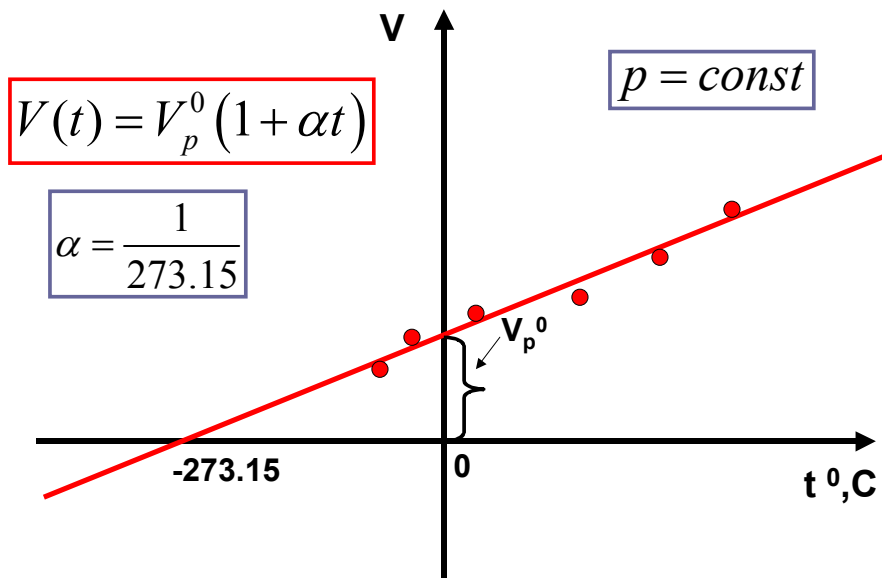


Рис. 1. Зависимость объема газа от температуры. Измерение температуры газовым термометром.

Экспериментальные исследования показали, что для разреженных газов зависимость объема от эмпирической температуры Цельсия, t , при постоянном давлении имеет вид:

$$V(t) = V_p^0 \times (\alpha t + 1); \quad \alpha = \frac{1}{273.15} \{grad^{-1}\}$$

где V_p^0 - объем газа при $p=const$ и $t = 0$ C. V_p^0 меняется с изменением давления.

V_p^0 и α одинаковы для всех разреженных газов ($p < 1$ бар).

В термодинамической шкале (шкала Кельвина) за нуль принимается температура, при которой объем разреженных газов должен обратиться в нуль. Можно допустить, что это самая низкая температура, достижимая в природе. Ведь объем не может быть отрицательным!

$$V(t)=0; \quad t = -273.15 \text{ C}, \quad T = 0 \text{ K}$$

Измерения объема любого разреженного газа (газовый термометр!) позволяют вычислить абсолютную температуру или температуру по шкале Кельвина :

$$T = \left(\frac{V(t)}{V_p^0} \right) \times \frac{1}{\alpha}; \quad T = t + 273.15$$

Термические уравнения состояния однокомпонентной системы.

Е.стр. 7-22., Э. стр. 43-51

Любая изолированная система с течением времени самопроизвольно придет в определенное состояние, в котором может находиться бесконечно долго. Это - *состояние равновесия* (аксиома). В однокомпонентной закрытой системе это состояние описывается поверхностью в трехмерном пространстве термодинамических параметров (V, T, p) .

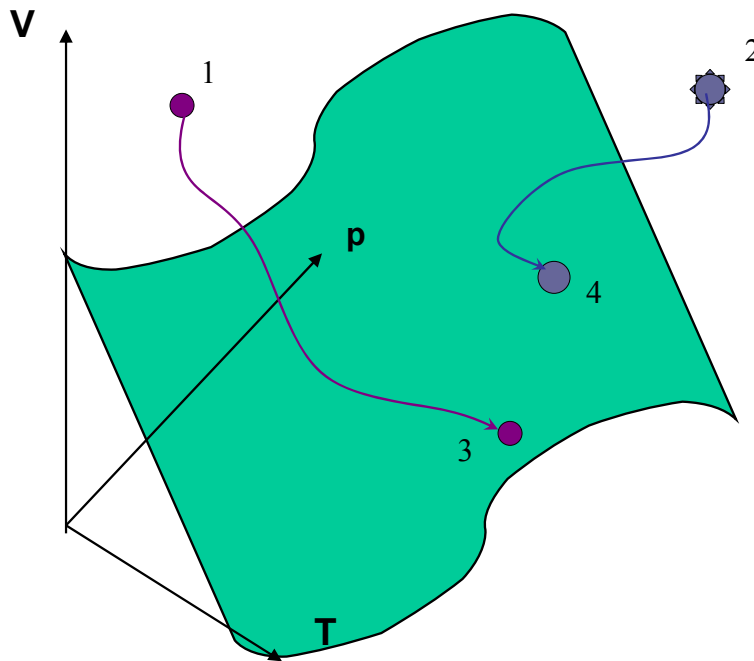


Рис. 2. Пространство состояний изолированной однокомпонентной системы с постоянным числом молей. Точки 1 и 2 соответствуют произвольным состояниям. Линиями условно показаны пути движения к равновесию. Точки 3 и 4 лежат на поверхности равновесия (обозначена зеленым).

Уравнение, соответствующее этой поверхности

$$V = f(T, p) \tag{1}$$

называется термическим уравнением состояния системы.

Дифференциальная форма термического уравнения состояния:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (2)$$

Законы термодинамики не позволяют определить конкретный вид уравнения состояния (1) для системы. Этот вид определяется (подбирается) по экспериментальным данным.

Идеальный газ. Уравнение Менделеева-Клапейрона – пример уравнения состояния для газов.

$$pV = nRT, \quad (3)$$

$$n = 1, \quad pV = RT$$

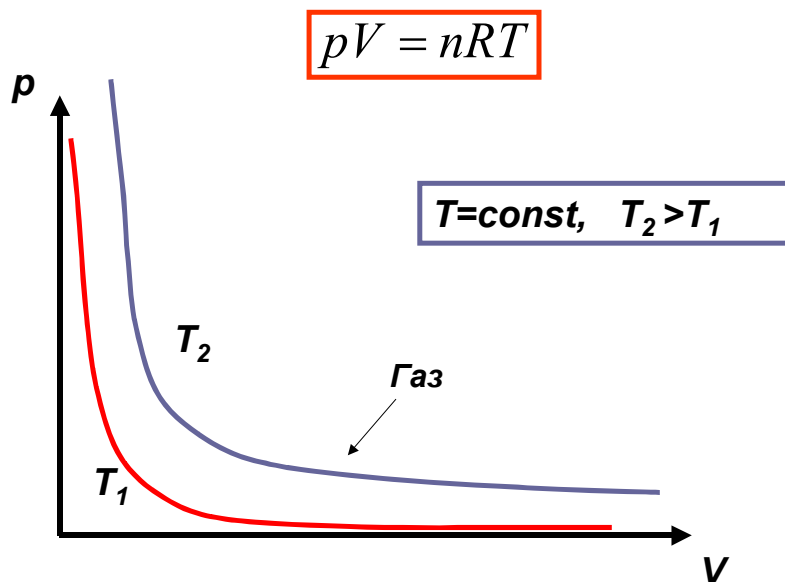


Рис.3. Изотермы идеального газа.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V}{p} \quad (4)$$

Уравнение (3) удовлетворительно описывает поведение газов при давлениях $p < 1$ бар, и не описывает конденсацию газов.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса (5,6) объясняет поведение реальных газов в широком интервале температур и давлений. С точки зрения термодинамики, это эмпирическое уравнение, которое удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Существуют модели на молекулярном уровне, которые позволяют вывести это уравнение.

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \times (V - b) = nRT \text{ (для одного моля)} \quad (5)$$

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \times (V - nb) = nRT \text{ (для } n \text{ молей)} \quad (6)$$

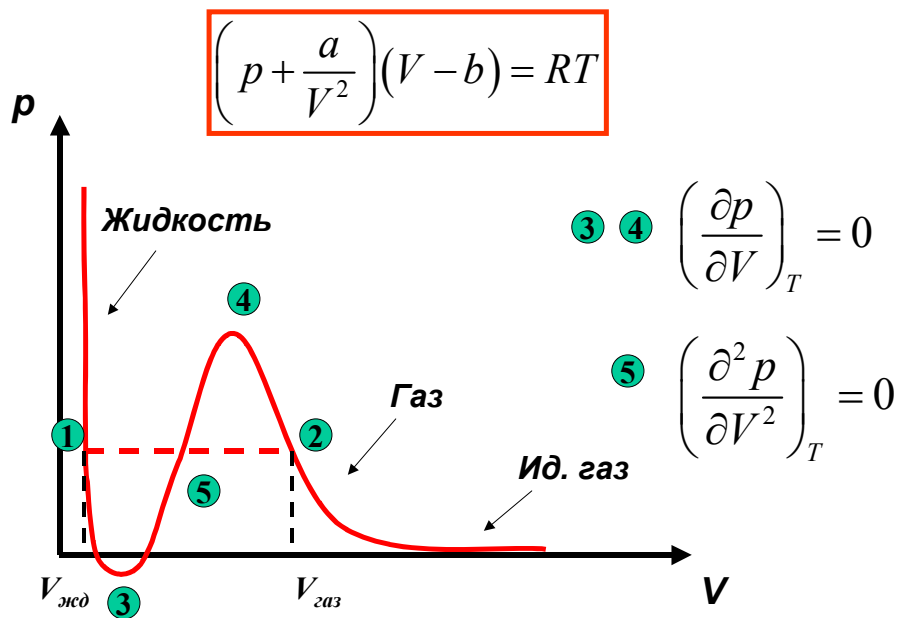


Рис.4. Изотерма для газа Ван-дер-Ваальса.

На рис.4 приводится изотерма для газа Ван-дер-Ваальса. В природе реализуются состояния правее точки 2 (газ) и левее точки 1 (жидкость). Уравнения 5,6, таким образом, являются уравнениями состояния для двух фаз, газообразной и жидкой. Заметим, что при больших объемах (низких давлениях!) уравнение 5 превращается в уравнение 3 для идеального газа. Давления в точках 1 и 2 равны, а объемы равны мольным объемам жидкости и насыщенного пара (газа!), соответственно, при данной температуре. Давление в точках 1 и 2 соответствует давлению насыщенного пара. При этом давлении в системе сосуществуют фаза жидкости и фаза пара. Положение точек 1 и 2 на изотерме определяется следующим образом: пунктирная красная линия проводится так, чтобы площадь (135) равнялась площади (542). Этот способ имеет точное термодинамическое обоснование!

Таблица. Константы уравнения Ван-дер-Ваальса для различных газов.

Газ	$a, \frac{\text{дм}^6 \times \text{бар}}{\text{моль}^2}$	$b, \frac{\text{дм}^3}{\text{моль}}$
N ₂	1,3	0.039
C ₆ H ₆	18	1,154

Константа a характеризует взаимодействие молекул газа, константа b – собственный объем молекул газа.

Критическая точка и критическая температура в уравнении Ван-дер-Ваальса.

При увеличении температуры изотермы меняют свою форму (см. рис.5).

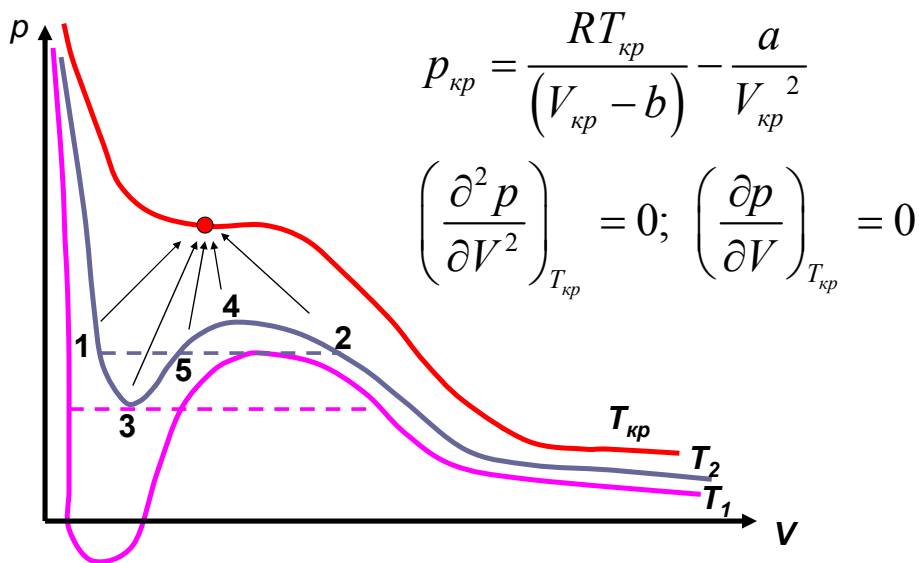


Рис. 5. Критическая точка и критическая изотерма.

Объемы жидкости и пара (точки 1 и 2) сближаются, и, наконец, мы достигаем температуры, где эти объемы равны. Это - критическая температура, ей соответствует красная изотерма на рис. 4. Выше критической температуры невозможен переход из жидкости в газ, и, наоборот, из газа в жидкость. При любых давлениях здесь существует одна фаза, *закритический флюид*. На критической изотерме есть *критическая точка*. Точки 1-5 на критической изотерме превращаются в одну, критическую точку, и передают ей свои свойства.

В критической точке выполняются соотношения:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{кр}} = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_{кр}} = 0 \quad (7)$$

Согласно ИЮПАК, *критическая температура* – температура, выше которой невозможна конденсация пара данного вещества ни при каком давлении. *Критическая точка* – температура и давление, при котором молярные объемы жидкости и пара данного вещества равны.

Таблица. Критические температуры и координаты критических точек нескольких веществ.

Вещества	$T_{кр}$, К	$p_{кр}$, бар	$V_{кр}$, см ³ моль ⁻¹
H ₂ O	647.4	218	55.3
O ₂	154.8	50.1	78
CO ₂	304	72.7	94

С помощью соотношений (5) и (7) можно выразить координаты критической точки через параметры уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$T_{кр} = \frac{8a}{27R \times b}; \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}; \quad V_{кр} = 3b \quad (8)$$

Приведенные давление, температура и объём - это

$$\pi = p/p_{кр}; \quad \tau = T/T_{кр}; \quad \varphi = V/V_{кр} \quad (9)$$

Свойства воды в закритическом состоянии.

H₂O (и другие вещества!) при температурах выше критической представляют собой закритический флюид. Это новая фаза. Некоторые ее свойства напоминают свойства жидкости (объем, плотность), другие – свойства газа (вязкость). У закритического флюида вблизи критической точки наблюдается резкая зависимость плотности от давления (см. рисунок 5). Плотность воды в критической точке составляет 0.3 г/см³. В закритическом флюиде (вода) при изменении давления реализуются плотности от 0.7 до 0.1 г/см³. При температуре 298 К плотность жидкой воды равна 1 г/см³ и практически не зависит от давления, а плотность насыщенного пара составляет 2.3* 10⁻⁵ г/см³. Эти два значения показаны на рисунке 5. Промежуточные значения плотности при T= 298 К не реализуются. Жидкая вода с плотностью 1 г/см³ – полярный растворитель с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 81$. В закритическом флюиде H₂O при монотонном изменении плотность на порядок диэлектрическая проницаемость, ϵ , меняется на полтора порядка в интервале давлений от 100 до 600 бар. В результате, закритический флюид - вода является полярным растворителем при высоком давлении ($\epsilon = 50$), и неполярным ($\epsilon = 2$) – при низком. Свойства растворителя регулируются с помощью давления.

Закритические фазы (H_2O , особенно CO_2) используются во многих технологических процессах. Например, при экстракции кофеина из кофейных зерен используется закритический флюид CO_2 .

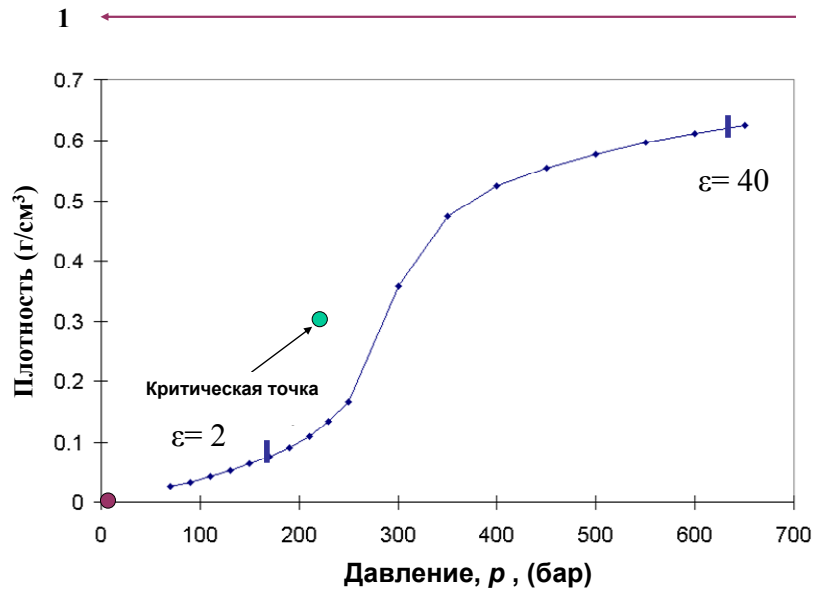


Рис. 5. Изменение плотности и диэлектрической проницаемости закритического флюида H_2O при изменении давления ($T = 673 \text{ K}$). Показана плотность в критической точке (зеленая точка) и плотности жидкой воды и насыщенного водяного пара при $T = 298 \text{ K}$ (бордовая линия и точка).

Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса

Пользуясь уравнениями (8) и (9), можно исключить из уравнения Ван-дер-Ваальса (5) параметры a, b, R и получить *приведенное* уравнение :

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \times \left(\varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau \quad (10)$$

Закон соответственных состояний:

Все газы подчиняющиеся уравнению Ван-дер-Ваальса при одинаковых приведенном давлении и приведенном объеме должны иметь одинаковые приведенные температуры (т.е. возможно преобразовать (5) к виду (10)).

Закон соответственных состояний выполняется для группы газов, подчиняющихся любому уравнению состояния, содержащему три константы. Константы уравнения Ван-дер-Ваальса:

a, b, R . Например, уравнение Берглю, $\left(p + \frac{a^*}{TV^2}\right) \times (V - b^*) = RT$ (для одного моля газа) предсказывает существование критической точки и может быть переведено в приведенную форму.

Уравнение состояния с вириальными коэффициентами.

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(2)}{V} + \frac{B(3)}{V^2} + \dots + \frac{B(n)}{V^n} \quad (11)$$

$B(m)$ – вириальные коэффициенты. Они зависят от температуры! В правой части используют различное количество слагаемых.

Уравнения состояния для жидкостей и твердых тел.

Здесь удобно воспользоваться дифференциальной формой уравнения состояния (2). Для этого нужно знать численные значения производных $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Эти величины определяются экспериментально. В научной литературе обычно приводят значения *термических коэффициентов*.

Термические коэффициенты.

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T \quad (12)$$

$$a_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p \quad (13)$$

$$a_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_V \quad (14)$$

$$k * a_p * 1/a_V = 1/p \quad (15)$$

Таблица. Термические коэффициенты веществ.

Вещество	$a_V, \text{град}^{-1}$	$k, \text{бар}^{-1}$
----------	-------------------------	----------------------

H ₂ O	$2 \cdot 10^{-4}$	$45.6 \cdot 10^{-6}$
C, алмаз	$0.03 \cdot 10^{-4}$	$0.7 \cdot 10^{-6}$
Cu	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$

Термические коэффициенты – не константы. Они сами зависят от температуры и давления!

Лекция 2.

Эмпирическая формулировка Первого закона термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия.

Э. стр. 67- 88, Е. стр. 28-42

Первый закон - это закон сохранения энергии, закон эквивалентности теплоты и работы.

Работа (W - work)

Дифференциальное выражение для механической работы:

$$\delta W = F dx \quad (1)$$

$$\delta W = F dx = \frac{F}{S} \times S dx = -p_{\text{внеш}} dV \quad (2)$$

F – сила, S – площадь поверхности, x – координата, V – объем. (См. рис.1)

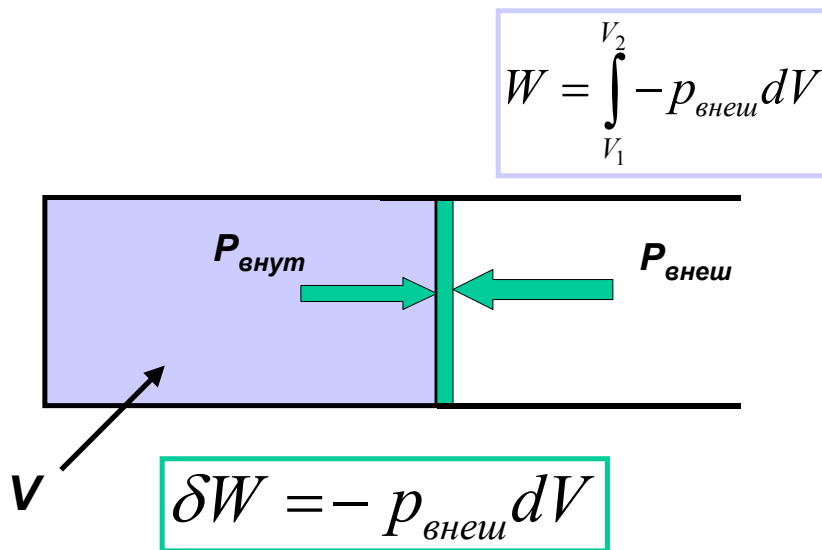


Рис.1. Определение понятия «работа».

Квазистатическая работа (или работа равновесного процесса)

$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{внут}} = p; \quad \delta W = -pdV \quad (3)$$

Потерянная работа:

$$\delta W = -(p_{\text{внеш}} - p_{\text{внут}})dV \quad (4)$$

Интегральное выражение для работы:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p_{\text{внеш}} dV \quad (5)$$

Электрическая, магнитная работы, работа по увеличению поверхности и т.д.

$$\delta W = EdP, HdM, \sigma dS \text{ и т.п.}$$

В выражении для элементарной работы всегда видим внешнюю силу, интенсивную величину (напряженность электрического поля E , напряженность магнитного поля H , поверхностное натяжение σ) и изменение экстенсивной величины, относящейся к системе (поляризация P , намагничивание M , площадь поверхности S).

Теплота, Q .

Это нечто, перетекающее от тела «горячего» к телу «холодному». Теплоту можно измерить.

1 кал - это тепло, необходимое для нагрева 1 г воды на один градус от 14.5 до 15.5С.

$$\delta Q = c dT \quad (6)$$

c - некоторая теплоемкость системы.

Внутренняя энергия, U . (Предварительное определение!)

Это полная энергия системы. В нее входят кинетическая, колебательная, вращательная, электронная энергия частиц, входящих в систему компонентов, энергия взаимодействия частиц.

Во внутреннюю энергию не входит кинетическая энергия движения системы как целого.

Первый закон в дифференциальной форме.

Для закрытой системы:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (7)$$

Для открытой системы:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z \quad (8)$$

В этом случае в правую часть добавлено слагаемое δZ . Это изменение внутренней энергии за счет добавки или удаления компонентов (т.е. изменения массы системы).

Для закрытой системы, в том случае, когда совершается только механическая работа (работа расширения), см. формулу (2). :

$$dU = \delta Q - p_{\text{внеш}} dV \quad (9)$$

Для закрытой системы, в том случае, когда совершается только квазистатическая работа расширения :

$$dU = \delta Q - p dV \quad (10)$$

Переход к интегральной форме.

Пусть закрытая система за счет произведенной работы и подведенного (отданного) тепла изменила свою энергию и перешла из состояния 1 в состояние 2 (см. Рис.2), тогда

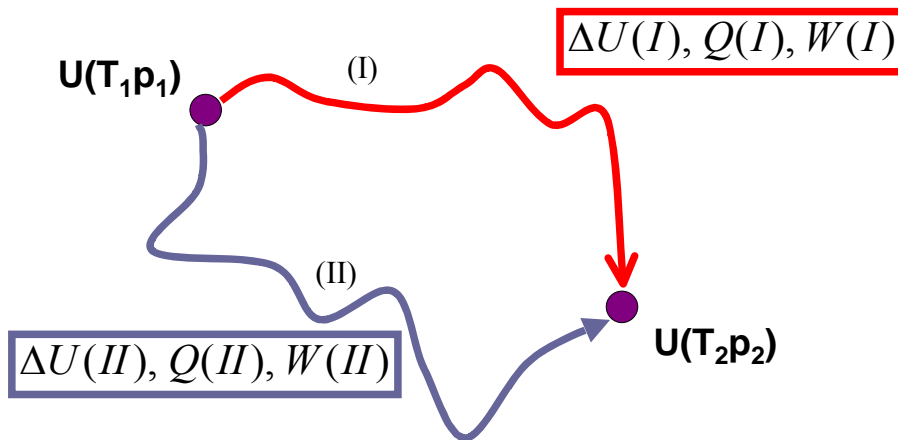
$$\Delta U(1 \rightarrow 2) = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q + \int_1^2 \delta W = Q + W \quad (11)$$

Изменение внутренней энергии определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути процесса:

$$\Delta U(1 \rightarrow 2) = U(2) - U(1) = U(T_2; p_2) - U(T_1; p_1) \quad (12)$$

Внутренняя энергия является *функцией состояния*.

Теплота и работа являются *функциями пути*. Если система переходит из состояния 1 в состояние 2, то изменение внутренней энергии определено начальным и конечным состояниями, а работа и теплота могут быть любыми, в зависимости от того, по какому пути в пространстве состояний идет процесс.



$$U(T_2 p_2) - U(T_1, p_1) = \Delta U(I) = \Delta U(II)$$

$$Q(I) \neq Q(II), W(I) \neq W(II)$$

Рис. 2. Переход из состояния 1 в состояние 2 по двум произвольным путям, (I) и (II).

Из уравнения (12) следует, что

$$\Delta U(1 \rightarrow 1) = \oint dU = 0 \text{ и } \Delta U(1 \rightarrow 2) = -\Delta U(2 \rightarrow 1).$$

Первый закон термодинамики для закрытых систем. (формулировка)

Существует функция состояния системы U , называемая *внутренней энергией*. Изменение U при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется уравнением (11).

Таким образом, Первый закон *определяет понятие энергии*. Первый закон не дает способа расчета абсолютного значения энергии, рассчитывается только разность энергий между двумя состояниями !

Для изолированных систем

$$\Delta U = 0, \text{ т.к. } Q, Z, W = 0 \quad (13)$$

Если правая часть уравнения (11) или (7) равна нулю, энергия системы не может измениться!

В этом смысле Первый закон можно рассматривать, как закон сохранения энергии.

Внутренняя энергия изолированной системы постоянна. Системой такого типа является наша Вселенная.

Первый закон – это закон эквивалентности теплоты и работы. Джоуль (Joule) показал, что работа и теплота эквивалентны, т.е. их можно измерять в одних и тех же единицах. Он доказал, что для нагревания 1 г воды на 1 градус необходимо либо подать 1 кал тепла, либо совершить работу 427 г*М. Отсюда появляется связь между единицами работы и тепловыми единицами. В уравнениях (11) или (7) оба слагаемых в правой части можно выразить в одних единицах.

Формулировка первого закона в аксиоматике Каратеодори.

В аксиоматике Каратеодори (это более последовательная и строгая аксиоматика) при формулировке Первого закона используется только одно первичное понятие – работа. Пусть переход из состояния 1 в состояние 2 происходит двумя путями (см. рис. 3)

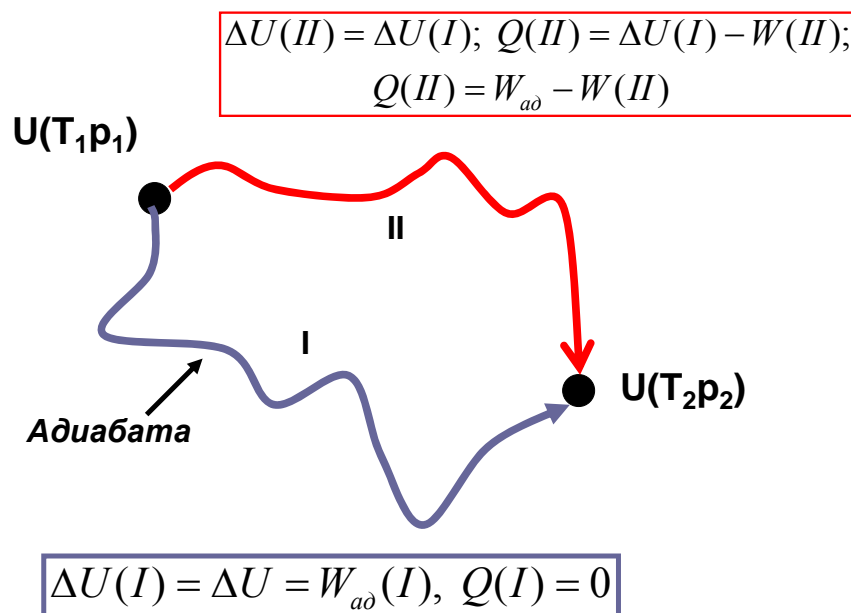


Рис. 3. Формулировка Первого закона в аксиоматике Каратеодори.

Путь I – адиабатический, путь II – произвольный. Измеримой величиной является только работа.

Согласно уравнению (11), в этом случае изменение внутренней энергии при переходе из состояния 1 в состояние 2 по любому пути можно приравнять работе при адиабатическом переходе из 1 в 2 (путь I):

$$\Delta U(I) = W_{ад}(I) = \Delta U(II) \tag{14}$$

Теплота произвольного перехода, например, по пути II на рисунке, – это разность между изменением энергии и работой на этом пути, поэтому

$$Q(II) = \Delta U(II) - W(II) = W_{ad}(I) - W(II) \quad (15)$$

Выражения (14-15) справедливы для любого перехода из 1 в 2.

Первый закон справедлив для любых состояний системы, находящихся или не находящихся на поверхности равновесия.

Уточнение понятия теплоемкости.

Теплота процесса зависит от способа его проведения (пути), поэтому в уравнении (6) теплоемкость C - неопределенная величина. Необходимо охарактеризовать путь процесса, при котором тепло подается в систему. Появляются различные теплоемкости, соответствующие разным путям подачи тепла.

$$c_X = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_X \quad (16)$$

X – условие постоянства параметра, характеризующее путь, $X = p, V, PV$ и т.п.
Для равновесного (квазистатического) процесса

$$\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV \quad (17)$$

и

$$c_X = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_X \quad (18)$$

Из (18) следует, что теплоемкость при постоянном объеме, C_V , равна

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (19)$$

Теплоемкость при постоянном давлении, C_p , это

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (20)$$

Для идеального газа

$$c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = c_V + p \frac{R}{p} = c_V + R \quad (21)$$

(Для идеального газа $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, доказательство см. в Лекции 5).

Работа, теплота, изменение внутренней энергии для различных процессов в одноатомном идеальном газе.

(см. рис. 4)

Процесс	W	Q	ΔU
$T_1 = T_2 = T = const$ Изотерма	$-RT \ln (V_2/V_1)$	$RT \ln (V_2/V_1)$	0
$p_1 = p_3 = p = const$ Изобара	$-p (V_3 - V_1)$	$c_p(T_3 - T_1)$	W+Q
$V_3 = V_2 = V = const$ Изохора	0	$c_V(T_2 - T_3)$	$c_V(T_2 - T_3)$
$T_1 = T_2 = T = const$ Неравн. изотерма	$-p_{внеш} (V_2 - V_1)$	$p_{внеш}(V_2 - V_1)$	0

(Уравнение адиабаты идеального газа: $pV^\gamma = const$, $\gamma = c_p/c_V$)

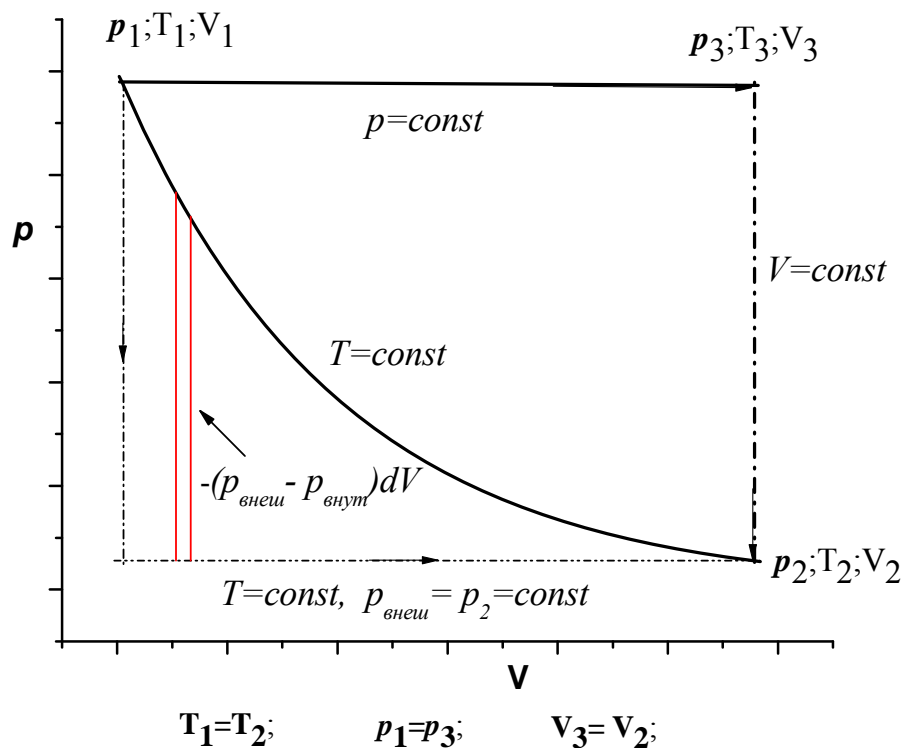


Рис.4. Изотерма равновесная и неравновесная (пунктирная линия), изобара, изохора для идеального газа. Красными линиями показана элементарная потерянная работа при неравновесном изотермическом расширении.

Теплота процесса при постоянном объеме и постоянном давлении.

При постоянном объеме системы из уравнений (9) и (10) получаем:

$$dU = \delta Q_V, V = \text{const}, \Delta U = Q_V \quad (22)$$

При постоянном давлении на систему получаем

$$\begin{aligned} \delta Q_p &= dU(1 \rightarrow 2) + p_{\text{внеш}} dV, \\ Q_p &= \Delta U(1 \rightarrow 2) + p_{\text{внеш}} (V_2 - V_1) = \Delta U(1 \rightarrow 2) + p(V_2 - V_1) \quad (23) \\ p_{\text{внеш}} &= p_1 = p_2 = p = \text{const} \end{aligned}$$

Тепловые эффекты $Q_V; Q_p$ не зависят от пути процесса.

Функция состояния системы энтальпия (H).

$$H = U + pV \quad (24)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (25)$$

При постоянном давлении получаем из (25):

$$dH = dU + pdV; \quad \Delta H(1 \rightarrow 2) = \Delta U(1 \rightarrow 2) + p(V_2 - V_1) \quad (26)$$

Для процесса при постоянном внешнем давлении между состояниями 1 и 2, если выполняется условие $p_{внеш} = p_1 = p_2 = p = const$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + p(V_2 - V_1) = Q_p \quad (27)$$

Внутренняя энергия и энтальпия, как функции объема и температуры и давления и температуры. Квазистатический процесс.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = c_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (28)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = c_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (29)$$

Внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят только от температуры!

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0. \text{ (Доказательство – в лекции 5).}$$

Е. стр. 42-55, Э. стр. 101-113, П. стр. 29-35

Первый закон термодинамики в химии.

Химическая реакция - это процесс, в котором система переходит от начального состояния “реагенты” к конечному состоянию “продукты”. Рассмотрим реакцию



Для реакции (1) можно записать:

$$\Delta U(1) = U(\text{продукты}) - U(\text{реагенты}) \quad (2)$$

$$\Delta H(2) = H(\text{продукты}) - H(\text{реагенты}) \quad (3)$$

Нужно точно указать термодинамические параметры начального и конечного состояния. В качестве параметров обычно используют температуру и давление. Например,

$$\Delta U (1, T, p) = U(CO_2; T, p) - U(O_2, T, p) - U(C_{\text{ТВ}}, T, p)$$

Для твердых и жидких веществ - участников реакции речь идет о давлении на поверхность вещества. Если $p=1$ бар, то изменение внутренней энергии называется *стандартным*. Оно может быть определено при любой температуре. Если температура $T = 0$ или 298.15K , а $p=1$ бар, то такое ΔU соответствует *стандартным условиям*. Такие же определения используются и для энтальпии реакции.

$\Delta H^0_{298\text{K}}$ реакции (1) – это разность между энтальпией одного моля CO_2 при температуре 298K и давлении 1 бар и суммой энтальпий одного моля кислорода при температуре 298K и давлении 1 бар и одного моля графита при температуре 298K под внешним давлением 1 бар. Эта энтальпия соответствует стандартным условиям.

Температура реакционной смеси в ходе реакции, давление в сосуде в ходе реакции, скорость реакции, использование катализатора – не влияют на величины ΔH и ΔU реакции.

Закон Гесса.

Теплоты реакции при постоянном давлении и постоянном объеме не зависят от пути реакции.

$$dU = \delta Q_v \text{ при } V = \text{const}, \Delta U = Q_v \quad (4)$$

$$\delta Q_p = dU + p_{\text{внеш}} dV ; Q_p = \Delta U + p_{\text{внеш}}(V_2 - V_1) = \Delta H, \quad (5)$$

при

$$p_{\text{внеш}} = \text{const} = p_{\text{внут}} (\text{прод}) = p_{\text{внут}} (\text{реакт}) \quad (6)$$

Теплота реакции совпадает с ΔU , если реакция от начала до конца проходила в сосуде постоянного объема (см. уравнение (4)).

Теплота реакции совпадает с ΔH , если внешнее давление остается постоянным в ходе всего процесса, а давление продуктов и реагентов (т.е. внутреннее давление в начале и в конце опыта) равно внешнему давлению. В ходе всего процесса внутреннее давление не обязано быть равным внешнему! (См. уравнения (5) и (6)).

Теплоты реакций – измеримые величины. Уравнения (4) и (5) служат для измерения ΔU и ΔH химических реакций.

Существуют калориметры для измерения Q_v (адиабатический калориметр) и Q_p (калориметр ДСК).

ΔU и ΔH не зависят от механизма реакций. Закон Гесса позволяет рассчитывать теплоты различных стадий реакции.

Связь ΔH и ΔU для реакций в общем случае и в случае идеальных газов:

По определению

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (7);$$

Величинами (PV) для жидких и твердых веществ можно пренебречь, поэтому, если в реакции не участвуют газы

$$\Delta H \approx \Delta U \quad (8)$$

Если в реакции участвуют только идеальные газы, получаем

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n(RT) \quad (9)$$

Δn – количество молей продуктов минус количество молей реагентов.

Для реакции (1) при 298К получим

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + pV(CO_2) - pV(O_2) - pV(C) = \Delta U + \Delta nRT - (pV)(C_{me}), \Delta n = 0$$

$$(pV)(C_{me}) = 0.54J$$

$$\Delta H_{298K}^0 = -393510 \text{ Дж} \approx \Delta U_{298K}^0,$$

Калориметрия - лучший способ измерить ΔU и ΔH химических реакций.

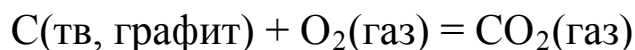
Энтальпии образования химических веществ.

Абсолютные значения энтальпий химических соединений определить нельзя. В качестве термодинамической характеристики соединений используют энтальпии образования.

Энтальпии образования – это энтальпии реакций образования химических соединений из *простых веществ* в их естественных состояниях.

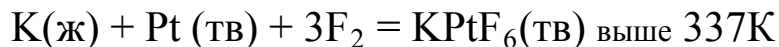
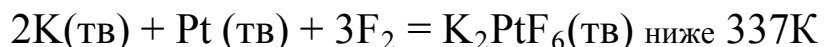
Энтальпия образования простого вещества равна нулю. Выбор простых веществ оговорен конвенцией.

Например, стандартная энтальпия образования CO_2 , $\Delta H_{f,T}^0$ - это стандартная энтальпия реакции



при температуре T .

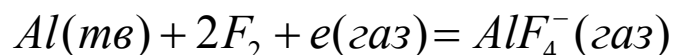
Стандартная энтальпия образования гексафторплатината калия, $\Delta H_{f,T}^0$ - это стандартная энтальпия реакций



Смена естественного состояния элемента происходит при плавлении, фазовом переходе в твердых телах и испарении. Простыми веществами для многих газов (кислород, водород, азот, галогены) служат вещества, состоящие из двухатомных молекул.

Все газы – простые вещества - идеальные. Следовательно, энтальпия образования, реального газа F_2 не равна нулю!

Энтальпия образования $AlF_4^-(\text{газ})$ - это энтальпия реакции



Энтальпия химической реакции равна разнице энтальпий образования продуктов и реагентов.

Например,

$$\Delta H_{298}^0(1) = \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) - \Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2) - \Delta H_{f,298}^0(\text{C, графит})$$

Энтальпии образования могут быть положительными и отрицательными.

Зависимость энтальпий химических реакций от температуры. Закон Кирхгоффа.

$$dH = \delta Q_p; p = \text{const}$$

$$\left(\frac{\delta Q_p}{\partial T} \right) = c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (10)$$

$$H_T^0 = H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T c_p dT \quad (11)$$

В качестве T_1 можно выбрать ноль Кельвина. Для стандартной энтальпии химической реакции можем записать:

$$H(\text{продуктов}, T, p=1 \text{ бар}) - H(\text{реагентов}, T, p=1 \text{ бар}) =$$

$$\Delta H(T, p = 1 \text{ бар}) = \Delta H(T = 0, p = 1 \text{ бар}) + \int_{T=0}^T \Delta c_p dT \quad (12)$$

Для реакции (1)

$$\Delta c_p = c_p(\text{CO}_2, \text{ газ}) - c_p(\text{O}_2, \text{ газ}) - c_p(\text{C тв.})$$

Все теплоемкости зависят от температуры. Уравнение (12) – это закон Кирхгоффа.

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

Из уравнения (12) следует, что энтальпия реакции с температурой может расти и падать, проходить через максимум:

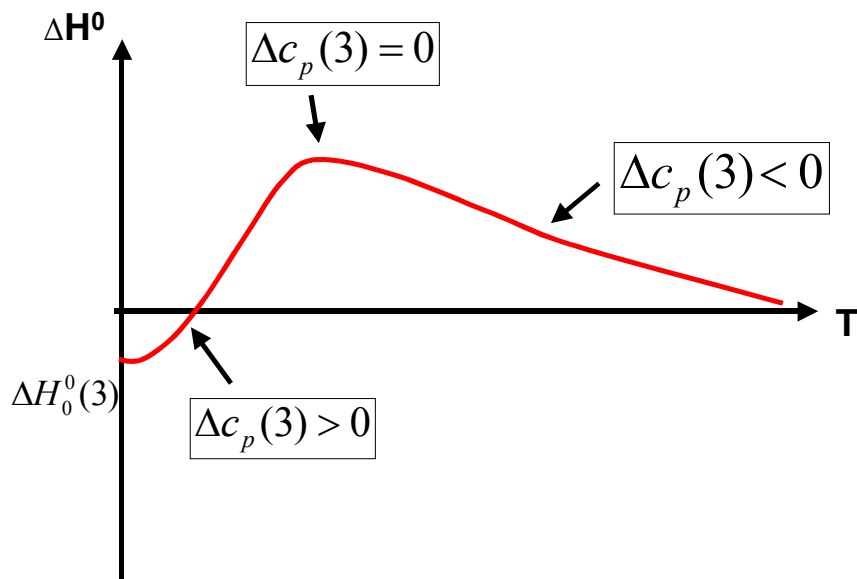
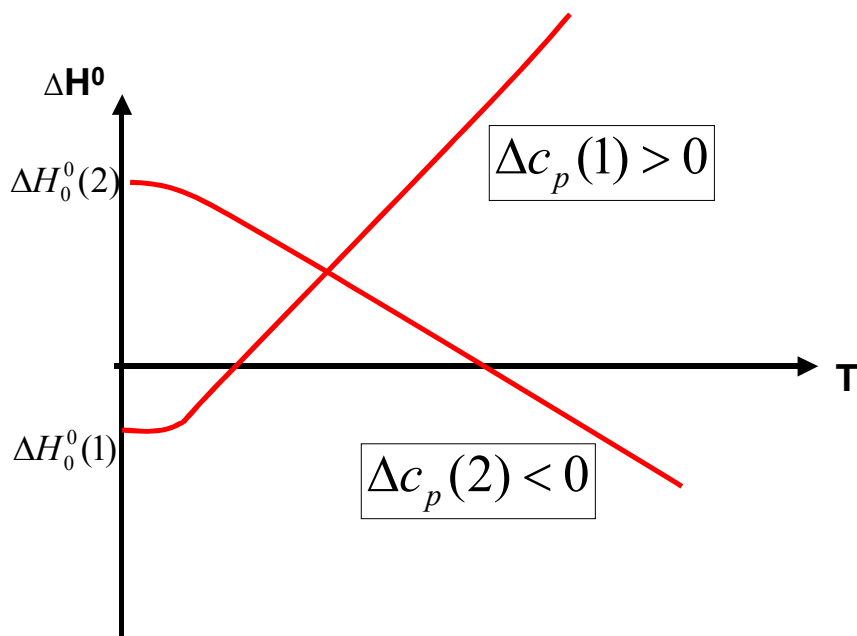


Рис.1. Энтальпия реакции (1) растет с температурой, реакции (2) – падает. Энтальпия реакции (3) с ростом температуры проходит через максимум.

Зависимость энтальпии химической реакции от давления.

Энтальпию реакции можно представить в виде

$$\Delta H(T, p) = H(\text{продуктов}, T, p) - H(\text{реагентов}, T, p)$$

Получим выражение для производной энтальпии реакции по давлению p при постоянной температуре:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial(\Delta p V)}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial p}\right)_T + \Delta V + p \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T \quad (13)$$

ΔV – разность мольных объемов продуктов и реагентов. Для реакции (1) – это

$$\Delta V = V(\text{CO}_2, \text{газ}) - V(\text{O}_2, \text{газ}) - V(\text{C тв.})$$

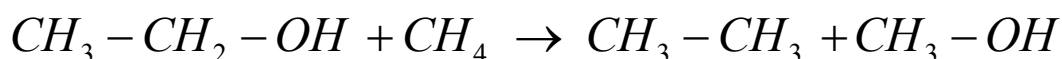
Для идеальных газов

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T = \Delta V - p \frac{\Delta V}{p} = 0, \text{ т.к. } \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{p}, \text{ и } \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial p}\right)_T = 0$$

Следовательно, энтальпии реакций с участием только идеальных газов не зависят от давления при постоянной температуре. Для твердых и жидких веществ зависимость должна быть незначительной при средних давлениях.

Возможности расчёта энтальпий химических реакций методами квантовой химии.

Ещё несколько лет назад экспериментальные измерения были единственным источником наших сведений об энтальпиях химических реакций и энтальпиях образования химических соединений. Квантовомеханические расчеты давали неудовлетворительные результаты. Их точность была несравнимо ниже. В самые последние годы ситуация изменилась. Теперь есть пакеты программ, которые позволяют предсказывать энтальпии реакций с высокой точностью. Движение вперед связано с развитием метода потенциалов плотности (приближение, позволяющее удовлетворительно решать уравнение Шредингера). Лучшие результаты дает сегодня пакет программ Гауссиан 3X. Он доступен и у нас на факультете. Конечно, возможности квантовомеханического метода ограничены. *Речь идет только о расчетах энтальпий газовых реакций. Расчеты для реакций с участием твердых и жидких компонент не проводятся.* Реагирующие соединения не должны включать многоэлектронных атомов. Практически все ограничивается соединениями, состоящими из C, N, O, H, S, V. Наилучшие результаты получаются для *изодесмических реакций*. Это реакции, в которых сохраняется количество связей данного типа. Например,



Справа и слева: одна C-C связь, девять C-H связей, одна C-O и одна O-H связь.

Е. стр. 71-83, Э. стр. 172-181, П. стр. 35-41.

Второй закон термодинамики.

Самопроизвольные процессы внутри изолированной системы. В каком направлении они идут? Примеры самопроизвольных процессов. Можно ли представить элементарную теплоту δQ в виде произведения силы X на изменение «тепловой координаты» δx ? Поиск «тепловой координаты».

Расчет теплоты δQ , Q и теплоты, деленной на температуру, $\frac{\delta Q}{T}$, $\int \frac{\delta Q}{T}$ для цикла в идеальном газе, состоящего из изотермы, изобары и изохоры.

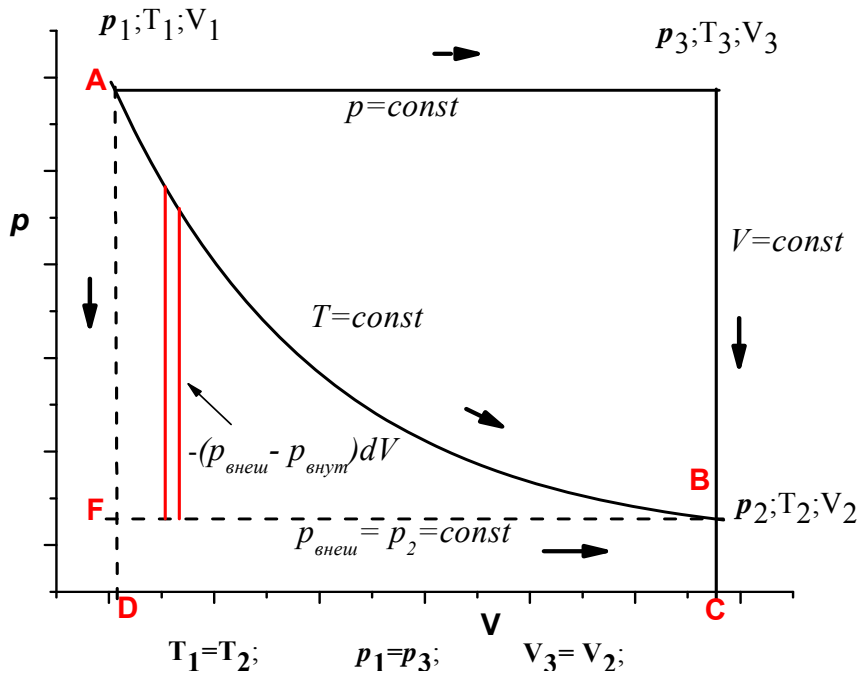


Рис. 1. Расчет энтропии для различных процессов в идеальном газе.

1) При изотермическом расширении идеального газа от объема V_1 до объема V_2

$$T_1 = T_2 = const,$$

$$W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q_T = RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \frac{Q_T}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

2) При изобарическом расширении от объема V_1 до объема $V_3 = V_2$

$$p_1 = p_3 = \text{const} ,$$

$$Q_p = c_p (T_3 - T_1), \delta Q_p = c_p dT, \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{c_p}{T} dT; \int_1^3 \frac{\delta Q_p}{T} = c_p \ln \frac{T_3}{T_1} \quad (2)$$

3) В изохорическом процессе от температуры T_3 до температуры T_2

$$V_3 = V_2 = \text{const} ,$$

$$Q_V = c_V (T_2 - T_3), \delta Q_V = c_V dT, \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{c_V}{T} dT; \\ \int_3^2 \frac{\delta Q_V}{T} = c_V \ln \frac{T_2}{T_3} = c_V \ln \frac{T_1}{T_3} \quad (3)$$

Сумма $Q_V + Q_p$, очевидно, не равна Q_T ; однако,

$$\int_1^3 \delta Q_p/T + \int_3^2 \delta Q_V/T = c_p \ln \frac{T_3}{T_1} + c_V \ln \frac{T_1}{T_3} = R \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{V_3}{V_1} \\ = R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{Q_T}{T_1} \quad (4)$$

$$\left(\frac{T_3}{T_1} = \frac{V_3}{V_1} \right); \text{ поскольку давления в точках (1) и (3) равны).}$$

Величина $\int \delta Q/T$ одинакова по обоим путям, т.е. по маршрутам $1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$.

При движении по обоим путям мы использовали предположение

$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{внут}}$$

Процесс проводится равновесно, «квазистатически» (в каждой точке внутреннее давление равно внешнему!).

Для неравновесной, «неквазистатической» изотермы (пунктирная линия на рис.1),

$\frac{Q_T^*}{T_1} < \frac{Q_T}{T_1}$. Неравновесная изотерма - это самопроизвольное расширение против

постоянного внешнего давления, которое меньше внутреннего, и при постоянной температуре. Для этого случая:

$$\begin{aligned} Q_T^* &= -W^* = p_{внеш} (V_2 - V_1) \\ \frac{Q_T^*}{T_1} &= \frac{p_{внеш} (V_2 - V_1)}{T_1} < R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad (5)$$

Из рисунка видно, что $\frac{Q_T^*}{T_1}$ меньше, чем $\frac{Q_T}{T_1}$ для равновесного процесса. (Площадь FBСD меньше площади ABCD).

Разница:

$$\frac{Q}{T_1} - \frac{Q^*}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{p_{внеш} (V_2 - V_1)}{T_1} = \int_1^2 \frac{-(p_{внеш} - p_{внут})}{T} dV = \frac{W_{пот}}{T} > 0 \quad (6)$$

Итак, в нашем простом примере интеграл $\int \delta Q/T$ не зависит от пути для квазистатического

(равновесного) процесса, а для неравновесного пути перехода между теми же начальным и

конечным состояниями выполняется неравенство $\left(\int_1^2 \delta Q/T \right)_{равн} > \left(\int_1^2 \delta Q/T \right)_{неравн}$

Мы готовы ввести новую функцию системы S, энтропию. Дадим предварительное определение, основываясь на только что рассмотренных примерах (см. рис.1).

Дифференциал энтропии, dS , связан с $\frac{\delta Q}{T}$. Для равновесных, (квазистатических)

процессов, dS совпадает с $\frac{\delta Q}{T}$. Для неравновесных самопроизвольных процессов,

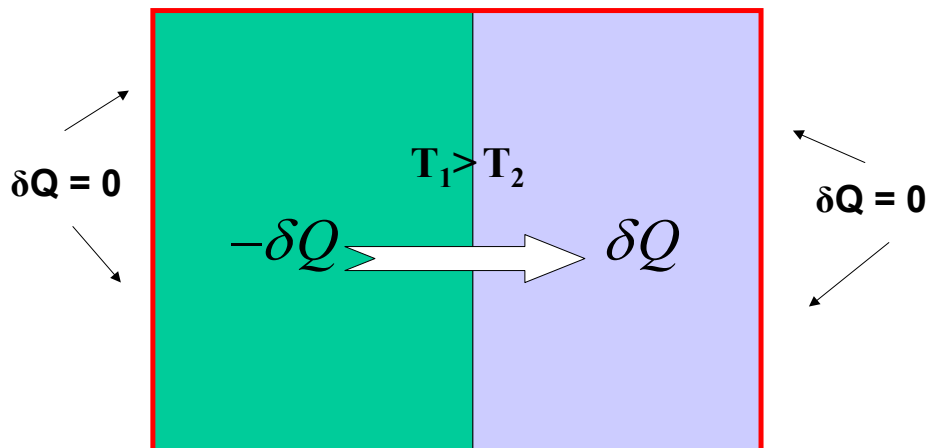
$dS > \frac{\delta Q}{T}$ (так получилось в нашем примере!) Следовательно, для того, чтобы функция S

была функцией состояния, необходимо, чтобы в неравновесном случае она могла изменяться в системе каким-либо другим способом, помимо подачи (отбора) тепла. Она должна увеличиваться за счет *производства энтропии* внутри системы, $dS_i > 0$.

Теплоперенос:

Еще один пример. Попробуем посчитать производство энтропии $dS_i > 0$.

Рассмотрим адиабатически изолированную систему (нет обмена теплом с окружающей средой). Система состоит из двух частей с разными температурами. Каждая часть сама по себе уже в равновесии, однако, равновесия между частями нет. Возможен самопроизвольный процесс переноса тепла из «нагретой» части в «холодную». (Исторически первая формулировка второго закона - невозможен самопроизвольный процесс перехода тепла из холодной части в нагретую!)



$$\Delta S_i = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} > 0$$

Рис. 2. Производство энтропии в изолированной системе при переносе тепла от более нагретой части к менее нагретой.

$$\delta Q = -\delta Q_1 = \delta Q_2, \quad T_1 > T_2;$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = dS_i > 0 \quad (7)$$

Получается, что в изолированной системе в самопроизвольном процессе энтропия может только возрастать (см. уравнение (7) и рис.2).

Для скорости производства энтропии, (P), при теплопереносе, пользуясь (7) можно записать:

$$dS_i = \delta Q_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \quad P = \frac{dS_i}{Vdt} = \frac{\delta Q_1}{\Sigma dt} \times \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1} \times \frac{1}{\Delta x} \right) \quad (8)$$

$$= \frac{\delta Q_1}{\Sigma dt} \times \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \times \frac{1}{T^2} \right) = - \frac{\delta Q_1}{\Sigma dt} \times \left(\frac{gradT}{T^2} \right)$$

Здесь V - объём системы, Σ - площадь поверхности, разделяющей систему на части, t - время, $\Delta x = \frac{V}{\Sigma}$ - характерный линейный размер системы, $-\frac{\Delta T}{\Delta x} = gradT < 0$ -

градиент температуры, $\frac{\delta Q}{\Sigma dt} > 0$ - поток тепла; $\frac{gradT}{T^2}$ - «сила», вызывающая этот

поток. (См. лекцию 15).

Рассмотрим более общий случай закрытой системы. Здесь условие адиабатической изоляции отсутствует. Энтропия системы может меняться, как за счет обмена теплом с окружающей средой, так и за счет неравновесных процессов.

Для системы, которая может равновесно обмениваться теплом δQ с окружающей средой, Клаузиус впервые записал:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i = \left(\frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q''}{T} \right), \quad (9)$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Вторая строчка в выражение (9) называется неравенством Клаузиуса. Q'' – «некомпенсированное» тепло, связанное с протеканием каких-либо неравновесных процессов, $\delta Q'' > 0$.

Неравенство Клаузиуса показывает, что в самопроизвольных процессах энтропия возникает (производится), но не исчезает!

Сформулируем Второй закон термодинамики для закрытых систем. Одновременно вспомним формулировку Первого закона. Оба закона являются аксиомами!

Первый закон.

Существует функция состояния, называемая внутренней энергией, U

Для закрытой системы
 $dU = \delta Q + \delta W;$

Второй закон

Существует функция состояния называемая энтропией, S .

Для закрытой системы
 $dS = \delta Q/T$
 (в равновесных процессах)

$dS > \delta Q/T, dS = \delta Q/T + dS_i$
 (в неравновесных самопроизвольных процессах)

Расчет энтропии для процесса перехода из состояния (1) в состояние (2).

Для решения этой задачи нужно придумать равновесный путь перехода между этими состояниями. Тогда можно воспользоваться формулами

$$dS = \delta Q/T; \Delta S = \int_1^2 \delta Q/T \quad (10)$$

Пример.

Рассчитаем изменение энтропии одного моля идеального газа при переходе из состояния (T_1, p) в состояние (T_2, p) . Выбираем равновесный путь - равновесное нагревание идеального газа при постоянном давлении

$$dS = \delta Q/T = (c_p / T)dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (c_p / T)dT \quad (11)$$

Изменение энтропии для любого другого пути перехода из состояния (1) в состояние (2) будет равно ΔS , подсчитанному по формуле (10). Энтропия есть функция состояния!

Существует и другой путь расчета энтропии. Можно попытаться рассчитать производство энтропии $dS_i > 0$ в конкретном неравновесном процессе, сложить его с изменением энтропии за счет равновесного переноса тепла в систему и получить энтропию процесса перехода из (1) в (2) по неравновесному пути:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i; \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 dS_i \quad (12)$$

Примером подобного расчета для процесса переноса тепла в изолированной системе служит уравнение (8).

ΔS , вычисленные по формулам (10) и (12) должны быть равны.

Объединенное уравнение 1 и 2-го законов.

Теперь Первый закон в равновесном случае для закрытой системы можно записать так:

$$dU = \delta Q - p dV = T dS - p dV; \quad (13)$$

а для открытой системы:

$$dU = T dS - p dV + dZ \quad (14)$$

В неравновесном случае для закрытой системы

$$T dS > dU + p_{внеш} dV = \delta Q \quad (15)$$

Обратите внимание: dS системы может быть как больше, так и меньше нуля! Все зависит от того, добавляете вы в систему тепло, или наоборот, отбираете. δQ в уравнении (15) может быть как больше, так и меньше нуля, в первом случае dS положительно, а во втором – может быть и отрицательным, т.е. энтропия системы, S , может как расти, так и падать! НЕ ПУТАТЬ dS и dS_i ! dS_i всегда больше нуля!

Если в системе $dU=0$ и $dV=0$, и, следовательно, $\delta Q = 0$ (изолированная система!), то

$$(dS)_{U,V} \geq 0 \quad (16)$$

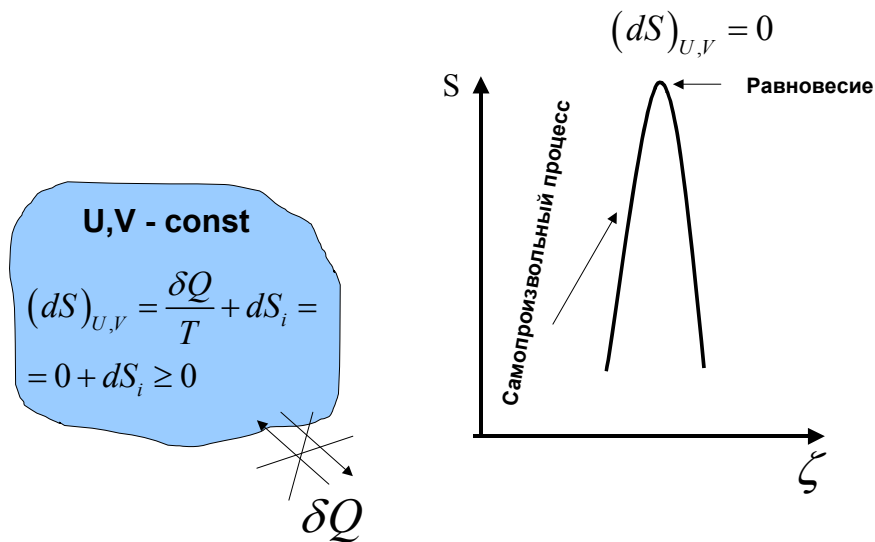


Рис.3. Энтропия изолированной системы достигает максимума в состоянии равновесия.

Знак неравенства соответствует неравновесному случаю, когда в системе идут самопроизвольные неравновесные процессы. В этом случае энтропия изолированной системы может только возрастать. Знак равенства в (16) соответствует ситуации, когда самопроизвольные процессы уже не происходят. Система достигла равновесия. Следовательно, равновесие в изолированной системе достигается в состоянии с максимальной энтропией.

Пример изолированной системы – наша Вселенная. Энтропия Вселенной стремится к максимуму. Максимум – полное прекращение неравновесных процессов, равновесие. Возникает вопрос, за счет каких переменных может меняться энтропия при фиксированных U и V ? Это – *внутренние переменные*, которые нужно находить для описания каждого неравновесного процесса.

Статистическая трактовка. Физический смысл энтропии.

В статистической термодинамике

$$S = k \ln W \quad (17),$$

где W - термодинамическая вероятность, количество способов, которым состояние системы с заданными U, V может реализоваться.

Пример: Система из 4 различных частиц, с 4 уровнями энергии (1,2,3,6).

$$U = const = 12.$$

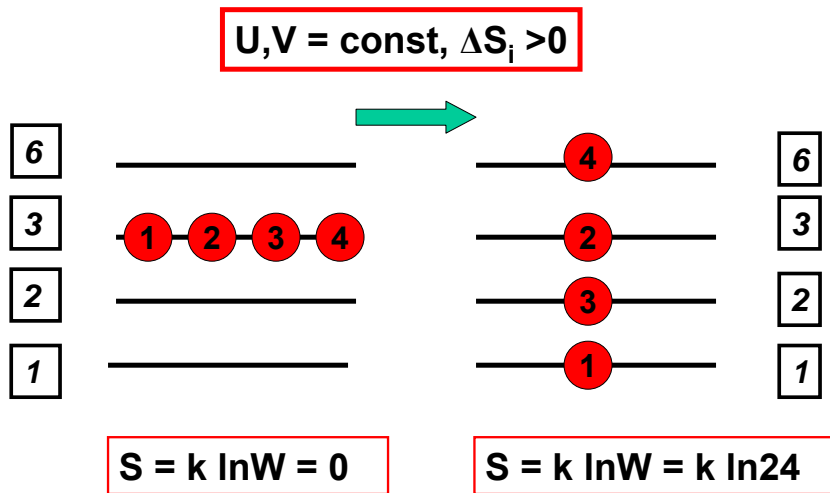


Рис. 4. Статистическая трактовка понятия энтропия.

Два состояния системы с одинаковой энергией:

а) все частицы на уровне 3; $U=12$; $W=1$

б) все частицы - на разных уровнях, $U= 1+2+3+6 =12$, $W=4! = 24$. (Частицы различимы).

Изолированная система самопроизвольно перейдет из состояния (а) в состояние (б) и увеличит свою энтропию. Система будет стремиться найти состояние с максимальным W . Это и есть состояние равновесия изолированной системы.

Формулировка Второго закона «через внутреннюю`энергию».

Из уравнений (13) и (15) следует, что

$$dU \leq TdS - p_{\text{внеш}} dV$$

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

$$(dU)_{S,V} \leq 0 \text{ при } dS = 0; dV=0; \quad (18)$$

Если процесс равновесный, то при постоянных энтропии и объеме изменения внутренней энергии закрытой системы невозможны,

$$(dU)_{S,V} = 0. \quad (19)$$

Если система еще не достигла состояния равновесия и возможны самопроизвольные процессы, то в системе производится энтропия, $dS_i > 0$. Мы договорились, однако, поддерживать энтропию системы постоянной, и, следовательно, обязаны выводить из системы тепло для компенсации производимой энтропии:

$$dS = 0 = dS_i + \delta Q/T$$

$$dS_i > 0, \quad \delta Q/T < 0, \quad \delta Q < 0 \quad (20)$$

Система не совершает работу, поскольку

$$V = \text{const}; dV = 0$$

следовательно, по первому закону

$$(dU)_{S,V} = \delta Q < 0 \quad (21)$$

Второй закон в системах с $S, V = \text{const}$.

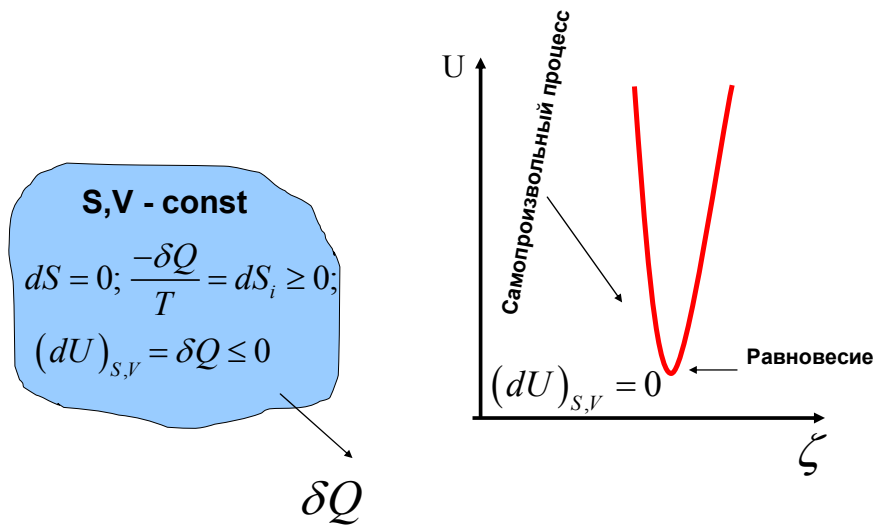


Рис.5. Внутренняя энергия закрытой системы с постоянной энтропией и объемом стремится к минимуму.

В закрытых системах при постоянных S и V возникновение энтропии в неравновесном процессе ($dS_i > 0$) ведёт к уменьшению внутренней энергии. Равновесное состояние в этих условиях отвечает минимуму внутренней энергии U .

Внутреннюю энергию можно, разумеется, представить, как функцию других термодинамических параметров, например, T и V , однако, в самопроизвольном процессе при постоянных T и V она падать не будет! Объем V и энтропия S являются *естественными переменными* для внутренней энергии U .

Любой самопроизвольный процесс сопровождается производством (возникновением) энтропии ($dS_i > 0$). Однако, в зависимости от условий, наложенных на систему (например, U и V постоянны или S и V постоянны; обратите внимание на нижние индексы в уравнениях (16) и (19)!) наблюдаются различные, характерные изменения свойств системы. В первом случае наблюдается рост энтропии системы, а во втором. – падение внутренней энергии. В обоих случаях рассматриваются закрытые системы.

Историческая формулировка Второго закона. Цикл Карно.

Цикл Карно – это циклический процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (Рис.1). Пусть этот процесс совершается над идеальным одноатомным газом.

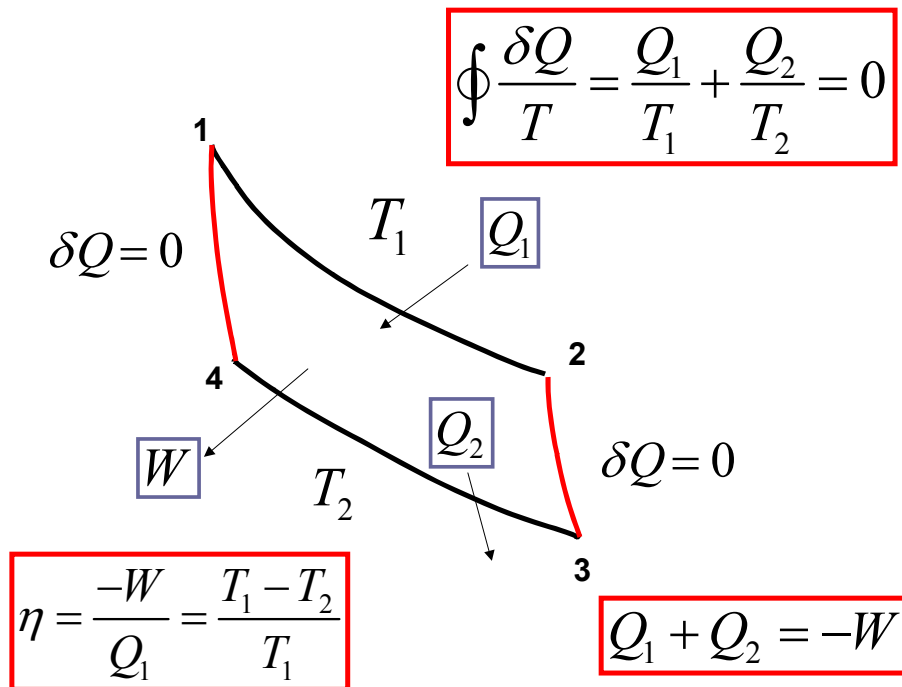


Рис.1. Цикл Карно.

Тогда на изотермическом участке ($1 \rightarrow 2$) в систему вносится тепло Q_1 . На изотермическом участке ($3 \rightarrow 4$) из системы выводится тепло Q_2 . На адиабатических участках система не обменивается теплом с окружающей средой. Для всего цикла, по замкнутому контуру,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q(1)}{T_1} + \frac{Q(2)}{T_2} = R \ln \frac{V_2}{V_1} + R \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1)$$

Адиабаты у идеального газа описываются уравнением

$$pV^\gamma = \text{const} = RTV^{\gamma-1};$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}^*$$

Пары точек (1) и (4), а также (2) и (3) находятся каждая на одной адиабате. Для одноатомного идеального газа γ не зависит от температуры, поэтому

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1}$$

Отсюда получаем

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}; \quad \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

Таким образом, для нашего цикла из уравнения (1) получаем:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q(1)}{T_1} + \frac{Q(2)}{T_2} = 0 \quad (2)$$

Введем коэффициент полезного действия цикла Карно, η . КПД равно работе, произведенной циклом, деленной на поглощенную теплоту:

$$-\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \eta \quad (3)$$

Это выражение непосредственно следует из Первого закона. Для нашего цикла с идеальным газом

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}, \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4)$$

В нашем примере (одноатомный идеальный газ), коэффициент полезного действия определяется только температурами нагревателя и холодильника. Это означает, что для всех

таких циклов Карно интеграл от $\frac{\delta Q}{T}$ по циклу равен нулю (см. уравнение (2)).

Клаузиус доказал, что любой обратимый процесс с идеальным газом можно себе представить как сумму многих циклов Карно. Следовательно, для всех обратимых процессов с идеальным газом

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Карно и Клаузиус сформулировали и доказали следующее утверждение:

«КПД любого обратимого цикла Карно определяется по формуле $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ »

Они основывались на аксиоме, согласно которой «невозможен некомпенсированный перенос тепла от менее нагретого тела к более нагретому»

Пусть у нас есть два обратимых цикла Карно. Первый – цикл Карно с «одноатомным идеальным газом», другой – «произвольный цикл Карно». Циклы работают от одного нагревателя T_1 и отдают тепло одному холодильнику T_2 . Пусть у второго цикла КПД меньше, чем у первого.

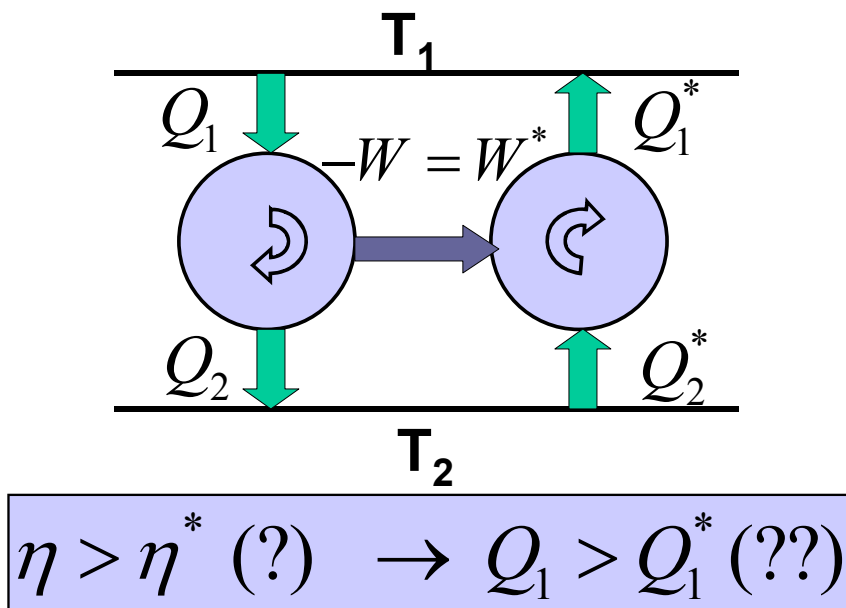


Рис.2. Два обратимых цикла Карно работают от общих нагревателя и холодильника. У них должен быть одинаковый КПД!

Первый двигатель, с большим КПД, работает в прямом направлении, второй двигатель работает в обратную сторону, за счет первого. Он берет тепло при низкой температуре T_2 и отдает ее при температуре T_1 . Работа здесь затрачивается, а не производится. Тогда

$$-\frac{W_I}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} > -\frac{W_{II}}{Q_1'} = \frac{Q_1' + Q_2'}{Q_1'} \quad (5)$$

Двигатели работают совместно таким образом, что $W_I = W_{II}$. Второй двигатель использует тепло, отдаваемое первым двигателем

$$Q_2 = -Q_2'$$

Решая неравенство (5), получаем

$$-Q_1' > Q_1 \quad (6)$$

Это означает, что два двигателя, работая вместе, переносят тепло от более низкой температуры T_2 к более высокой температуре T_1 , т.е. от тела менее нагретого, к более нагретому, что противоречит Второму закону.

Следовательно, наше предположение о том, что КПД двух обратимых двигателей могут быть различны, неверно.

КПД всех обратимых двигателей Карно, работающих между нагревателем T_1 и холодильником T_2 одинаков. Отсюда следует, что существует функция состояния, называемая “энтропией”, изменение которой для обратимых процессов рассчитывается по формуле

$$dS = \delta Q/T$$

Цикл Карно – абсолютный термометр.

Цикл Карно можно использовать как термометр для определения абсолютной температуры. Мы показали, что КПД любых обратимых двигателей Карно определяется температурами холодильника и нагревателя. Поэтому

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta; \quad T_2 = T_1 \times (1 - \eta) \quad (7)$$

(см. Рис.3)

Выберем в качестве T_1 температуру плавления льда. Договоримся, что $T_1 = 273.15$.

Тогда, измеряя КПД обратимого цикла, однозначно найдем T_2 . Температура T_2 , при котором КПД равняется максимальной величине, т.е. единице – это ноль по абсолютной шкале. Показания термометра – цикла Карно полностью совпадают с показаниями газового термометра (см. Лекцию 1). Показания термометра-цикла не зависят от вещества, которое работает в этом цикле.

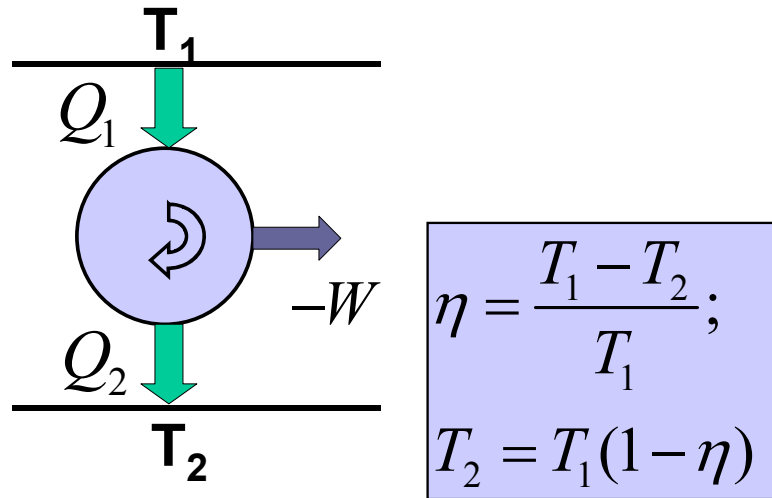


Рис. 3. Измерение абсолютной температуры T_2 с помощью КПД обратимого цикла Карно.

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

М. стр.89-99.

Изменение U гомогенной системы в равновесном процессе описывается уравнением:

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (8)$$

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j \neq n_i} \quad \text{- химический потенциал.}$$

Внутренняя энергия U является *однородной функцией первого порядка* от своих естественных переменных (S, V, n_i). Все эти переменные - экстенсивные параметры. *Однородность* означает, что

$$U = f(S, V, n_i) \quad (9a)$$

и

$$aU = f(aS; aV; an_i) \quad (96)$$

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:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} V + \sum_1^n \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j \neq n_i} n_i; \quad (10)$$

Теорема доказывается дифференцированием обеих частей (96) по a , как по переменной:

$$\frac{d(aU)}{da} = \left(\frac{\partial aU}{\partial aS}\right)_{V, n_i} \left(\frac{daS}{da}\right) + \left(\frac{\partial aU}{\partial aV}\right)_{S, n_i} \left(\frac{daV}{da}\right) + \sum_1^n \left(\frac{\partial aU}{\partial an_i}\right)_{V, S, n_j \neq n_i} \left(\frac{dan_i}{da}\right) =$$
$$U = \left(\frac{\partial aU}{\partial aS}\right)_{V, n_i} S + \left(\frac{\partial aU}{\partial aV}\right)_{S, n_i} V + \sum_1^n \left(\frac{\partial aU}{\partial an_i}\right)_{V, S, n_j \neq n_i} n_i; \quad (11)$$

Выражение (11) справедливо при любом a . При $a=1$ получаем

$$U = TS - pV + \sum_1^n \mu_i n_i \quad (12)$$

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 (12) и сравним с (8). Видим, что

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (13)$$

Выражение (13) называется уравнением Гиббса-Дюгема. При условии $T=\text{const}; p=\text{const}$ получаем известную форму этого уравнения:

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad \text{при} \quad dT, dp = 0 \quad (14)$$

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

Различные формулировки Второго закона.

П. стр. 52-55.

Мы выяснили, что для любых самопроизвольных и квазистатических процессов при

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

$$(dS)_{U, V, n_i} \geq 0 \quad (15)$$

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

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

$$(dU)_{S, V, n_i} \leq 0 \quad (16)$$

при $dS = 0, \quad dV = 0, \quad dn_i = 0$. 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 (16) выполняться не будет.

Выражения (15) и (16) - формулировки Второго закона термодинамики при различных ограничениях.

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 (16), 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

$$g = f(x) - \frac{df(x)}{dx} x \quad (17)$$

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

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

$$\begin{aligned} dg &= df(x) - d\left(\frac{df(x)}{dx} * x\right) = \frac{df(x)}{dx} dx - \frac{df(x)}{dx} dx - x d\left(\frac{df(x)}{dx}\right) = \\ &= -x d\left(\frac{df(x)}{dx}\right) \end{aligned} \quad (18)$$

Рис. 4 показывает, как рассчитывается функция g :

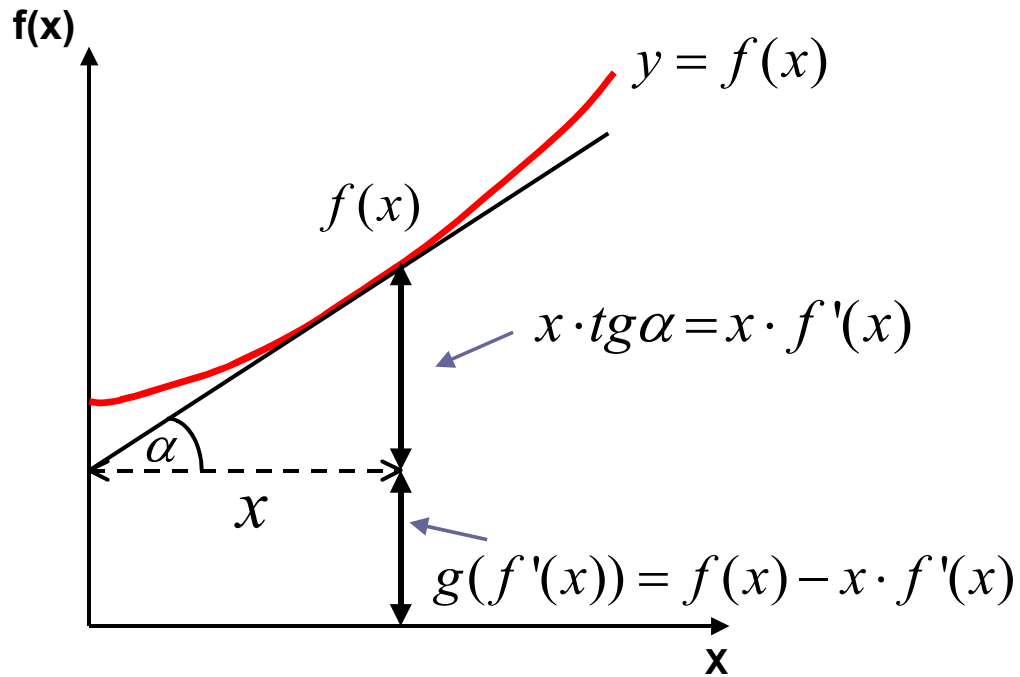


Рис. 4. Преобразование Лежандра для функции $f(x)$ одной переменной.

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

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

Возьмем функцию

$$U(S, V, n_i) = TS - pV + \sum \mu_i n_i \quad (19)$$

и осуществим над ней *преобразования Лежандра*.

В результате получим функции:

$$F(T, V, n_i) = U - TS = -pV + \sum \mu_i n_i \quad (20)$$

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

$$G(T, p, n_i) = U - TS + pV = H - TS = \sum \mu_i n_i \quad (21)$$

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

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

$$H(S, p, n_i) = U + pV = TS + \sum \mu_i n_i \quad (22)$$

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

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 (21)) :

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (23)$$

В равновесном процессе

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{см. (8)})$$

Подставляем (8) в (23), получаем :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (24)$$

Естественными переменными G являются давление, температура и числа молей.

При $p, T, n_i = \text{const}$ в равновесном процессе $dG = 0$.

В неравновесном процессе при $p_{\text{внут}} = p_{\text{внеш}}$:

$$dU = Q - pdV + \sum \mu_j dn_j = TdS - TdS_i - pdV + \sum \mu_j dn_j \quad (25)$$

Подставляем (25) в (23), получаем:

$$dG = -TdS_i - SdT + Vdp + \sum \mu_j dn_j \quad (26)$$

$$\text{или } (dG)_{T,p,n_i} = -TdS_i \leq 0. \quad (27)$$

Знак равенства соответствует равновесному процессу, а знак неравенства – самопроизвольному неравновесному процессу.

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

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \text{ (равновесный процесс);} \quad (28)$$

$$dF = -TdS_i < 0 \text{ при } V, T, n_i = \text{const (неравновесный самопроизвольный процесс)} \quad (29)$$

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

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

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \text{ (равновесный процесс);} \quad (30)$$

$$dH = -TdS_i < 0 \text{ при } S, p, n_i = \text{const (неравновесный самопроизвольный процесс)} \quad (31)$$

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

На Рис. 5 схематически показано, как функции G, F, H, U следят за движением системы к равновесию при постоянстве в системе определенных естественных переменных.

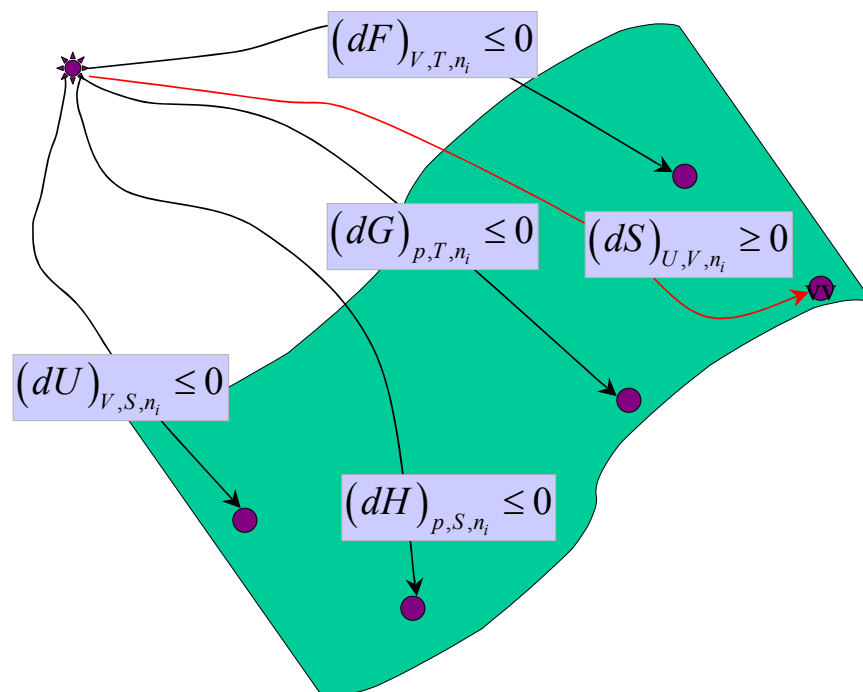


Рис. 5. Движение системы к поверхности равновесия при постоянстве различных естественных переменных.

Наоборот, если система покидает поверхность равновесия при постоянстве каких-либо естественных переменных, соответствующая функция начинает расти (см. Рис. 6)

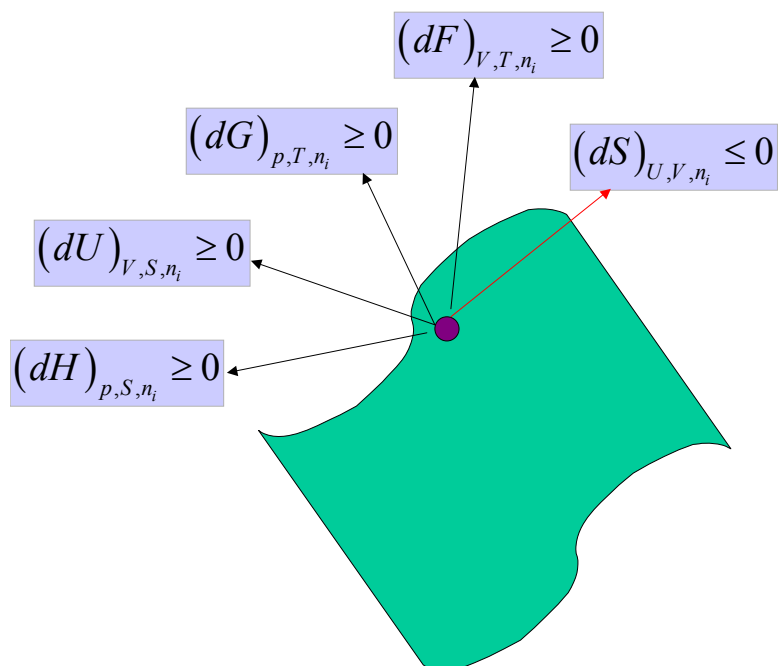


Рис.6. Условия равновесия, выраженные через характеристические функции. В простейшем случае дифференциалы равны нулю. Появление знаков неравенства требует дополнительного обсуждения.

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

$$\begin{aligned} (dG)_{T,p,n} &\leq 0, & (dH)_{S,p,n} &\leq 0, \\ (dF)_{T,V,n} &\leq 0, & (dU)_{S,V,n} &\leq 0 \end{aligned} \quad (32)$$

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

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

$$\begin{aligned} (dG)_{T,p,n} &\geq 0, & (dH)_{S,p,n} &\geq 0, \\ (dF)_{T,V,n} &\geq 0, & (dU)_{S,V,n} &\geq 0 \end{aligned} \quad (33)$$

Дифференциал во всех четырех случаях берется непосредственно в точке равновесия.

Условия (33) можно преобразовать в более строгие условия стабильного равновесия

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,p,n} &> 0, & \Delta H_{S,p,n} &> 0, \\ \Delta F_{T,V,n} &> 0, & \Delta U_{S,V,n} &> 0 \end{aligned} \quad (34)$$

В неравенствах (34) мы переходим от полных дифференциалов d к конечным изменениям 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

$$G_{T,p,n} = G_{T,p,n}(\text{равн.}) + \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta}\right)_{T,p,n} \Delta\zeta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \zeta^2}\right)_{T,p,n} \Delta\zeta^2 \quad (35)$$

$$G_{T,p,n} - G_{T,p,n}(\text{равн.}) = \Delta G_{T,p,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta}\right)_{T,p,n} \Delta\zeta + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \zeta^2}\right)_{T,p,n} \Delta\zeta^2$$

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.

На рисунке 7 показаны различные типы зависимости G от ζ . Все четыре случая удовлетворяют условию (33). Условие (34) выполняется только для (а) и (б). Именно с этими двумя случаями мы будем иметь дело на практике.

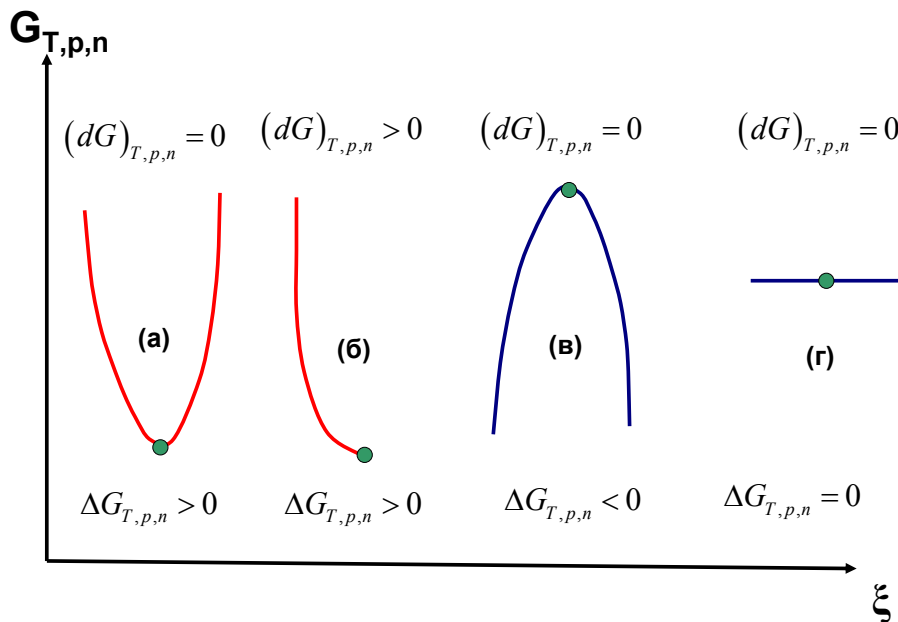


Рис.7. Зависимости энергии Гиббса $G_{T,p,n}$ от ζ . Случаи (а) и (б) – устойчивое термодинамическое равновесие, (в) – неустойчивое равновесие, (г) – безразличное равновесие.

H, G, F, U – характеристические функции.

H ; G , F , U являются *характеристическими*, если их представить как функции 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, другая 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 особых переменных.

Характеристическая функция обладает следующими свойствами:

- 1) С помощью характеристических функций определяется направление протекания самопроизвольного процесса (32), условия равновесия (33), условия стабильного равновесия (34).
- 2) Сама характеристическая функция и её частные производные определяют параметры системы, например

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

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

и т.д.

Определение максимальной работы через функции F и G .

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

$$\begin{aligned} \Delta F_T (2 \leftarrow 1) &= \Delta U(2 \leftarrow 1) - T\Delta S(2 \leftarrow 1) = Q + W - Q - T \int_1^2 ds_i = \\ &= W_{\max} (ds_i = 0) < 0 \end{aligned} \quad (36)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,p} (2 \leftarrow 1) &= \Delta U(2 \leftarrow 1) - T\Delta S(2 \leftarrow 1) + p\Delta V(2 \leftarrow 1) = \\ &= Q + W - Q - T \int_1^2 ds_i + p\Delta V(2 \leftarrow 1) = \\ &= -p\Delta V(2 \leftarrow 1) + W_{np} + p\Delta V(2 \leftarrow 1) - T \int_1^2 ds_i; \end{aligned} \quad (37)$$

$$\Delta G_{T,p} (2 \leftarrow 1) = W_{\max,np} (ds_i = 0) < 0$$

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

$$V(p, T, n_i); \quad p(S, U, n_i);$$

$$U(S, V, n_i); \quad G(H, V, n_i)$$

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:

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ; \left(- \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{H}{T^2} \quad (38)$$

$$F = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; \left(- \frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right)_V = \frac{U}{T^2} \quad (39)$$

Уравнения (38) и (39) называются *уравнениями Гиббса-Гельмгольца*.

Уравнения Максвелла.

Для равновесных процессов получаем (закрытая система):

$$dG = -SdT + Vdp ; dF = -SdT - pdV ; dH = TdS + VdP \quad (40)$$

dG, dF, dH - полные дифференциалы. Следовательно

$$(-S) = \left(\frac{dG}{dT} \right)_p ; (V) = \left(\frac{dG}{dp} \right)_T \quad (41a)$$

$$(-S) = \left(\frac{dF}{dT} \right)_V ; (-p) = \left(\frac{dF}{dV} \right)_T \quad (41б)$$

$$(T) = \left(\frac{dH}{dS} \right)_p ; (V) = \left(\frac{dH}{dp} \right)_S \quad (41B)$$

Вторые смешанные производные должны быть равны:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \quad (42a)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad (42б)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \quad (42B)$$

Из (40) и (42a), (42б) и (42B), получаем соответственно

$$\left(-\frac{dS}{dp} \right)_T = \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (43a)$$

$$\left(\frac{dS}{dV} \right)_T = \left(\frac{dp}{dT} \right)_V \quad (43б)$$

$$\left(\frac{dV}{dS} \right)_p = \left(\frac{dT}{dp} \right)_S \quad (43B)$$

Уравнения (43 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?

$$dU = TdS - pdV;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V} - p = 0 \quad (44)$$

Зависимость энтальпии от давления:

$$dH = TdS + Vdp;$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V; \quad (45)$$

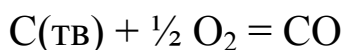
Для идеального газа: $-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\frac{R}{p} + V = 0;$

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 .

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

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

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

Е. стр. 137-141, 158-160

Химический потенциал компонента j в многокомпонентной системе - это

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S,p,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,p,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} = \mu_j \quad (1)$$

Частные производные берутся при постоянных естественных переменных.

Поскольку

$$G = U - TS + pV = H - TS = \sum_{i=1}^n \mu_i n_i$$

в однокомпонентной системе химический потенциал - это мольная энергия Гиббса, т.е. энергия Гиббса в расчете на один моль:

$$\frac{G}{n} = G_m = \mu \quad (2)$$

Из выражения (2) ясно, что

$$dG_m = d\mu = -S_m dT + V_m dP \quad (3);$$

где S_m, V_m - мольные энтропия и объем.

Для идеального газа (однокомпонентная система) можно получить следующее выражение для химического потенциала (проинтегрируем уравнение (3) для идеального газа при $T = \text{const}$):

$$\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (4)$$

Здесь p - давление идеального газа, p^0 - стандартное давление, $\mu^0(T)$ - стандартное значение химического потенциала:

$$\mu(p^0, T) = \mu^0(T) \quad (5)$$

В качестве стандартного давления выбирают

$$p^0 = 1 \text{ бар} = 100 \text{ кПа} = 0.9685 \text{ атм}$$

Для реального газа вместо уравнения (4) записывают

$$\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{f(p, T)}{p^0} = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{\gamma(p, T) \times p}{p^0} \right) \quad (6)$$

Функция $f(p, T)$ называется *фугитивностью, летучестью* или *исправленным давлением*. Она имеет размерность давления. Безразмерный коэффициент фугитивности $\gamma(p, T)$ связывает $f(p, T)$ с давлением газа, p

$$f(p, T) = \gamma(p, T) \times p \quad (7)$$

Смысл введения фугитивности состоит в том, чтобы сохранить для реального газа форму записи химического потенциала такой же, какой она была для газа идеального.

Сравним уравнения (4) и (6). Стандартное значение химического потенциала в случае реального газа - такое же, как и для газа идеального. Величины $\mu^0(T)$ в уравнениях (4) и (6) - одинаковы. $\mu^0(T)$ - это химический потенциал идеального газа при стандартном давлении и температуре T . Для реального газа уравнение (5) не выполняется. Вместо него при стандартном давлении выполняется соотношение (8)

$$\mu(p^0, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{f(p^0, T)}{p^0} = \mu^0(T) + RT \ln \gamma(p^0, T) \quad (8)$$

Для идеального газа коэффициент фугитивности $\gamma(p, T) = 1$ при любых значениях температуры и давления. Тогда уравнение (6) превращается в (4), а (8) – в (5).

Химический потенциал компонента в смеси идеальных газов.

Уравнение (4) получено для однокомпонентной системы. Однако, поскольку в смеси идеальных газов компоненты не взаимодействуют, верна форма записи

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

p_i - парциальное давление компонента i в смеси идеальных газов. $\mu^0(T)$ в уравнении (4) совпадает с $\mu_i^0(T)$.

Расчет фугитивности.

Из уравнений (4) и (6) видно, что при любых температурах и давлениях

$$\{\mu(p, T, \text{реал.}) - \mu(p, T, \text{идеал.})\} = RT \ln \frac{f(p, T)}{p} \quad (9)$$

При низких давлениях (и любой температуре, ниже критической) свойства реального газа совпадают со свойствами идеального, поэтому

$$\{\mu(p \rightarrow 0, T, \text{реал.}) - \mu(p \rightarrow 0, T, \text{идеал.})\} = 0 \quad (10)$$

Рассмотрим теперь интеграл

$$\int_{p \rightarrow 0}^p \left\{ \left(\frac{\partial \mu_i(\text{реал.})}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_i(\text{ид.})}{\partial p} \right)_T \right\} dp = \int_{p \rightarrow 0}^p \left(V_{\text{реал.}} - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (11)$$

Интеграл в правой части на верхнем пределе дается соотношением (9), а на нижнем – соотношением (10). В результате получаем

$$\ln \frac{f(p, T)}{p} = \int_{p \rightarrow 0}^p \left(V_{\text{реал.}} - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (12)$$

Интеграл в правой части берется по экспериментальной зависимости объема реального газа от давления (см. рис. 1). Возможен расчет фугитивности по уравнению состояния реального газа.

Таблица показывает, насколько фугитивность может отличаться от давления.

Таблица. Фугитивности и давления.

CO, 273 K, (Герасимов, т.1, стр.134)	
p, bar	f, bar
1	0.99
50	48.6

100	95.4
300	298
1000	1778

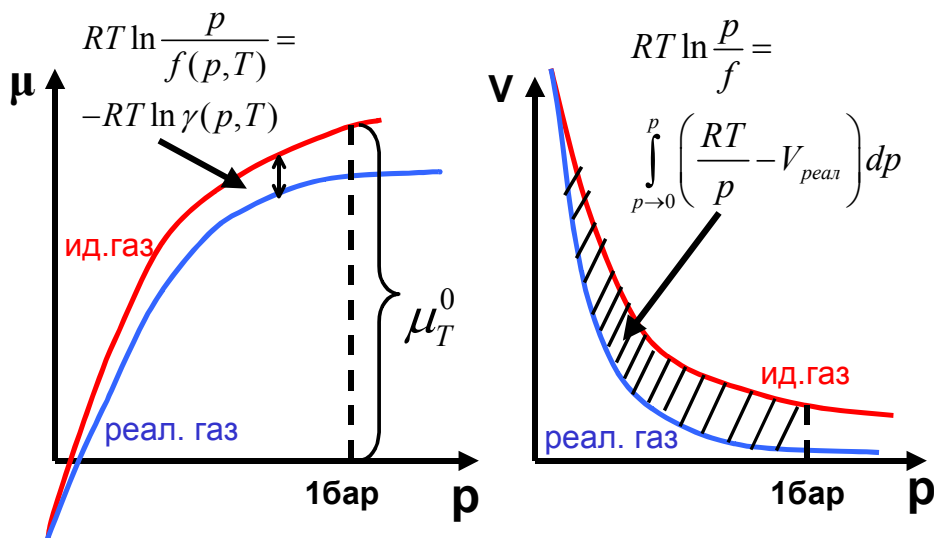


Рис. 1. Зависимости химического потенциала μ (левый рисунок) и объема V (правый рисунок) от давления (p) для идеального (красные линии) и реального (синие линии) газов. Для расчета фугитивности нужно рассчитать площадь заштрихованной области на правом рисунке.

Фугитивность газа в смеси реальных газов.

Вывод условия химического равновесия

Э. стр. 379- 388

Рассмотрим закрытую систему, находящуюся во внутреннем тепловом и механическом равновесии ($T, p = \text{const}$ по всей системе). В системе, однако, идет самопроизвольная химическая реакция. Полное равновесие не достигнуто.

Поскольку химическая реакция - самопроизвольный процесс

$$(dG)_{T,p} = - T dS_i < 0 \quad (13)$$

Давление в системе постоянно и совпадает с внешним давлением

$$p = p_{\text{внеш}} \quad (14)$$

Температура системы постоянна и совпадает с внешней

$$T = T_{\text{внеш}}, \quad (14a)$$

Для того, чтобы следить за движением системы к химическому равновесию, получим выражение для изменения энергии Гиббса через “удобные” параметры системы, свяжем dG с химическими потенциалами. Представим себе химическую реакцию



как процесс удаления из системы одного моля N_2O_4 и одновременное возвращение в систему двух молей NO_2 ($p, T = \text{const}$). Система как бы “открывается”. На самом деле, она остается закрытой, поскольку количество вещества в системе не меняется. Изменение энергии Гиббса в таком процессе можно записать как

$$(dG_{\text{сист}})_{T,p,n} = \mu_{NO_2} dn_{NO_2} + \mu_{N_2O_4} dn_{N_2O_4} \quad (16)$$

Изменения чисел молей связаны между собой стехиометрическим соотношением

$$-dn_{N_2O_4} = 1/2 dn_{NO_2} = d\xi \quad (17)$$

Значок ξ обозначает *химическую переменную*, степень полноты реакции. Химическая переменная следит за изменением числа молей продуктов и реагентов в ходе реакции:

$$n_{N_2O_4} = n_{N_2O_4}(0) - \xi, \quad n_{NO_2} = n_{NO_2}(0) + 2\xi,$$

Величины с индексом «0» относятся к начальному моменту реакции. ξ в начальный момент равна нулю.

Химическая переменная - *внутренний* параметр системы. Он описывает движение системы к состоянию химического равновесия. В состоянии равновесия надобность в нем отпадает. С помощью (17) уравнение (16) можно переписать в виде

$$(dG_{\text{сист}})_{T,p,n} = \{2\mu_{NO_2} - \mu_{N_2O_4}\} d\xi \quad (18)$$

Выражение (18) может быть записано для любой химической реакции

$$(dG_{\text{сист}})_{T,p} = \{\sum(\nu_{\text{прод}}\mu_{\text{прод}}) - \sum(\nu_{\text{реаг}}\mu_{\text{реаг}})\} d\xi \quad (19)$$

где $\nu_{\text{прод}}$, $\nu_{\text{реаг}}$ - стехиометрические коэффициенты продуктов и реагентов.

Выражение в фигурных скобках называется *изменением энергии Гиббса при химической реакции*, $\Delta G_{\text{реак}}$. Оно также равно *сродству химической реакции* A , взятому с обратным знаком :

$$(dG_{\text{сист}}/d\xi)_{T,P} = \{ \sum (\nu_{\text{прод}} \mu_{\text{прод}}) - \sum (\nu_{\text{реак}} \mu_{\text{реак}}) \} = \Delta G_{\text{реак}} = -A \quad (20)$$

Внимание! В уравнении (20) две энергии Гиббса : системы и химической реакции. Они, конечно, не равны друг другу.

В момент достижения химического равновесия в системе, согласно Второму закону, должно быть

$$(dG_{\text{сист}})_{T,P,n} = 0 \quad (21)$$

Необходимым и достаточным условием этого является

$$\{ \sum (\nu_{\text{прод}} \mu_{\text{прод}}) - \sum (\nu_{\text{реак}} \mu_{\text{реак}}) \} = \Delta G_{\text{реак}} = -A = 0 \quad (22)$$

(см. рис. 2).

Выражение (22) есть общее условие химического равновесия (равновесия в конкретной химической реакции). Неважно, в каком состоянии находятся продукты и реагенты: газообразном, жидком или твердом.

Если в системе возможны несколько химических реакций, то в каждой из них должно быть выполнено условие равновесия (22). Это - дополнительная аксиома, она называется принципом *детального равновесия*.

Получим выражение для скорости производства энтропии в химической реакции.

Комбинируя уравнения (13), (19) и (20) можно записать

$$TdS_i = A d\xi$$

и затем

$$\frac{dS_i}{Vdt} = \frac{A}{T} \times \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (23)$$

Здесь V - объем системы, t - время.

Скорость производства энтропии выражена как произведение силы $\frac{A}{T}$ на поток $\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$.

Поток представляет собой обычную скорость химической реакции Γ , равную разности скоростей прямой Γ_1 и обратной Γ_{-1} реакций

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = r = r_1 - r_{-1}$$

Дальнейшие наши рассуждения мы можем пока провести только для идеальных и реальных газов.

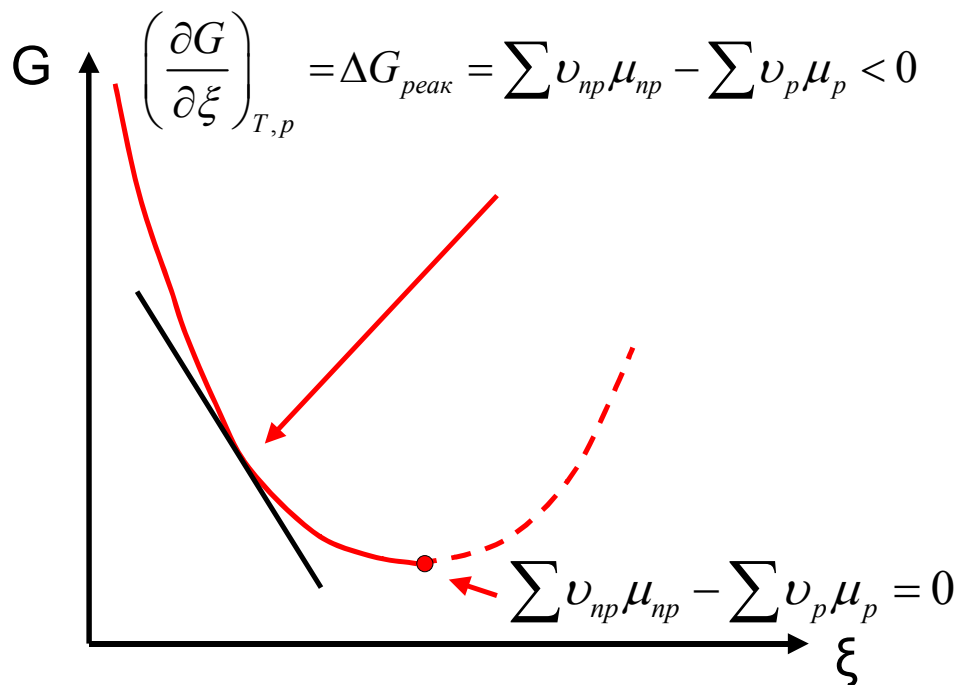


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса системы при движении к химическому равновесию. Условие химического равновесия в точки минимума энергии Гиббса при $p, T = const$.

Стандартные энергии Гиббса химических реакций.

Получим выражение для ΔG через стандартные химические потенциалы:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{реакции} &= \{ \sum (\nu_{прод} \mu_{прод}) - \sum (\nu_{реак} \mu_{реак}) \} = \\
 &= \{ \sum (\nu_{прод} \mu_{прод}^0) - \sum (\nu_{реак} \mu_{реак}^0) \} + \{ RT \ln Q \} = \Delta G^0 + \{ RT \ln Q \} = \\
 &= -A \leq 0
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

Уравнение (24) называется изотермой химической реакции.

Величину ΔG^0 называют стандартным изменением энергии Гиббса при химической реакции или просто стандартной энергией Гиббса химической реакции. Величину Q назовем *химическим отношением*.

В момент равновесия

$$\Delta G^0 + \{ RT \ln Q \} = -A = 0$$

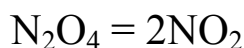
Константа равновесия химической реакции K определяется соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln Q_{\text{рав}} \quad (25)$$

или

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K = Q_{\text{рав}} \quad (25a)$$

Для реакции



если все участники - идеальные газы, получаем

$$Q = \left(\frac{(p_{\text{NO}_2})^2 \times p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0}{(p_{\text{NO}_2}^0)^2 \times p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right) \quad (26)$$

При самопроизвольном протекании реакции

$$-RT \ln K + \{ RT \ln Q \} < 0 \quad (27)$$

В этом случае парциальные давления p_{NO_2} и $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ в Q - это текущие давления продукта и реагента в ходе реакции.

Для константы равновесия нашей реакции из (25a) в случае идеальных газов получаем, подставляя (4) в (24)

$$K = Q_{\text{равн}} = \left(\frac{(p_{\text{NO}_2})^2 \times p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0}{(p_{\text{NO}_2}^0)^2 \times p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right) \quad (28)$$

для реальных газов

$$K = Q_{\text{равн}} = \left(\frac{(f_{NO_2})^2 \times p_{N_2O_4}^0}{(p_{NO_2}^0)^2 \times f_{N_2O_4}} \right) \quad (29)$$

В выражениях (28) и (29) p_{NO_2} и $p_{N_2O_4}$ или f_{NO_2} и $f_{N_2O_4}$ - это, соответственно, давления или фугитивности продукта и реагента в момент равновесия. В левой части (28) и (29) стоит одна и та же величина К.

Взгляните на левую часть уравнения (25а). Она показывает, что константа равновесия определяется выбором стандартных химических потенциалов для продуктов и реагентов.

Именно стандартные химические потенциалы составляют величину ΔG^0 . Зависимость К от температуры, давления и других параметров определяется зависимостью от них левой части уравнения (20). Константа равновесия - величина безразмерная.

Для реальных и идеальных газов, при одной и той же температуре, константа равновесия одинакова!

Так были выбраны стандартные химические потенциалы для реальных и идеальных газов!

Лекция 7.

Зависимость константы равновесия химической реакции, K , от температуры.
Уравнение изобары химической реакции.

Величина K определяется стандартной энергией Гиббса химической реакции:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K; \quad K = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \quad (1)$$

Зависимости K от температуры и давления определяются соответствующими зависимостями ΔG_T^0 .

Для реальных и идеальных газов при выборе стандартных химических потенциалов давление фиксируется ($p=1$ бар) и, следовательно, величины μ^0 и составленные из них стандартные энергии Гиббса реакций ΔG_T^0 не зависят от давления в системе. Следовательно, константа равновесия также не зависит от давления:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_T^0}{\partial p} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (2)$$

Если в нашем примере (см. лекцию 6) мы будем менять сумму давлений

$$p = p_{NO_2} + p_{N_2O_4}$$

то константа равновесия

$$K = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \times \frac{p_{N_2O_4}^0}{(p_{NO_2}^0)^2} \quad (3)$$

меняться не будет!

Если при некотором давлении равенство (3) не соблюдается, это означает, что один из газов перестал быть идеальным, и в правую часть уравнения пора подставлять фугитивности.

При постоянной температуре можно записать:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (4)$$

Используя уравнение Гиббса-Гельмгольца, получаем:

$$\left(\frac{-\partial \frac{\Delta G_T^0}{T}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_T^0}{T^2} \quad (5)$$

Из (1) и (5) следует

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad (6)$$

Уравнение (6) называется изобарой химической реакции. Оно описывает температурную зависимость константы равновесия. Растет или падает константа равновесия при повышении температуры, зависит от знака энтальпии реакции в правой части уравнения (6).

Уравнение (6) можно проинтегрировать, считая энтальпию реакции независимой от температуры в небольшом интервале. Получим

$$\ln K = \frac{-\Delta H_T^0}{RT} + C \quad (7)$$

Легко видеть, что константа интегрирования $C = \frac{\Delta S_T^0}{R}$ (см. уравнения (1) и (4)),

в предположении, что в узком интервале температур энтропия реакции также не зависит от температуры.

Если в уравнении (6) взять определенный интеграл, получим

$$\frac{\ln K(T_2)}{\ln K(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} dT = \frac{-\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8)$$

Формально уравнение (8) позволяет определить энтальпию химической реакции по значениям констант, измеренных при двух температурах. Однако, точность такого расчета не высока. На практике получают зависимость $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при

нескольких температурах и обрабатывают ее методом наименьших квадратов, используя линейное уравнение (7). Два параметра линейной зависимости

позволяют получить ΔH_T^0 , ΔS_T^0 (см. рис. 1). Переход от уравнения (6) к (7) и (8) требует независимости ΔH_T^0 , ΔS_T^0 от температуры. На самом деле, обе величины зависят от температуры (см. уравнение Кирхгоффа).

Позднее, когда мы получим выражения для химических потенциалов в жидкой и твердой фазах, мы продолжим обсуждение констант равновесия.

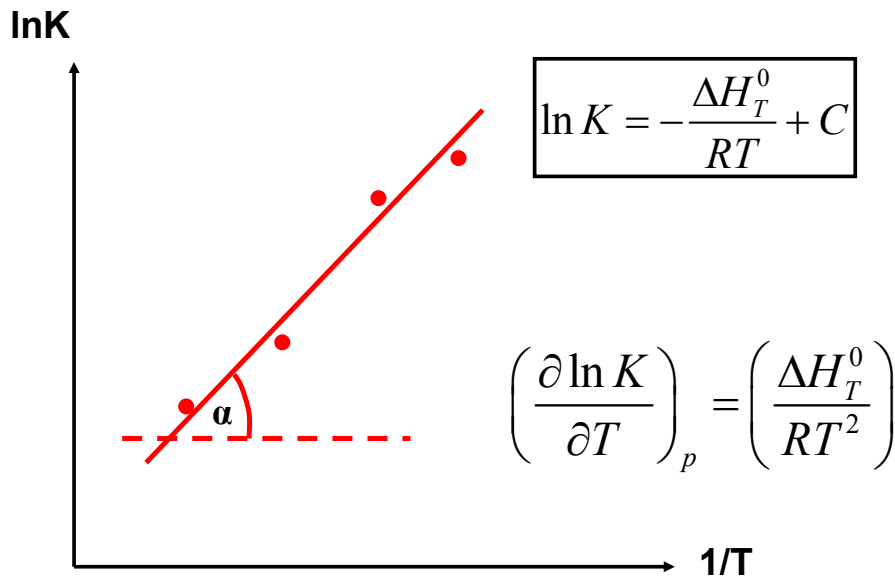


Рис. 1. Температурная зависимость константы равновесия. Показаны экспериментальные точки. Прямая – результат линейной аппроксимации. Тангенс α на графике дает величину $\Delta H/R$.

Вывод условия химического равновесия – заключительное обсуждение.

Фазовое равновесие.

Пусть система, состоит из ph фаз и C компонентов. Она не достигла термодинамического равновесия. Каждая из фаз уже находится в состоянии равновесия, однако, объем, энтропия и количество молей компонентов в фазах продолжают меняться, вещества (компоненты) продолжают переходить из фазы в фазу. Фазы продолжают менять объём и обмениваться теплом (рис.2). Каково будет условие равновесия для системы в целом? Оно и будет условием фазового равновесия.

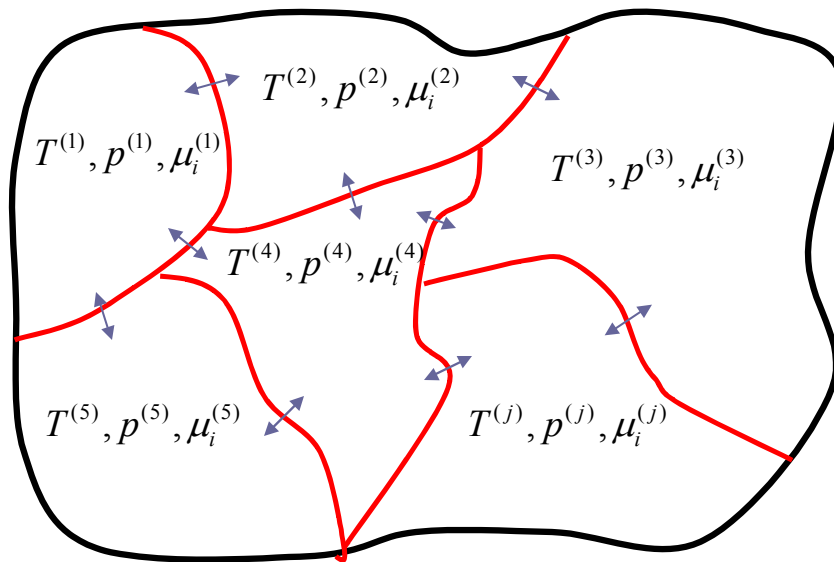


Рис.2. Вывод условия фазового равновесия.

Почему для решения этой задачи выбирается характеристическая функция U , а не G ?

Будем следить за движением к равновесию с помощью функции U , внутренней энергии. Если S - энтропия всей системы, V - объем всей системы и n_i - число молей компонента во всей системе (для всех i !) остаются постоянными, то, согласно Второму закону

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

где знак “равно” отвечает моменту достижения равновесия. Запишем выражение для dU^j , изменения внутренней энергии фазы с номером j .

Поскольку фаза уже находится в состоянии равновесия, можно записать

$$dU^{(j)} = T^{(j)} dS^{(j)} - p^{(j)} dV^{(j)} + \sum_i \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} \quad (10)$$

(верхний индекс – фаза, нижний – компонент).

В последнем слагаемом суммирование ведется по всем компонентам C . Уравнение (10) записываем для каждой из ph фаз. Согласно (9)

$$(dU)_{S,V,n_i} = \sum_{j=1}^p dU^{(j)} = \sum_{j=1}^p \left(T^{(j)} dS^{(j)} - p^{(j)} dV^{(j)} + \sum_{i=1}^c \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} \right) \leq 0 \quad (11)$$

причем

$$dS = \sum_{j=1}^p dS^{(j)} = 0, \quad dV = \sum_{j=1}^p dV^{(j)} = 0, \quad dn_i = \sum_{j=1}^p dn_i^{(j)} = 0, \quad (12)$$

Последнее из условий (12) выполняется для всех C компонентов.

Нас интересует ситуация, когда левая часть уравнения (11) равна нулю. Это – минимум внутренней энергии системы. При заданных условиях (12) этот минимум соответствует фазовому равновесию в системе.

Для решения задачи нужно найти условный экстремум (минимум) внутренней энергии системы (условие (11)) при обязательном выполнении условий (12). (В общем случае подобные задачи решаются методом неопределенных множителей Лагранжа.)

Если бы все переменные $S^{(j)}, V^{(j)}, n_i^{(j)}$ были независимыми (их общее число $ph \times (c + 2)$), то для выполнения условия (11) было бы необходимо и достаточно обращения в ноль всех $T^{(j)}, p^{(j)}, n_i^{(j)}$. Однако, этот абсолютный (и физически бессмысленный) экстремум U нас не интересует. Если выполняются условия (12), то можно исключить из (11) с помощью (12) переменные, относящиеся, например, к фазе ⁽¹⁾:

$$dS^{(1)} = -dS^{(2)} - dS^{(3)} - dS^{(4)} \dots$$

$$dV^{(1)} = -dV^{(2)} - dV^{(3)} - dV^{(4)} \dots$$

$$dn_1^{(1)} = -dn_1^{(2)} - dn_1^{(3)} - dn_1^{(4)} \dots$$

(последняя строчка – для всех компонентов)

Тогда (11) превращается в

$$\begin{aligned}
 (dU)_{S,V,n_i} &= \sum_j dU^{(j)} = \\
 &= \sum_{j=2} \left((T^{(j)} - T^{(1)}) dS^{(j)} - (p^{(j)} - p^{(1)}) dV^{(j)} + \sum_i (\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(j)} \right) = 0
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Все переменные в уравнении (13) независимы, поэтому (13) справедливо тогда и только тогда, когда

$$T^{(j)} - T^{(1)} = 0 \quad \text{для всех } j$$

$$p^{(j)} - p^{(1)} = 0 \quad \text{для всех } j$$

$$\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(1)} = 0 \quad \text{для всех } j \text{ при любом фиксированном } i \tag{14}$$

Условие (14) означает, что при достижении фазового равновесия температуры всех фаз одинаковы, давления на все фазы одинаково, химические потенциалы каждого из i компонент одинаковы во всех фазах. Возможно, в состоянии равновесия какой-то из компонентов S не будет вообще присутствовать в одной из фаз t . Это не противоречит условию фазового равновесия (14). В этом случае в фазе t компонент S является *возможным* компонентом. Последнее из условий (14) для компонента S записывается так

$$\mu_s^{(1)} = \mu_s^{(2)} = \dots \mu_s^{(t-1)} < \mu_s^{(t)} \tag{15}$$

Присутствие возможного компонента в фазе даже в минимальном количестве термодинамически невыгодно.

Примеры записи условия фазового равновесия.

1) Расплав **Au-Ag** находится в равновесии с собственным насыщенным паром. В системе две фазы, жидкость и пар, и два компонента, золото и серебро. Оба компонента присутствуют в обеих фазах:

$$T^{(n)} = T^{(ж)}; p^{(n)} = p^{(ж)}$$

$$\mu_{Au}^{(n)} = \mu_{Au}^{(ж)}$$

$$\mu_{Ag}^{(n)} = \mu_{Ag}^{(ж)}$$

Вторая строчка означает, что давление пара в точности равно давлению на расплав.

2) Твердый хлорид натрия находится в равновесии с насыщенным водным раствором. В системе две фазы, твердая и жидкая, два компонента, хлорид натрия и вода, однако, в твердой фазе воды нет. Она является возможным компонентом в твердой фазе. Условия фазового равновесия:

$$T^{(тв)} = T^{(ж)};$$

$$p^{(тв)} = p^{(ж)}$$

$$\mu_{NaCl}^{(тв)} = \mu_{NaCl}^{(ж)}$$

$$\mu_{H_2O}^{(тв)} > \mu_{H_2O}^{(ж)}$$

Вторая строчка означает, что давления на твердую и жидкую фазы одинаковы. Неважно, каким образом создается это давление (насыщенный пар, инертный газ с заданным давлением, поршень и т.д.).

Экстракция.

Рассмотрим систему, состоящую из двух жидких фаз. Водная фаза (1) и органическая фаза (2) практически не смешиваются. Компонент А может переходить из фазы в фазу. Условия равновесия записываются следующим образом:

$$T^{(1)} = T^{(2)}; p^{(1)} = p^{(2)}; \mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)}$$

$$\mu_{H_2O}^{(1)} < \mu_{H_2O}^{(2)}; \mu_{C_6H_6}^{(1)} > \mu_{C_6H_6}^{(2)}$$

Вода во второй фазе и органический растворитель в первой - являются *возможными* компонентами.

Другие примеры записи условий фазового равновесия.

Условия мембранного равновесия.

При выводе условий (14) мы предполагали, что единственным ограничением, накладываемым на изменения энтропий, объемов фаз системы и числа молей компонентов в каждой из фаз являются соотношения (12). Представим себе, однако, что между какими-то фазами существуют перегородки, мембраны. Формально, для фазы t , ограниченной мембранами, объем сохраняется постоянным, и, кроме условий (12), нужно записать дополнительно

$$dV^{(t)} = 0 \quad (16)$$

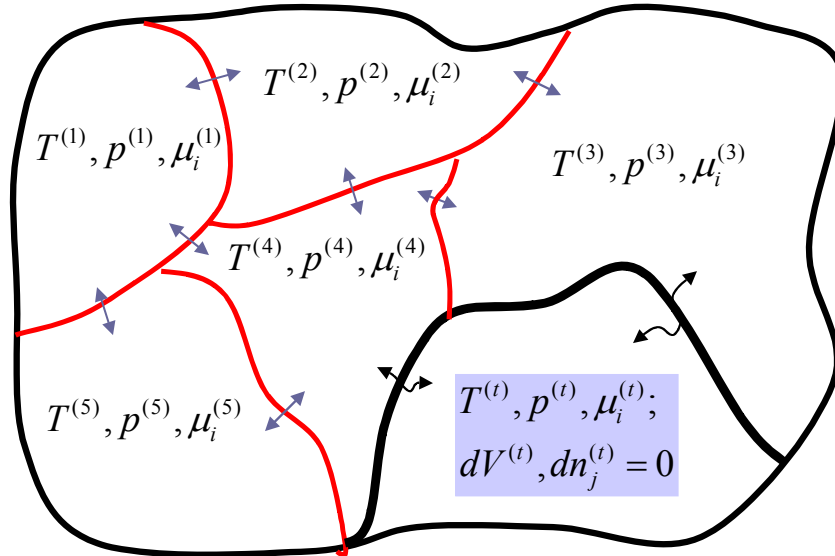


Рис.3. Вывод условия мембранного равновесия.

Мембраны могут не пропускать какие-то компоненты из фазы в фазу, например, количество молей компонента S в фазе t будет, благодаря мембранам, оставаться постоянным:

$$dn_s^{(t)} = 0 \quad (17)$$

Условия (16) и (17) - это дополнительные ограничения, которые вместе с (12) нужно учитывать в задаче о поиске условного экстремума внутренней энергии (условие (11)). В результате вместо условий фазового равновесия (14) получаем:

$$\begin{aligned} T^{(j)} &= T^{(1)} \text{ для всех } j \\ p^{(j)} &= p^{(1)} \text{ для всех } j, \text{ кроме } j=t \end{aligned}$$

$$\mu_i^{(j)} = \mu_i^{(1)} \text{ для всех } j \text{ при любом фиксированном } i, \text{ кроме } i=s,$$

$$\mu_s^{(j)} = \mu_s^{(1)} \text{ для всех } j, \text{ кроме } j=t \quad (18)$$

При мембранном равновесии давление в фазе t может отличаться от давления во всех остальных фазах, а химический потенциал компонента S в фазе t не равен

химическому потенциалу компонента S во всех остальных фазах. В системе может быть несколько мембран.

Осмотическое равновесие.

Мембранные равновесия - весьма распространенное явление в природе. Наиболее известный пример - осмотическое равновесие в двухкомпонентной системе А-В. Система состоит из двух фаз. Одна из них, фаза ⁽¹⁾, - чистый растворитель А. Другая, фаза ⁽²⁾, - жидкий раствор В в А (рис.4). Фазы разделены мембраной, которая препятствует движению компонента В и позволяет поддерживать фазы под разными давлениями. Условия мембранного равновесия имеют вид

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

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

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

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

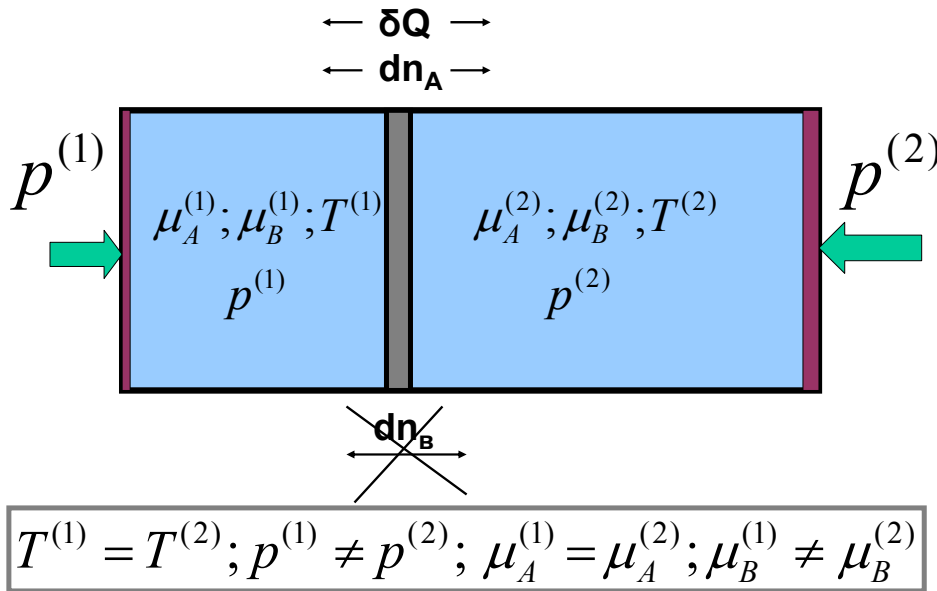


Рис 4. Осмотическое равновесие в двухкомпонентной двухфазной системе.

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

оказываемые на фазы, не совпадают. Химический потенциал компонента В в фазах не выравнивается.

Правило фаз.

П. стр. 119-122, Э. стр. 333-334

Сколько фаз и сколько компонентов могут участвовать в фазовом равновесии? Ответ дает правило фаз:

$$f = c + 2 - ph \quad (19)$$

Количество степеней свободы f – это количество параметров, которые можно независимо менять, сохраняя условия фазового равновесия (14). Параметрами являются температуры и давления в фазах (число фаз - ph) и химические потенциалы компонентов в фазах (всего компонентов C).

Имеется ph температур и ph давлений. Однако, только одну температуру и одно давление можно менять независимо, поскольку для сохранения условий фазового равновесия, должно быть

$$dT^{(1)} = dT^{(2)} = dT^{(3)} \dots$$

$$dp^{(1)} = dp^{(2)} = dp^{(3)} \dots$$

Химический потенциал каждого компонента может свободно меняться только в одной какой-то фазе. Изменение в остальных фазах – задано условием фазового равновесия. Например, для первого компонента

$$d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)} = d\mu_1^{(3)}$$

Свободно могут меняться C химических потенциалов.

Таким образом, условия фазового равновесия оставляют $C + 2$ свободных переменных. Однако, кроме условий фазового равновесия, есть условия равновесия каждой из фаз. Изменения температуры, давления и химических потенциалов каждой равновесной фазы связаны уравнением Гиббса – Дюгема. Например, для фазы с номером t :

$$S^{(t)}dT - V^{(t)}dp + \sum_i^c n_i^{(t)}d\mu_i = 0$$

Сколько в системе фаз, столько и уравнений Гиббса-Дюгема. В правой части уравнения (19) число свободных переменных $c + 2$ нужно уменьшить на число фаз ph , т.е. на количество уравнений Гиббса-Дюгема.

Итак, уравнение (19) определяет количество переменных, которые можно менять, сохраняя условия данного фазового равновесия с участием ph фаз и c компонентов.

Если

$$f = c + 2 - ph = 0,$$

фазовое равновесие возможно при одном единственном наборе температур, давлений и химических потенциалов.

Если

$$f = c + 2 - ph < 0$$

решения скорее всего нет, но оно не запрещено в принципе.

Уравнение Клаузиуса - Клапейрона (Clapeyron).

Е. стр. 101-108; Э. стр. 245-250

Рассмотрим фазовое равновесие в однокомпонентной двухфазной системе.

$$T^{(1)} = T^{(2)} \Rightarrow dT^{(1)} = dT^{(2)}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} \Rightarrow dp^{(1)} = dp^{(2)}$$

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \Rightarrow d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$$

$$d\mu^{(1)} = -S^{(1)}dT + V^{(1)}dp = d\mu^{(2)} = -S^{(2)}dT + V^{(2)}dp \quad (20)$$

Правило фаз: $f = 1 + 2 - 2 = 1$. Только одну переменную (p, T или μ) можно менять свободно.

Последняя строчка в (20) даёт

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} \quad (21)$$

Поскольку

$$\mu^{(1)} = G^{(1)} = H^{(1)} - TS^{(1)} = \mu^{(2)} = H^{(2)} - TS^{(2)}$$

получаем

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

Можно записать вместо (21)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{(V^{(2)} - V^{(1)})T} \quad (21a)$$

Для фазового равновесия жидкость (фаза 1) - пар (фаза 2) (21), (21a) дают зависимости давления насыщенного пара от температуры. Уравнение (21a) можно преобразовать:

$$\{V^{(2)} \gg V^{(1)}\}, \frac{dp}{dT} = \frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{TV^{(2)}}$$

Если пар - идеальный газ, получаем :

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

Для равновесия твердая фаза – жидкая фаза останавливаемся на соотношениях (21), (21a).

Производная слева определяет зависимость температуры плавления от давления.

Лекция 8.

Обсуждение результатов, полученных на предыдущей лекции.

Правило фаз для случая фазового равновесия:

$$f = c + 2 - p$$

Правило фаз для случая мембранного равновесия

$$f = c + 2 - p + M$$

M - количество мембран. Каждая мембрана отменяет одно равенство в условиях фазового равновесия. Появляется новая свободная переменная!

При выводе условия фазового равновесия использовался Второй закон в форме

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

Можно использовать формулировку для систем с постоянными температурой, давлением и числами молей:

$$(dG)_{p,T,n_i} \leq 0,$$

При любом выводе получаются одни и те же условия фазового равновесия. Использование формулировки «через внутреннюю энергию» позволяет рассматривать систему, в которой в начальный момент температуры и давления в фазах – разные. В случае энергии Гиббса мы с самого начала должны предположить, что у системы одна температура и одно давление во всех фазах, и можем доказать только, что обязаны выровняться химические потенциалы компонентов во всех фазах. Задача получается более частной.

Однако, в лаборатории мы чаще имеем дело с закрытыми системами, находящимися при постоянном давлении и температуре. Поэтому, как и в случае химического равновесия, при рассмотрении задачи о фазовом равновесии удобна энергия Гиббса.

При движении к фазовому равновесию не только выравниваются температуры, давления и химические потенциалы в фазах, но и самопроизвольно исчезают какие-то фазы, появляются новые, и система неуклонно идет к минимуму внутренней энергии при постоянных S , V , n_i , к минимуму энергии Гиббса при постоянных p , T , n_i и т.д.

В результате, в состоянии равновесия будет существовать набор фаз, который соответствует, положим, минимуму энергии Гиббса системы при заданных, постоянных p , T , n_i .

Для этих фаз будут выполнены условия фазового равновесия.

Фазовые диаграммы в однокомпонентных системах

Используем подобные соображения при рассмотрении фазовых диаграмм однокомпонентной системы.

Фазовая диаграмма однокомпонентной системы в координатах p (давление) – T (температура) представляет собой проекцию объемной диаграммы $G=f(p, T)$ на плоскость p - T . В простейшем случае объемная диаграмма конструируется из зависимостей $G=f(p, T)$ для двух фаз (см. рис.1).

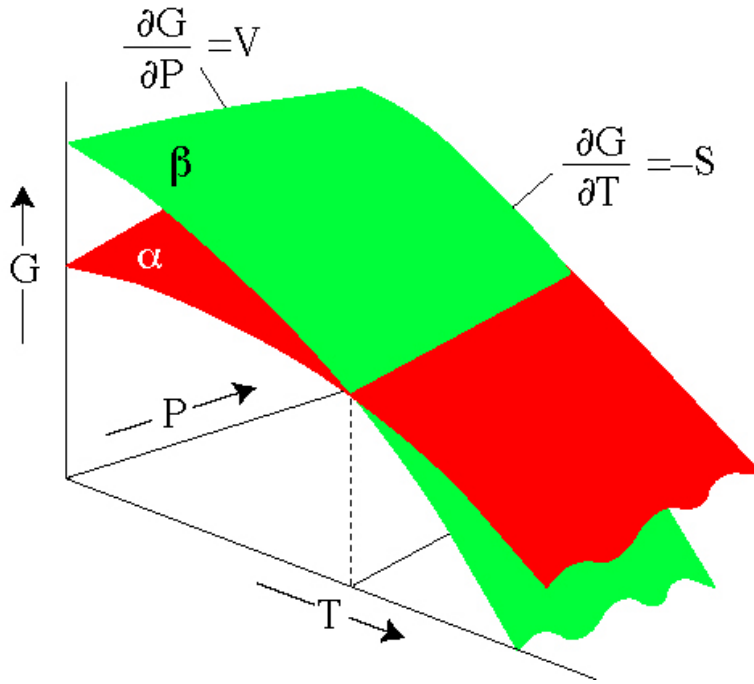


Рис. 1. Объемная фазовая диаграмма для двухфазной однокомпонентной системы.

При проектировании на плоскости p - T указывают ту фазу, которая при данных температуре T и давлении p имеет меньшую энергию Гиббса. Реализуется Второй закон термодинамики: в состоянии равновесия при постоянных температуре и давлении энергия Гиббса в системе минимальна. В левой части объемной диаграммы равновесной является «красная» фаза α , а в правой – «зеленая», β . Это отражено на плоской фазовой диаграмме. (см. рис. 2). Линия на плоской диаграмме соответствует пересечению зеленой и красной поверхностей в пространстве. В любой точке на линии энергии Гиббса (химические потенциалы!) двух фаз равны, т.е. выполняются условия фазового равновесия. Линия равновесия описывается уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

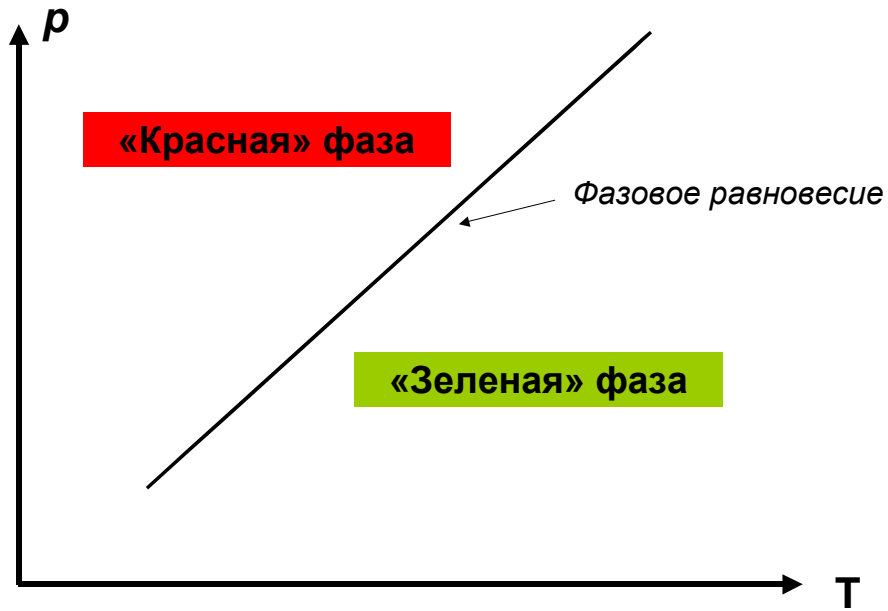


Рис. 2. Простейшая фазовая диаграмма в однокомпонентной системе. Две фазы.

В однокомпонентной системе обычно существуют три фазы: твердая, жидкая и газообразная. Плоская фазовая диаграмма для такой системы изображена на рис. 3.

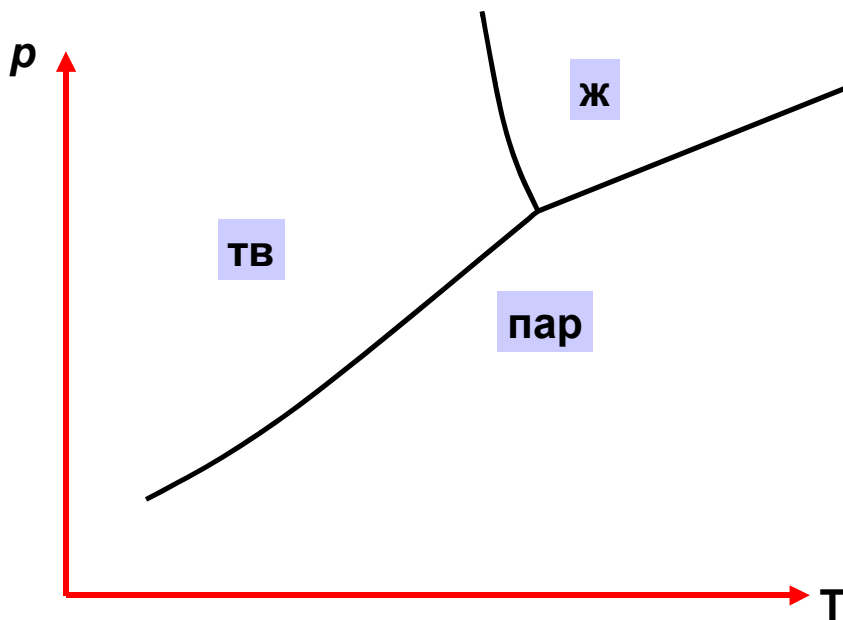


Рис. 3. Фазовая диаграмма в однокомпонентной системе с тремя фазами.

График зависимости $G = \mu = f(T, p = \text{const})$

Рассмотрим графики зависимости $G = \mu = f(T; p_1 = \text{const})$ в однокомпонентной системе для твердой фазы и пара (см. рис. 4 а). Ниже температуры T_1 минимальную энергию Гиббса имеет твердая фаза. При T_1 выполняются условия фазового равновесия, пар и твердая фаза имеют одинаковые химические потенциалы (энергии Гиббса). При дальнейшем увеличении температуры твердая фаза должна исчезнуть. Всё вещество превращается в пар, поскольку энергия Гиббса пара при температурах, больших T_1 , меньше энергии Гиббса твердого вещества. (сравни рис. 4а,в).

На рисунке (4 б) видим две точки фазового равновесия: T_2 и T_3 . Сначала твердая фаза плавится, потом жидкая фаза превращается в пар (сравни рис. 4б,в).

Построим теперь график зависимости $\mu = f(p; T_1 = \text{const})$ (рис. 4г). При давлениях p_1 , в соответствии со Вторым законом фаза пара исчезает, появляется твердая фаза. В точке фазового равновесия ($p_1; T_1$) присутствуют две фазы. (сравни рис. 4г,в).

Фазовая диаграмма p - T (рис 4в) есть проекция трехмерной диаграммы $G = \mu = f(T, p)$ на плоскость p, T . Графики $G = \mu = f(T, p = \text{const})$ (рис.4а,б) и $G = \mu = f(p, T = \text{const})$ (рис. 4г) — это сечения трехмерной диаграммы при постоянных давлении или температуре, соответственно.

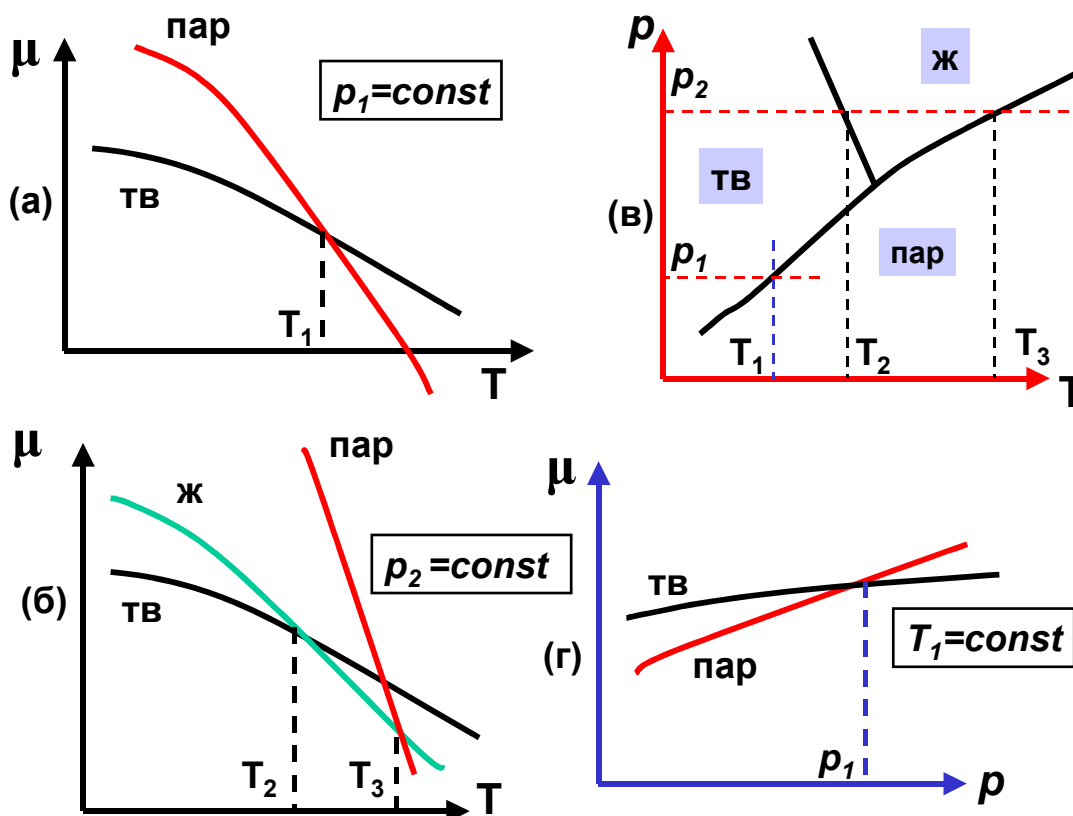


Рис. 4. Зависимость химических потенциалов твердой, жидкой и газовой фаз в однокомпонентной системе от температуры (а,б) и давления (г). Фазовая диаграмма однокомпонентной системы (в).

Диаграмма состояния воды. (рис. 5)

Диаграмма в координатах $p - T$ описывает состояние равновесие вещества H_2O (1 моль) при различных температурах и давлениях. Почему, например, при температуре T_1 и давлении p_2 на диаграмме и в природе - лёд? Потому, что именно эта фаза имеет при T_1 и p_2 минимальную энергию Гиббса.

Зависимости энергии Гиббса льда и водяного пара (газа) от давления и температуры представляют собой поверхности в трехмерном пространстве

$$G_{пар} = \mu_{пар}(p, T), \quad G_{лёд} = \mu_{лёд}(p, T)$$

Вдоль линии пересечения этих поверхностей реализуется двухфазное равновесие лед-водяной пар, потому что именно такой набор фаз обеспечивает минимальную энергию Гиббса системы при данных давлениях и температурах.

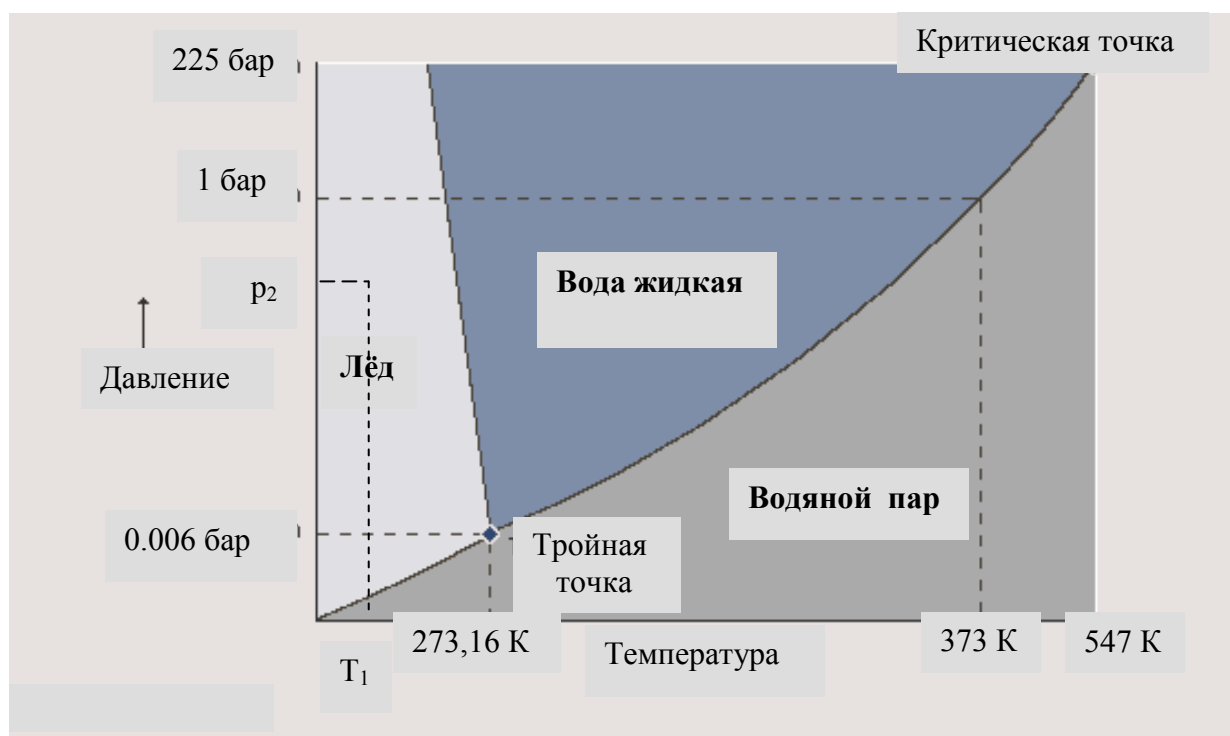


Рис.5. Диаграмма состояния воды.

На диаграмме состояния обозначены тройная точка (в ней одинаковую энергию Гиббса имеют пар, жидкость и лёд, все три фазы сосуществуют) и критическая точка воды.

Диаграмма состояния серы (рис.6)

На диаграмме состояния серы присутствуют, помимо жидкой и парообразной фаз, две твердые фазы: ромбическая сера $S_{ромб}$ и моноклинная сера S_M . Изображена линия фазового равновесия между двумя твердыми фазами (она соединяет тройные точки при $T = 368K$ и $T=426 K$). Пересечение этой линии слева направо (увеличение температуры при постоянном

давлении, пунктирная линия) приводит к превращению ромбической серы в моноклинную, а затем – к плавлению моноклинной фазы. На диаграмме есть три тройных точки, в которых сосуществуют ($S_{\text{ромб}}$, $S_{\text{М}}$, $S_{\text{пар}}$); ($S_{\text{ромб}}$, $S_{\text{М}}$, $S_{\text{жидк}}$) и ($S_{\text{жидк}}$; $S_{\text{М}}$, $S_{\text{пар}}$). Координаты тройных точек даны на рис.6.

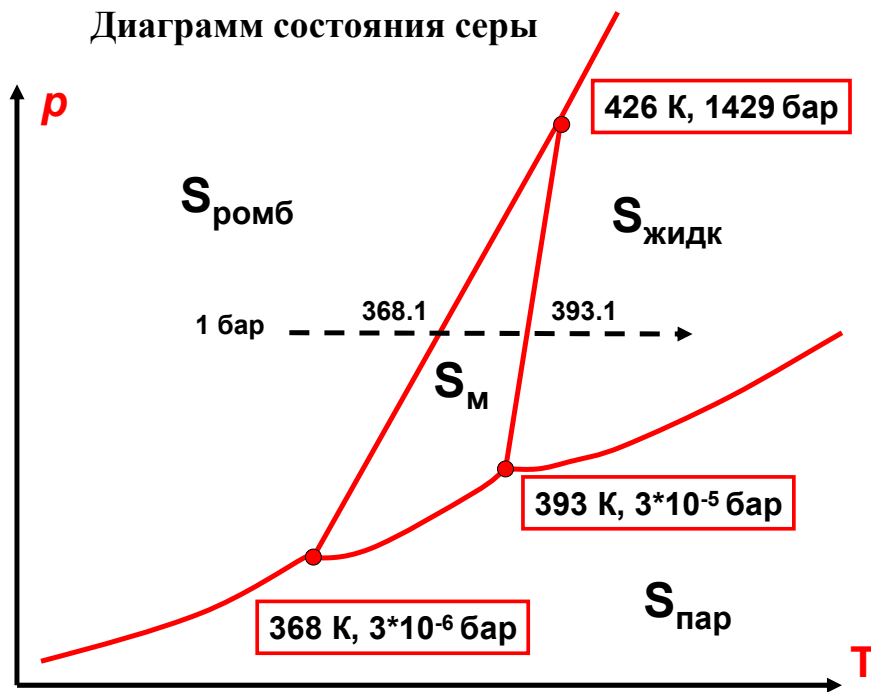


Рис.6. Диаграмма состояния серы.

Диаграмма состояния фосфора (упрощенный вариант).

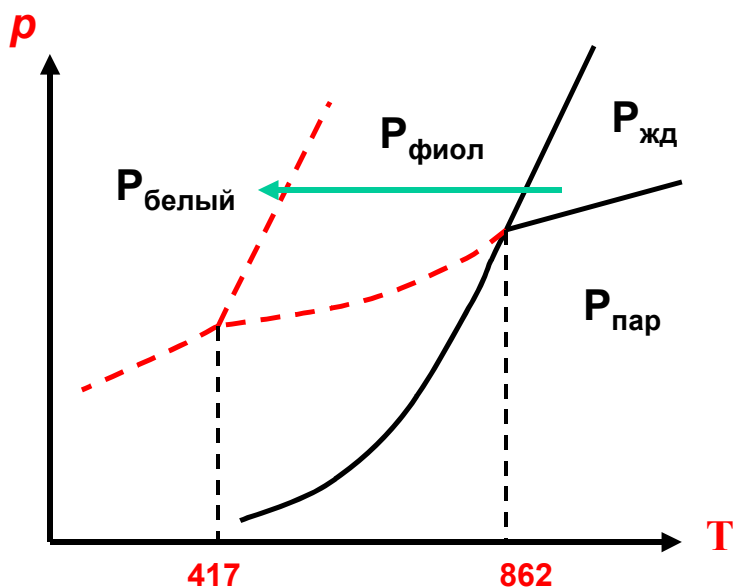


Рис. 7а. Диаграмма состояния фосфора.

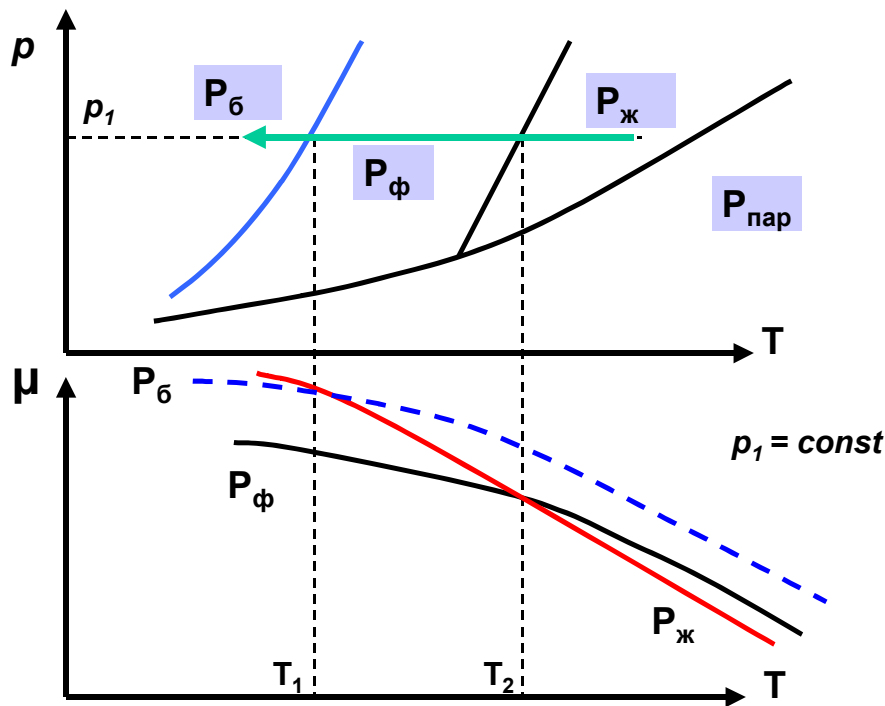


Рис. 7 б. Диаграмма состояния фосфора (верхний рисунок) и график зависимости $\mu = f(T; p_1 = \text{const})$ и для фиолетового, белого и жидкого фосфора. (нижний рисунок).

На диаграмме состояния фосфора (рис 7а) присутствуют, помимо жидкости и пара, две твердых фазы – фосфор фиолетовый и фосфор белый.

График зависимости химических потенциалов от температуры ($p_1 = \text{const}$) показывает, что из твердых фаз в равновесии должна существовать только фаза фиолетового фосфора (рис.7б, нижний). На рис.7б нет температур, при которых белый фосфор имел бы наименьшую энергию Гиббса. При температурах, меньших T_1 , его энергия Гиббса меньше, чем у жидкого фосфора. Однако, кривая для фиолетового фосфора лежит ещё ниже. В эксперименте наблюдаются обе твердые фазы. Является ли это нарушением Второго закона термодинамики? Нет. Фаза с большей энергией Гиббса (белый фосфор) должна разрушиться и перейти в равновесную фазу с минимальной возможной энергией Гиббса для данной системы при данных условиях, утверждает Второй закон. Но как скоро? На этот вопрос у равновесной термодинамики нет ответа. Скорость превращения неравновесной фазы в равновесную может быть очень медленной. Фактически, неравновесная фаза становится *кинетически стабильной*. Существование подобных фаз – очень распространенное явление. Белый фосфор, можно получить, быстро охлаждая жидкость до температур, меньших T_1 (см. рис. 7б, нижний). Уже при температуре T_2 должно начаться образование фиолетового фосфора. Это, однако, медленный процесс. Жидкость продолжает существовать и охлаждается до T_1 , где становится возможным её превращение в белый фосфор. Получить белый фосфор из фиолетового нельзя. Такой процесс противоречил бы Второму закону. На рис. 7а,б приводится упрощенная диаграмма состояния фосфора. Полная диаграмм

включает в себя еще фазу высокого давления, т.н. черный фосфор и, возможно, фосфор красный.

Если в системе существует несколько твердых фаз (как у серы и фосфора), то это явление называется *полиморфизмом*. Если равновесной является только одна из твердых фаз (как на рис. 7б для фосфора), то между твердыми фазами возможен переход только в одну сторону (белый фосфор → фиолетовый фосфор). Говорят о явлении *монотропии*. Если существует несколько равновесных твердых фаз и, следовательно, возможен фазовый переход «в обе стороны», фазовое равновесие (как у серы!), то говорят об *энантиотропии*.

Фазовая диаграмма углерода

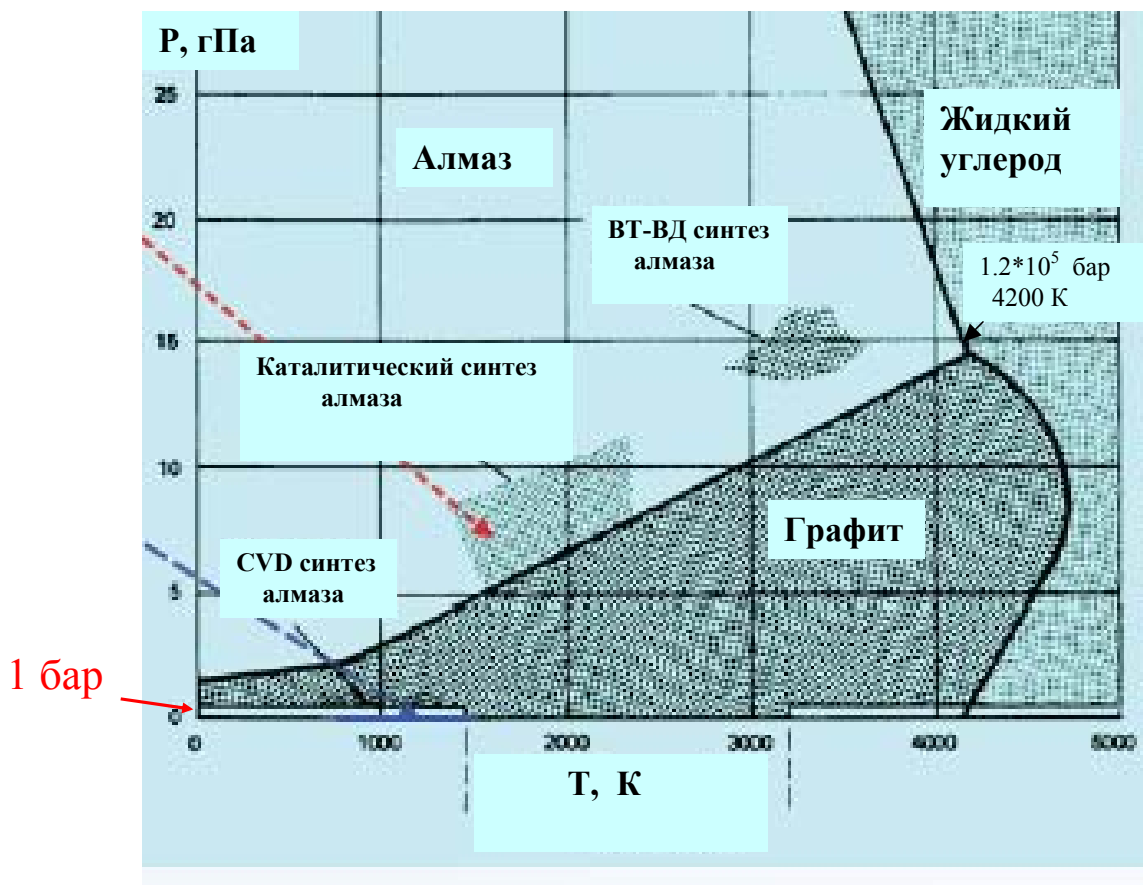


Рис. 8а. Диаграмма р-Т для углерода.

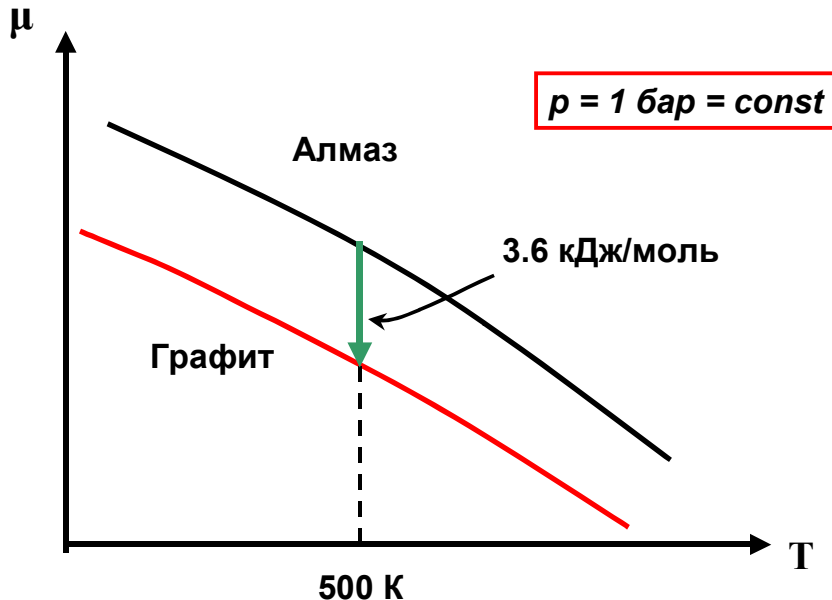


Рис. 8б. Зависимости $\mu = f(T, p = \text{const})$ для алмаза и графита.

При нормальном давлении графит является равновесной фазой при любых температурах (рис.8б). В этих условиях алмаз является кинетически стабильной неравновесной фазой. Алмаз не превращается в графит, хотя имеет более высокую энергию Гиббса.

Алмаз становится равновесной фазой только при очень высоких давлениях. На рисунке 8а отмечены области температур и давлений, где работают современные методики синтеза алмазов из графита. Помещая графит в подобные условия, можно добиться самопроизвольного превращения графита в алмаз. Затем алмаз переводят в область комнатных температур и атмосферного давления, где он продолжает существовать как кинетически стабильная неравновесная фаза.

Методика CVD позволяет получать наноалмазы в условиях, когда наименьшую энергию Гиббса в системе имеет графит. Предполагают, что химический потенциал наноалмаза ниже, чем у объёмной фазы, и выполняется условие

$$\mu(\text{наноалмаз}) < \mu(\text{графит}) < \mu(\text{алмаз})$$

На диаграмме состояния углерода пока нет места для двух новых фаз: фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Э. стр. 251-253

Фазовый переход в однокомпонентной системе - это изменение природы фазы под действием внешних параметров: температуры, давления и т.д. (ИЮПАК). Под изменением природы фазы понимают и превращение одной фазы в другую, например, жидкой фазы в твердую, и т.п.

П. Эренфест предложил термодинамическую классификацию фазовых переходов. Фазовые переходы *первого рода* по Эренфесту происходят при пересечении линии фазового равновесия. Эта линия описывается уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(II)} - S^{(I)}}{V^{(II)} - V^{(I)}}$$

В точке фазового перехода первого рода выполняются условия фазового равновесия

$$T^{(I)} = T^{(II)} = T_1, p^{(II)} = p^{(I)}, \mu_1^{(II)} = \mu_1^{(I)};$$

Такой переход чаще всего наблюдают при изменении температуры и постоянстве давления ($p = \text{const}$), (см. рисунок 9а-г).

Ниже температуры T_1 существует фаза I , а выше T_1 - фаза II . Химический потенциал системы «переходит» с кривой для фазы I на кривую для фазы II (рис. 6а). При этом энтропия скачком меняется от значения $S^{(I)}(T_1, p)$ до $S^{(II)}(T_1, p)$, (рис. 6б). Объем системы изменится, соответственно, от $V^{(I)}(T_1, p)$ до $V^{(II)}(T_1, p)$, (рис. 6в). Энтропия и объем – первые производные химического потенциала,

$$\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p = -S, \left(\frac{d\mu}{dp}\right)_T = V$$

Отсюда и происходит название – «переходы первого рода». При фазовых переходах первого рода первые производные химического потенциала по естественным переменным, T и p , должны измениться «скачком». Очевидно, что

$$\begin{aligned} \mu^{(II)} - \mu^{(I)} &= (H^{(II)} - H^{(I)}) - T_1(S^{(II)} - S^{(I)}) = 0; \\ \frac{(H^{(II)} - H^{(I)})}{T_1} &= \frac{\Delta H_{\phi n}}{T_1} = (S^{(II)} - S^{(I)}) = \Delta S_{\phi n} \end{aligned} \quad (1)$$

Фазовый переход первого рода сопровождается скачком энтальпии $\Delta H_{\phi n}$, т.е. поглощением (выделением) тепла. Энтальпия перехода, $\Delta H_{\phi n}$, – важнейшая характеристика перехода первого рода. Соотношение (1) связывает энтальпию $\Delta H_{\phi n}$ и энтропию $\Delta S_{\phi n}$ фазового перехода с температурой перехода T_1 . При фиксированном давлении ($p = \text{const}$) фазовый переход происходит при температуре (в точке!) перехода T_1 , а не в интервале температур. Из рисунка 9а понятно, что переход первого рода обратим, т.е., если при повышении температуры в точке фазового перехода T_1 фаза I превращается в фазу II , при понижении температуры произойдет обратный переход - из II в I .

График зависимости теплоемкости $c_p = f(T, p = \text{const})$ вблизи фазового перехода первого рода приводится на рисунке 9г. Поскольку в точке фазового перехода энтропия

терпит разрыв, а теплоемкость - это производная энтропии по температуре, то C_p должна уходить на бесконечность. Этот эффект наблюдается в эксперименте. При температуре фазового перехода вы подаете в систему тепло, но не можете изменить температуру системы, пока фаза I целиком не перейдет в фазу II . Формально

$$c_p = \frac{\delta Q}{dT} \rightarrow \infty$$

т.к. δQ не равно нулю, а $dT = 0$.

Пересечь линию фазового равновесия (осуществить фазовый переход первого рода) можно и при ином способе движения по плоскости $p - T$. Например, можно менять давление при ($T = const$).

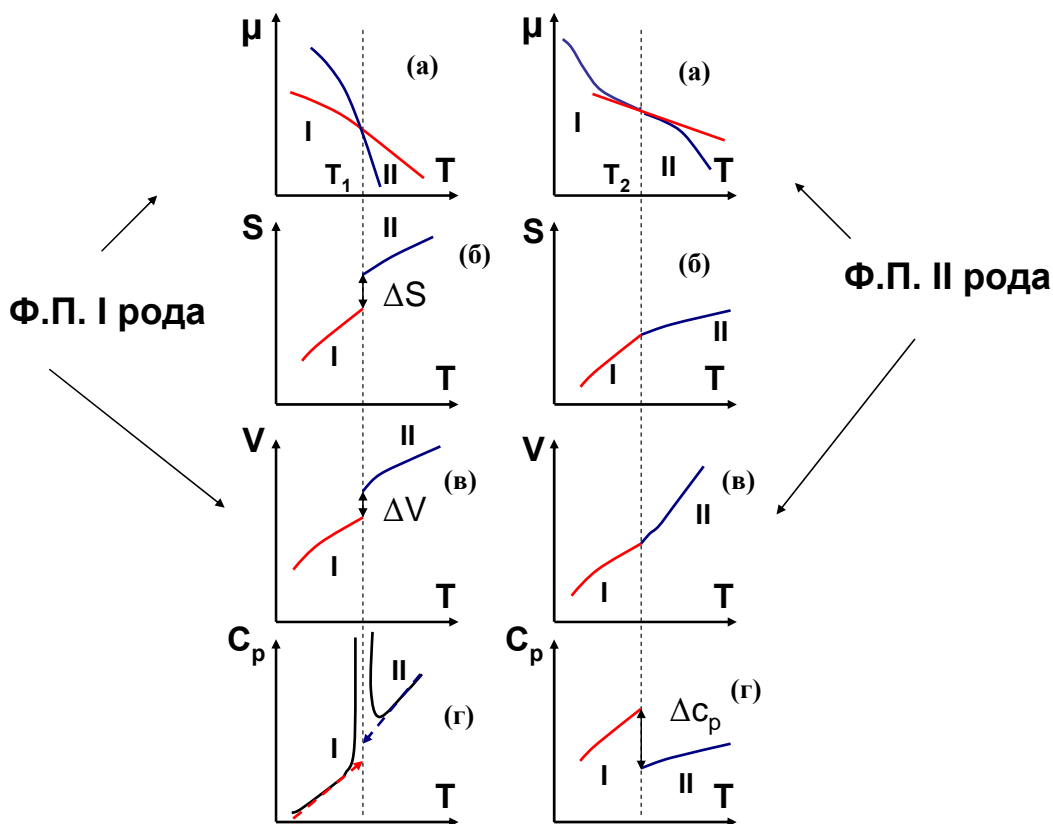


Рис. 9(а-г) и 10(а-г). Изменение термодинамических величин при фазовых переходах первого (слева) и второго рода (справа).

Примеры фазовых переходов первого рода.

Модель фазового перехода первого рода достаточно точно описывает такие фазовые превращения, как плавление, испарение, сублимация. Линии этих переходов есть на диаграмме состояния воды, серы и фосфора. Неплохо описываются и превращения одной твердой модификации в другую, например, обратимое превращение ромбической серы в моноклинную. В сегодняшней литературе часто встречаются примеры подобных

превращений. У многих органических веществ бывает по три-четыре кристаллических модификации.

Для органических соединений существуют понятия “пластический кристалл” и «жидкий кристалл» (см. Таблицу). Мы видим, что у серы энтальпия фазового перехода между двумя кристаллическими модификациями существенно меньше энтальпии плавления.

Таблица. Характерные энтальпии фазовых переходов I рода

Вещество	Фаза I	Фаза II	T, К	$\Delta H_{\text{фп}}$ (kJ/mol)
S	Ромбическая	Моноклинная	368.1	0.4
	Моноклинная	Жидкость	393.1	1.7
CCl ₄	Кристалл I	Кристалл II	226	4.6
	Кристалл II	Жидкость	251	2.6
C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₃	Кристалл I	Жидк. кр.	387	30.6
	Жидк. кр.	Жидкость	409	0.78

Кристалл II у четыреххлористого углерода – пример пластического кристалла. Энтальпия перехода в состояние пластического кристалла существенно выше энтальпии плавления.

Кристалл II мягок и пластичен. Значительная часть пути от кристалла к жидкости пройдена в точке перехода *Кристалл I* → *Пластический кристалл II*.

С термодинамической точки зрения жидкий кристалл выглядит как предельный случай кристалла пластического. Из таблицы видно, что переходу *Кристалл I* – *Жидкий кристалл* соответствует значительно большая энтальпия, по сравнению с энтальпией плавления жидкого кристалла.

На рис. 11 показано, как можно себе представить на молекулярном уровне переход от твердого состояния к жидкому через жидкокристаллическую фазу. Жидкий кристалл - это упорядоченная структура из вытянутых вдоль одной оси молекул, например, п-азокси-анизола (в таблице) или производных холестерина. В жидкокристаллическом состоянии сохраняется лишь вертикальная ориентация молекул. Дальний порядок отсутствует. Энтальпия плавления жидкого кристалла может быть в тридцать – пятьдесят раз ниже энтальпии перехода в жидкокристаллическое состояние.

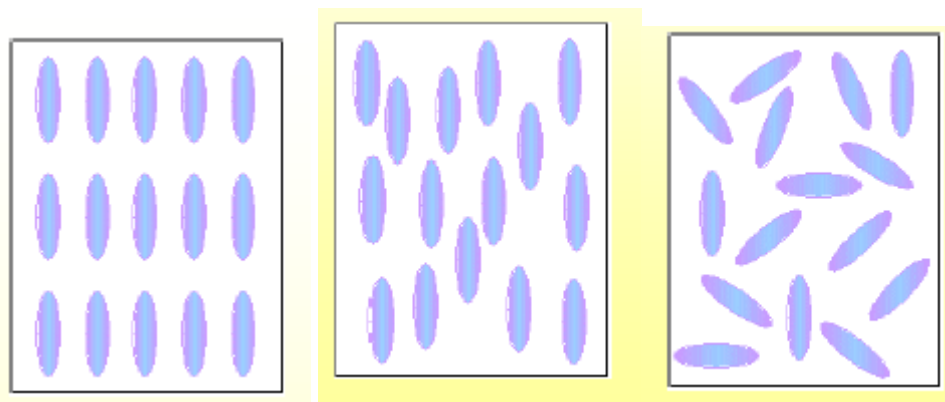


Рис.11. Расположение молекул (слева направо) в кристалле, жидком кристалле и жидкости.

П. стр.129-132.

В жидком гелии при 2,2К впервые наблюдался фазовый переход, в котором не было скачков энтропии и объема, но наблюдался скачок теплоемкости, т.е. первые производные химического потенциала были непрерывны, а вторая производная менялась скачком (см. рис.12).

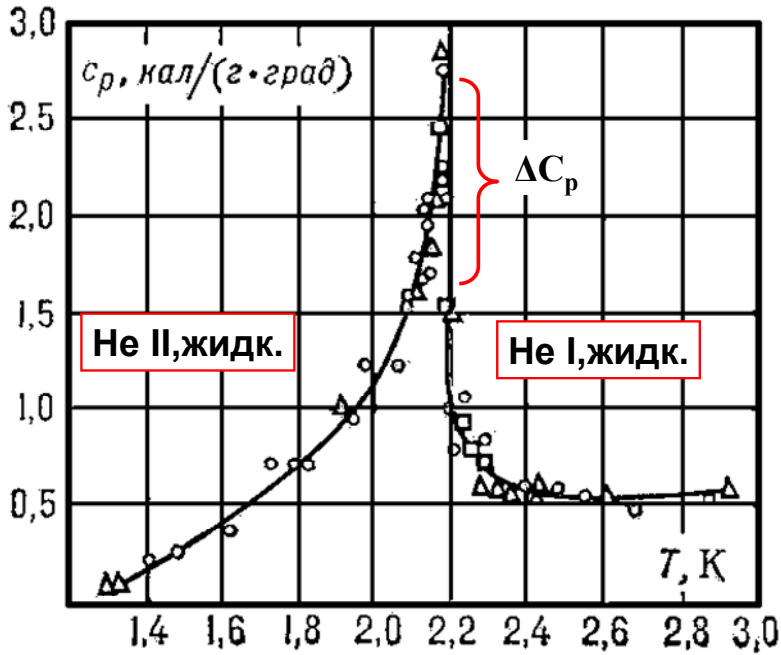


Рис. 12. Фазовый переход в жидком гелии: скачок теплоемкости при T = 2.2 К. Этот переход относят к переходам второго рода по Эренфесту.

Согласно модели Эренфеста, переход происходил при пересечении линии фазового равновесия (см. рис. 10а-г). Как и в случае переходов первого рода, в точке перехода существовало равновесие между фазами:

$$T^{(I)} = T^{(II)}, p^{(II)} = p^{(I)}, \mu_1^{(II)} = \mu_1^{(I)}$$

и выполнялось соотношение,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(II)} - S^{(I)}}{V^{(II)} - V^{(I)}}$$

но числитель и знаменатель в уравнении Клаузиуса-Клапейрона равнялись нулю (не было скачков энтропии и объёма!). Энтальпия перехода, ΔH_{fn} , равнялась нулю.

Рассчитаем dp/dT по правилу Лопиталья:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial S^{(II)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S^{(I)}}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V^{(II)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V^{(I)}}{\partial T}\right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial^2 \mu^{(II)}}{\partial T^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 \mu^{(I)}}{\partial T^2}\right)}{\left(\frac{\partial^2 \mu^{(II)}}{\partial p \partial T}\right) - \left(\frac{\partial^2 \mu^{(I)}}{\partial p \partial T}\right)} = \frac{\Delta c_p}{T} \times \frac{1}{V \Delta \alpha_V} \quad (2)$$

В числителе стоит скачок теплоемкости, деленный на температуру перехода. В знаменателе - скачок коэффициента теплового расширения, умноженный на объем, причем объем фаз одинаков (нет скачка объема!). Это - скачки вторых производных химического потенциала. Дифференцируя по давлению, получим:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\left(\frac{\partial S^{(II)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S^{(I)}}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V^{(II)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V^{(I)}}{\partial p}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial V^{(II)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V^{(I)}}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V^{(II)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V^{(I)}}{\partial p}\right)_T} = \\ &= -\frac{V \Delta \alpha_V}{-V \Delta k} = \frac{\Delta \alpha_V}{\Delta k} = \frac{\left(\frac{\partial^2 \mu^{(II)}}{\partial T \partial p}\right) - \left(\frac{\partial^2 \mu^{(I)}}{\partial T \partial p}\right)}{\left(\frac{\partial^2 \mu^{(II)}}{\partial p^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 \mu^{(I)}}{\partial p^2}\right)} \end{aligned} \quad (3)$$

Объединяя (2) и (3), получаем для скачка $\{\Delta c_p\}$ в точке фазового перехода второго рода:

$$\frac{\Delta c_p}{T} \times \frac{1}{V \Delta \alpha_V} = \frac{\Delta \alpha_V}{\Delta k}; \quad \Delta c_p = \frac{(\Delta \alpha_V)^2 T V}{\Delta k} \quad (4)$$

Соотношения (2) - (4) называются уравнениями Эренфеста для фазовых переходов второго рода. Отметим, что в литературе практически нет примеров успешного использования уравнений Эренфеста.

Обсуждение возражения Юсти и Лауэ.

В современной литературе термины «переход первого рода», «переход второго рода» сохраняются, однако, их понимают иначе, чем в классификации Эренфеста.

Переходами первого рода называют фазовые превращения, сопровождающиеся выделением/поглощением тепла (фиксируются обычно методом дифференциально-сканирующей калориметрии ДСК) и изменением объема (фиксируются методами дилатометрии и рентгено-фазового анализа). Переходы первого рода обратимы, т.е. наблюдаются как при нагревании, так и при охлаждении. Однако, превращение может происходить в интервале температур (у Эренфеста – при строго фиксированной температуре!), что никак не согласуется с логикой модели (см. рис.9а). В таких случаях уравнение (1) все-таки используют для расчета энтропии перехода, а в качестве температуры берут среднюю температуру интервала, в котором наблюдается выделение или поглощение тепла.

Определение перехода первого рода стало более расплывчатым. К переходам первого рода относят разнообразные явления, например, денатурацию белка. Появилось выражение «переход типа первого рода».

Переходы второго рода – еще менее определенное понятие. Соотношение (4) не находит практического применения. Переходами второго рода часто называют превращения, которые никак нельзя отнести к роду первому, например, **переход в стеклообразное состояние, сопровождающийся резким изменением теплоемкости в небольшом интервале температур.** Переходами второго рода часто называют фазовые превращения, обладающие единственной характерной чертой – отсутствием теплоты перехода, т.е. для них должно быть $\Delta H_{\phi n} = 0$.

Лекция 9.

Двухкомпонентные системы. Растворы.

Количество переменных.

Для описания состояния системы достаточно $C + 2$ независимых параметров, (C - число компонентов). В двухкомпонентной системе нужны четыре параметра.

Запишем выражение для энергии Гиббса двухкомпонентной системы:

$$G(p, T, n_1; n_2) = \mu_1(p, T, n_1; n_2)n_1 + \mu_2(p, T, n_1; n_2)n_2 \quad (1)$$

Энергия Гиббса G , и числа молей $n_1; n_2$ - экстенсивные переменные, а температура, давление и химические потенциалы T, p, μ_1, μ_2 - интенсивные. Используя определение интенсивных и экстенсивных величин, можно записать

$$\alpha G(p, T, \alpha n_1; \alpha n_2) = \mu_1(p, T, n_1; n_2)\alpha n_1 + \mu_2(p, T, n_1; n_2)\alpha n_2 \quad (2)$$

При переходе от (1) к (2) энергия Гиббса и числа молей изменяются в α раз, а температура, давление и химические потенциалы остаются постоянными. Именно поэтому в скобках после μ_1 и μ_2 нет α ! Пусть

$$\alpha = n_1 + n_2, \quad x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad x_1 + x_2 = 1,$$

где x_1, x_2 - мольные доли компонентов, параметры, определяющие *состав* системы.

Достаточно знать одну мольную долю, чтобы охарактеризовать состав двухкомпонентной системы.

Перепишем теперь (2):

$$\frac{1}{n_1 + n_2} G = G^*(p, T, x_1) = \mu_1(p, T, x_1)x_1 + \mu_2(p, T, x_1)(1 - x_1) \quad (3)$$

$G^*(p, T, x_1)$ называется средне-мольной энергией Гиббса системы. Смысл записи (3) состоит в том, что химические потенциалы и средне-мольную энергию Гиббса можно представить, как функцию только трех переменных! Если мы хотим следить за энергией

Гиббса системы, G , следует добавить четвертую переменную, общее число молей, $n_1 + n_2$. Мы будем пользоваться уравнением

$$\mu_1(T, p, x_1)x_1 + \mu_2(T, p, x_1)(1 - x_1) = G^*(T, p, x_1) \quad (4)$$

Построим графики зависимости G^* от x_1 в двухкомпонентной системе при $p, T = \text{const}$ (рис. 1). Пусть наша система представляет собой гетерогенную смесь двух несмешивающихся компонентов. Примером такой системы может служить смесь «бензол-вода». В этом случае химические потенциалы бензола и воды не зависят от состава:

$$G^*(x_1) = \mu_1^0 x_1 + \mu_2^0 (1 - x_1) \quad (5)$$

На графике соотношение (5) представляет собой прямую, соединяющую химические потенциалы чистых компонентов, μ_1^0, μ_2^0 (красная прямая). Так выглядит график для любой гетерогенной смеси несмешивающихся, чистых компонентов.

(Внимание! У химических потенциалов μ_1^0, μ_2^0 в верхнем индексе стоит «нолик». Это означает, что речь идет о чистых компонентах

$$\mu_1^0 = \mu_1(T, p, x_1 = 1), \quad \mu_2^0 = \mu_2(T, p, x_1 = 0)$$

Это не означает, что давление на компоненты равно 1 бар! μ_1^0, μ_2^0 зависят от давления! В этом случае «нолик» указывает на чистоту компонента, а не на давление)

Теперь рассмотрим график для истинного, гомогенного раствора, т.е. для *фазы раствора* (примером может служить смесь толуол-бензол). Как пойдет график зависимости G^* от x_1 для раствора относительно прямой для гетерогенной смеси? Кривая для истинного раствора (красная кривая) должна оказаться *ниже* прямой. Раствор образуется из гетерогенной смеси самопроизвольно, значит, по Второму закону при постоянных T и p и составе X_1 должна падать энергия Гиббса. Увеличение энергии Гиббса при образовании раствора невозможно (голубой пунктир – недопустимый график!).

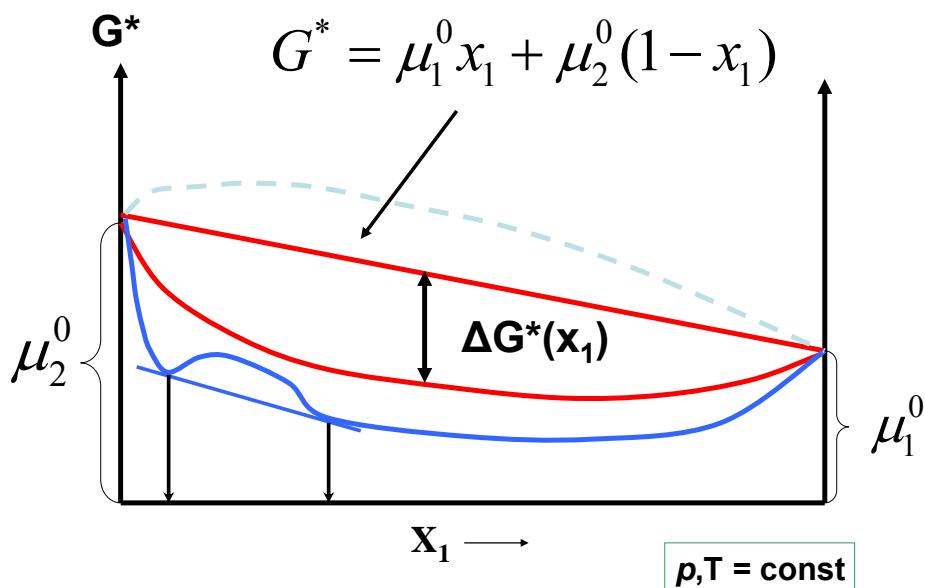


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса G^* от x_1 .

Изменение выпуклости графика означает расслаивание раствора (синяя кривая). На участке между черными стрелками образуется гетерогенная смесь двух растворов (см. лекцию 14).

Энергией Гиббса образования раствора или энергией Гиббса смешения называется величина:

$$\Delta G_{\text{смеш}}^*(x_1) = \{ \mu_1(x_1) - \mu_1^0 \} x_1 + \{ \mu_2(x_1) - \mu_2^0 \} (1 - x_1) \quad (6)$$

Энергия Гиббса смешения всегда меньше нуля, иначе образование раствора запрещено 2-м законом. Энергия Гиббса смешения должна быть вогнута при всех значениях концентраций, иначе произойдет расслаивание (см. рисунок 2).

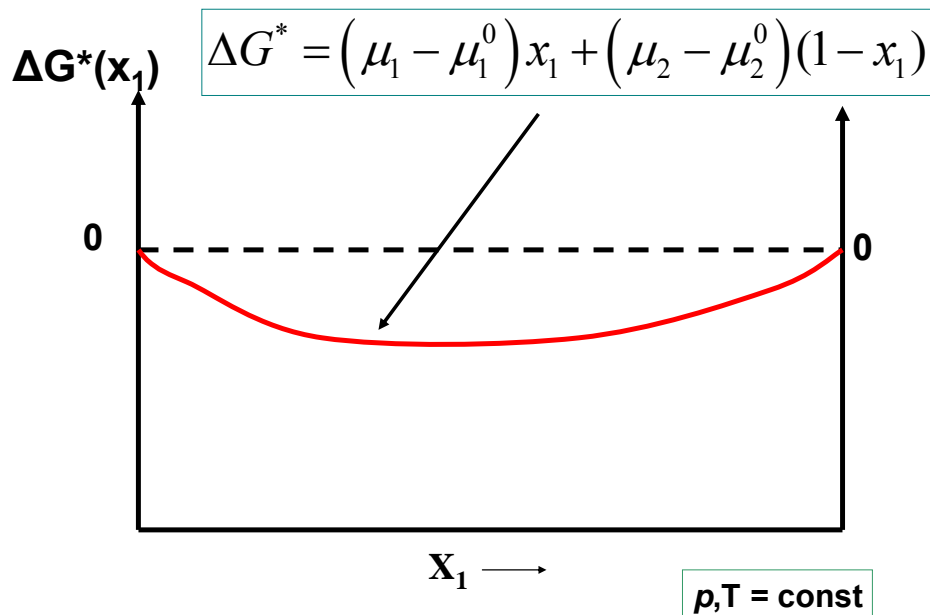


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса смешения раствора от состава.

Химические потенциалы компонента в жидких и твердых растворах.
Рассмотрим равновесие жидкость - пар в двухкомпонентной системе:

а) Над чистым компонентом 1; $x_1 = 1$; б) над раствором состава x_1 .

В обоих случаях:

$$T^{(пар)} = T^{(ж)}; p^{(пар)} = p^{(ж)}; \mu_1^{(пар)} = \mu_1^{(ж)}.$$

Запишем равенство для химических потенциалов и воспользуемся известной нам формой записи химического потенциала для идеального газа:

$$\mu_1(ж, x_1 = 1) = \mu_1^0(газ) + RT \ln \left(\frac{p(x_1 = 1)}{p^0 = 1 \text{ бар}} \right)$$

$$\mu_1(ж, x_1) = \mu_1^0(газ) + RT \ln \left(\frac{p(x_1)}{p^0 = 1 \text{ бар}} \right)$$

откуда:

$$\mu_1(ж, x_1) = \mu_1(ж, x_1 = 1) + RT \ln \left(\frac{p(x_1)}{p(x_1 = 1)} \right) \quad (7)$$

(Внимание ! Часто вместо $p(x_1 = 1)$ пишут $p^0(x_1 = 1)$, или просто p^0 , хотя равновесное давление пара над чистым компонентом не равно 1 бар).

Если пар - неидеальный газ, то $\{p(x_1) / p^0(x_1=1)\}$ нужно заменить на $\{f(x_1) / f(x_1=1)\}$. Соотношение (5) позволяет нам связать изменение химического потенциала в жидком растворе с давлением пара компонента над раствором, которое легко измеримо.

Два эмпирических закона

Закон Рауля: давление пара компонента 1 над раствором равно

$$p(x_1) = p^0(x_1=1) * x_1 \quad (8)$$

Закон выполняется во всем интервале концентраций для т.н. идеальных растворов, которых в природе почти нет. (Возможные примеры идеальных растворов - $H_2O - D_2O$).

Однако, закон выполняется для компонента 1 при $x_1 \Rightarrow 1$ практически для всех веществ.

Закон Генри: Над разбавленными растворами при

$x_1 \Rightarrow 0$, выполняется условие

$$p(x_1) = K_1 * x_1 \quad (9)$$

где K_1 - константа Генри первого компонента, зависящая от температуры, зависящая от второго компонента (растворителя), но не зависящая от состава.

Таким образом, при $x_1 \Rightarrow 1$ ($x_2 \Rightarrow 0$) для первого компонента должен выполняться закон Рауля, а для второго – закон Генри.

Принимая во внимание закон Рауля можно записать для гипотетического, идеального раствора:

$$\mu_1(\mathcal{J}, T, p, x_1) = \mu_1^0(\mathcal{J}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln x_1 \quad (10)$$

где x_1 - мольная доля первого компонента в растворе. Такое определение работает для систем с любым числом компонентов. Еще раз отметим, что стандартное значение химического потенциала, $\mu_1^0(T, p, x_j = 1)$, равное химическому потенциалу чистого компонента, зависит от внешнего давления, поскольку давление в этом случае не фиксировано. Это же стандартное значение химического потенциала можно использовать в выражении для химического потенциала компонента в реальном растворе:

$$\mu_1(\mathcal{J}, T, p, x_1) = \mu_1^0(\mathcal{J}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln a_1 \quad (11)$$

где a_1 - безразмерная величина, которая называется *термодинамической активностью* первого компонента. Вспомните *фугитивность*! Активность связана с концентрацией выражением:

$$a_1(p, T, x_1) = \gamma_1(p, T, x_1) \cdot x_1 \quad (12)$$

$\gamma_1(p, T, x_1)$ - коэффициент термодинамической активности.

При $x_1 \rightarrow 1$; $a_1 \rightarrow x_1$; $\gamma_1 \rightarrow 1$.

Аналогичные выражения можно записать и для второго компонента.

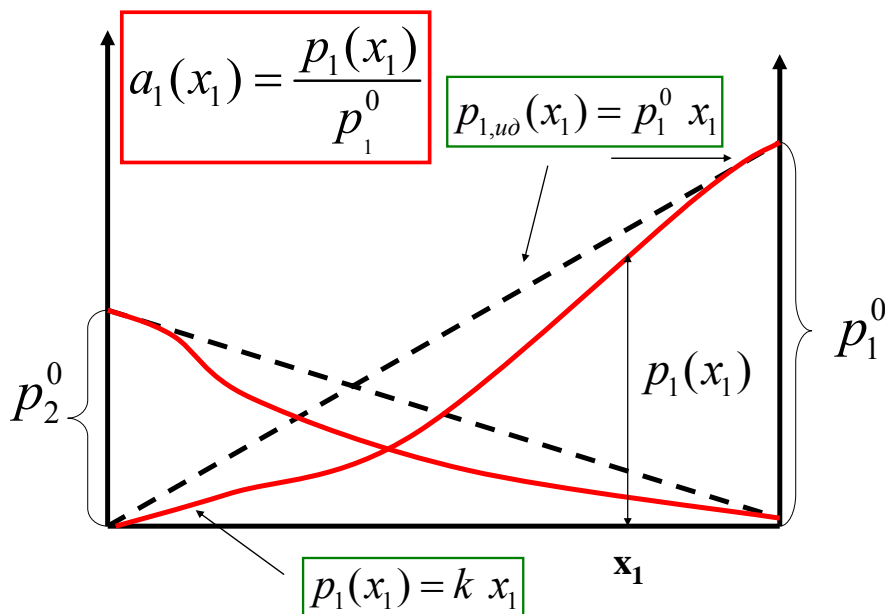


Рис. 3. Зависимость давлений компонентов от мольной доли в идеальном (черный пунктир) и реальном (красные линии) растворах. Определение термодинамической активности. Законы Рауля и Генри.

Согласно (7):

$$a_1 = \frac{p_1(x_1)}{p_1^0(x_1 = 1)} \quad (13)$$

При $x_1 \rightarrow 0$ выполняется закон Генри, поэтому в этой области $\gamma_1 \rightarrow \text{const}$. Для химического потенциала компонента в области, где выполняется закон Генри, можно записать:

$$\begin{aligned}
\mu_1(\mathcal{J}, T, p, x_1) &= \mu_1^0(\mathcal{J}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln \gamma_1 + RT \ln x_1 = \\
\mu_1^0(\mathcal{J}, T, p, x_1 = 1) &+ RT \ln \left(\frac{k_1 x_1}{p_1(x_1 = 1)} \right) = \\
\mu_1^0(\mathcal{J}, T, p, x_1 = 1) &+ RT \ln \left(\frac{k_1}{p_1^0(x_1 = 1)} \right) + RT \ln x_1 = \\
\mu_1^\otimes(\mathcal{J}, T, p) &+ RT \ln x_1
\end{aligned}
\tag{14}$$

при $x_1 \rightarrow 0$, $\gamma_1 = \text{const} = \frac{k_1}{p_1(x_1 = 1)}$

Можно выбрать новое значение стандартного химического потенциала

$$\mu_1^\otimes = \mu_1^0 + RT \ln \frac{k_1}{p_1(x_1 = 1)}$$

Стандартный химический потенциал $\mu_1^\otimes(T, p)$ определяется условием:

$$\mu_1^\otimes(T, p) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\mu_1(T, p, x_1) - RT \ln x_1)
\tag{15}$$

$\mu_1^\otimes(T, p)$ зависит от растворителя, в котором растворен компонент 1.

Различные выражения для химического потенциала μ и стандартных химических потенциалов собраны в таблице.

Таблица. Формы записи химического потенциала компонента в различных фазах.

Фаза	μ	μ^0, μ^\otimes
Газ: Ид.	$\mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$	$\mu^0(\text{ид.}, T, p^0 = 1 \text{ бар})$
Реал.	$\mu^0(T) + RT \ln \frac{f}{p^0}$	$\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T}\right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p}\right)_T = 0$
Жд., тв.: Ид.	$\mu^0(T, p) + RT \ln x$	$\mu^0(T, p, x=1)$
Реал.	$\mu^0(T, p) + RT \ln a$	$\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T}\right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p}\right)_T = V^0$
Жд., тв.: Раз. р-р.	$\mu^\otimes(T, p) + RT \ln x$ Растворитель!	$\mu^\otimes(T, p) = \lim_{x \rightarrow 0} \{\mu - RT \ln x\}$
		$\left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial T}\right)_p = -S^\otimes; \left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial p}\right)_T = V^\otimes$

Двухсторонние стрелки в таблице напоминают, что стандартные химические потенциалы выбраны одинаковыми для идеальных и реальных газов; идеальных и реальных растворов.

Стандартный химический потенциал $\mu_1^\otimes(T, p)$ зависит от растворителя, в котором растворен компонент 1.

Из таблицы видно, что стандартные химические потенциалы в жидкой и твердой фазе зависят от внешнего давления. Эта зависимость существенна лишь при высоких давлениях, однако, она приводит к зависимости от давления констант равновесия химических реакций, например, в растворах (см. следующие лекции!).

Термодинамика растворов. Свойства идеальных растворов.

Из уравнений (4) и (9) получаем соотношение для энергии Гиббса смешения двухкомпонентного раствора:

$$\Delta G^*(p, T, x_1)_{\text{смеш}} = \{RT \ln a_1\}x_1 + \{RT \ln a_2\}(1-x_1) \quad (16)$$

Для идеального раствора получаем:

$$\Delta G^*(p, T, x_1)_{\text{смеш}} = \{RT \ln x_1\}x_1 + \{RT \ln (1-x_1)\}(1-x_1) \quad (17)$$

Точно такое же выражение можно получить для энергии Гиббса смешения двух идеальных газов.

Введем понятие среднемольной энтропии смешения:

$$\Delta S^*_{\text{смеш}} = - \left(\frac{\partial \Delta G^*_{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

и энтальпии смешения:

$$\Delta H^*_{\text{смеш}} = \Delta G^*_{\text{смеш}} + T \left(\frac{\partial \Delta G^*_{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_p \quad (19)$$

Для идеального раствора получаем:

$$\Delta S^*_{\text{смеш}} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_{p,x} = - \{ R \ln x_1 \} x_1 + \{ R \ln (1-x_1) \} (1-x_1) \quad (20)$$

$$\Delta H^*_{\text{смеш}} = 0, \text{ смешение происходит при } p, T = \text{const} \quad (21)$$

В общем случае энтальпии и энтропии смешения могут иметь любой знак, однако, энергия Гиббса смешения должна быть отрицательна.

Парадокс Гиббса при смешении двух порций одинаковой, идеальной жидкости (1=2).

Регулярными называются растворы, у которых

$$\Delta S^*_{\text{смеш}} = - \left(\frac{\partial \Delta G^*_{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_{p,x} = -R \{ (\ln x_1) x_1 + (\ln (1-x_1)) (1-x_1) \} \quad (22)$$

т.е. энтропия смешения такая же, как и у идеальных растворов, а $\Delta H^*_{\text{смеш}}$ отлична от нуля.

Регулярный раствор

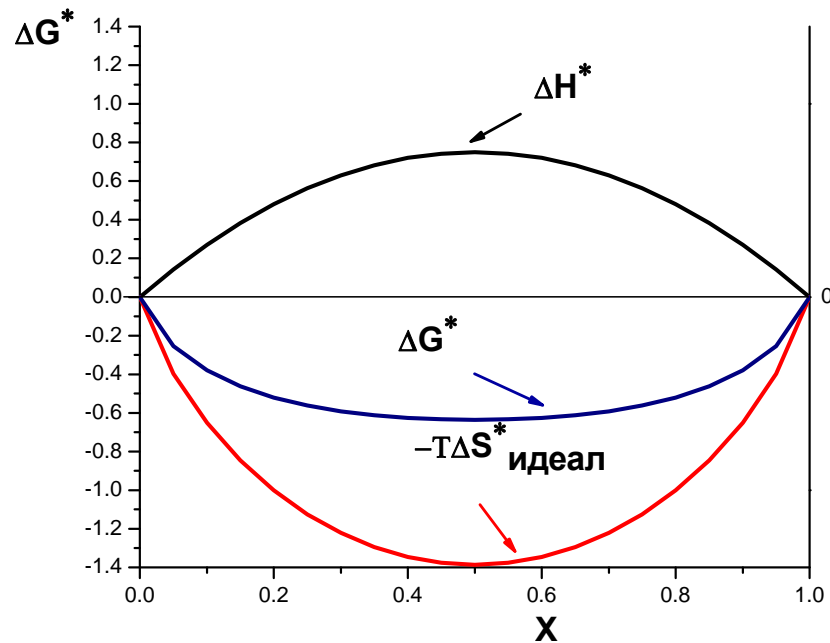


Рис.4. Функции смешения регулярного раствора.

Видно, что для регулярных растворов

$$\Delta H^*_{\text{смеш}} = RT \{(\ln \gamma_1)x_1 + (\ln \gamma_2)(1-x_1)\} \quad (23)$$

Можно ввести понятие избыточные функции смешения. Это разности между функциями смешения реальных и идеальных растворов:

$$\begin{aligned} \Delta G^*_{\text{изб}} &= \{ RT \ln \{a_1 / x_1\} * x_1 + \{RT (\ln a_2 / (1-x_1)) * (1-x_1)\} = \\ &= \{ RT \ln \gamma_1 \} * x_1 + \{RT \ln \gamma_2\} * (1-x_1) \end{aligned} \quad (24)$$

Для регулярного раствора $\Delta S^*_{\text{изб}} = 0$; $\Delta H^*_{\text{смеш}} = \Delta H^*_{\text{изб}}$

Регулярный раствор описывается моделью Хилденбранда, и помимо идеальной энтропии смешения, здесь вводится выражение для энтальпии смешения:

$$\Delta H^*_{\text{смеш}} = A ((1-x_1)*x_1) \quad (25)$$

или

$$RT (\ln \gamma_1) = A*(1-x_1)^2$$

$$RT (\ln \gamma_2) = A*x_1^2 \quad (26)$$

Константа A не зависит от состава и характеризует данный раствор.

У атермальных растворов энтальпия смешения равна нулю, а энтропия смешения отличается от идеальной и больше ее.

$$\Delta H^*_{\text{смеш}} = \Delta H^*_{\text{изб}} = 0; \quad \Delta S^*_{\text{изб}} > 0 \quad (27)$$

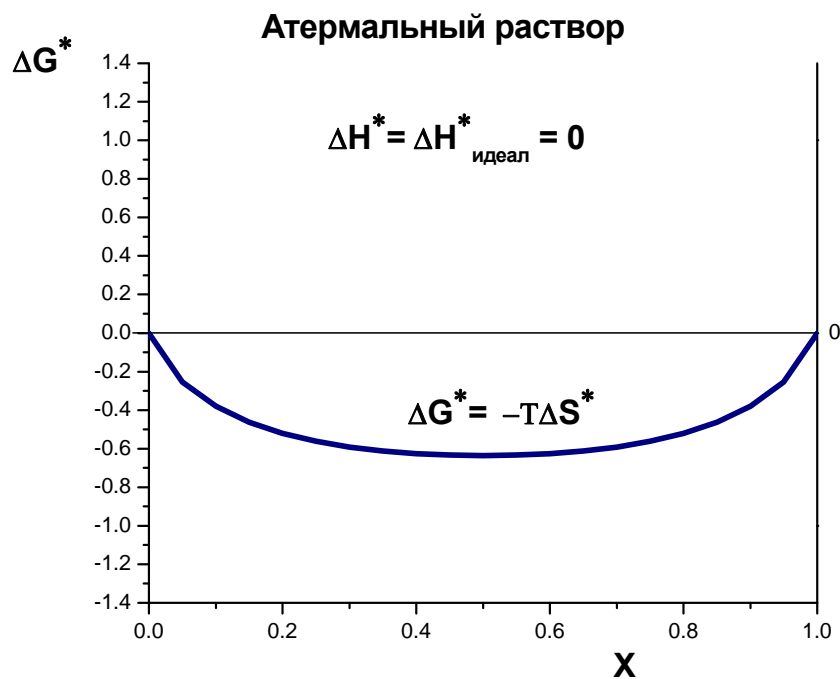


Рис. 5. Функции смешения атермального раствора.

Обсуждение моделей идеальных и атермальных растворов на молекулярном уровне.

Для произвольного неидеального раствора $\Delta G^*(p, T, x_1)_{\text{смеш}}$ должно быть меньше нуля. Остальные функции смешения могут иметь любой знак, и даже могут менять знак при изменении мольной доли (см. рисунок).

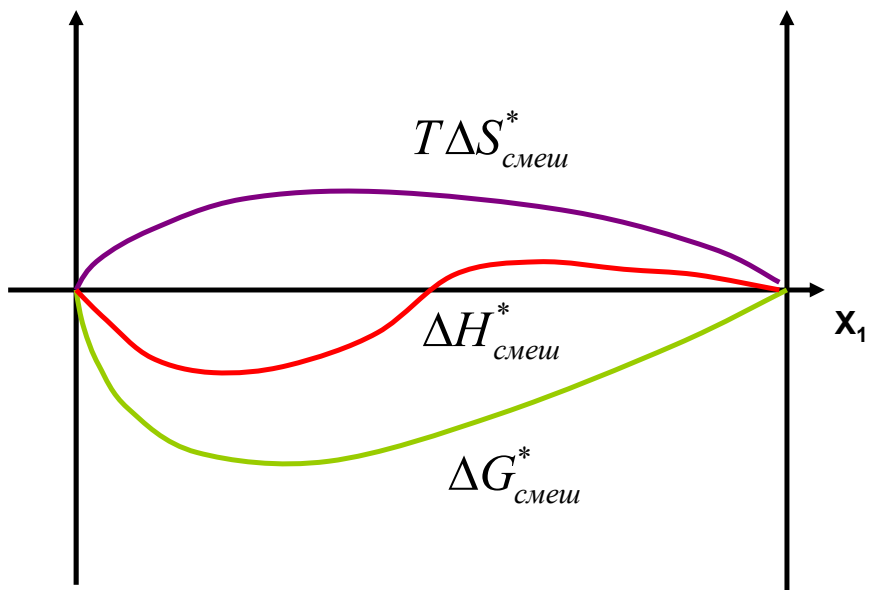


Рис.6. Функции смешения произвольного раствора. Энтальпия смешения меняет знак при изменении состава.

П. стр. 103-110, Э. стр. 275-281, Е. стр. 264-269.

Растворы в двухкомпонентных системах. Уравнение Гиббса – Дюгема.

Производная G^ по составу (мольной доле).*

Продифференцируем среднемольную энергию Гиббса по мольной доле

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial x_1}\right)_{p,T} = (\mu_1 - \mu_2) + x_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{p,T} \quad (1)$$

Сумма двух последних слагаемых равна нулю. Это следует из уравнения Гиббса-Дюгема:

$$x_1 d\mu_1 + (1 - x_1) d\mu_2 = 0, \quad p, T = const \quad (2)$$

В результате получаем

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \mu_1 - \mu_2; \quad \mu_2 = G^* - x_1 \left(\frac{\partial G^*}{\partial x_1}\right)_{p,T}; \quad \mu_1 = G^* + (1 - x_1) \left(\frac{\partial G^*}{\partial x_1}\right)_{p,T} \quad (3)$$

Рисунок 1 поясняет формулу (3). Проведём касательную к кривой G^* в точке x_1' . Простые геометрические рассуждения приводят к выводу, что отрезки, отсекаемые этой касательной на осях ординат слева и справа равны, соответственно, химическим потенциалам $\mu_2(x_1^\#)$ и $\mu_1(x_1^\#)$.

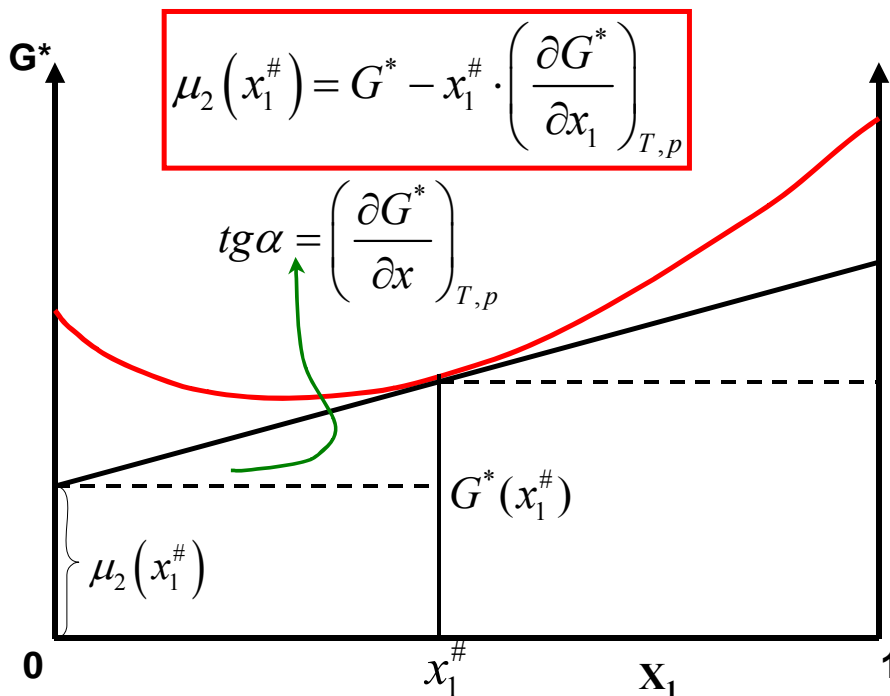


Рис.1. Связь среднемольной энергии Гиббса с химическим потенциалом второго компонента.

Уравнения Гиббса-Дюгема- Маргулеса.

Известно выражение для химического потенциала компонента в растворе

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a, \quad \frac{p}{p^0} = a$$

Подставив это выражение в (2) получаем

$$x_1 d \ln a_1 + (1 - x_1) d \ln a_2 = 0, \quad p, T = const \quad (4)$$

$$x_1 d \ln p_1 + (1 - x_1) d \ln p_2 = 0, \quad p, T = const \quad (5)$$

Серия уравнений (2), (4), (5) называется уравнениями Гиббса-Дюгема-Маргулеса.

С помощью этих уравнений можно рассчитывать изменение химического потенциала одного компонента, зная зависимость от мольной доли химического потенциала другого:

$$\begin{aligned}
\mu_1(x_1') - \mu_1(x_1'') &= \int_{\mu_2(x_1'')}^{\mu_2(x_1')} -\frac{(1-x_1)}{x_1} (d\mu_2)_{p,T} = \\
&= \ln \frac{a_1(x_1')}{a_1(x_1'')} = \int_{a_2(x_1'')}^{a_2(x_1')} -\frac{(1-x_1)}{x_1} (d \ln a_2)_{p,T} = \\
&= \ln \frac{p_1(x_1')}{p_1(x_1'')} = \int_{p_2(x_1'')}^{p_2(x_1')} -\frac{(1-x_1)}{x_1} (d \ln p_2)_{p,T}
\end{aligned}
\tag{6}$$

Представьте себе ситуацию, когда один компонент летуч, а другой – нет. Над различными составами жидкого раствора измеримо только одно парциальное давление, давление компонента 2. Получив экспериментально зависимость $\ln p_2 = f(x_1)$, можно рассчитать изменение химического потенциала компонента 1 при переходе от одного состава к другому.

Парциальные мольные величины.

Парциальной мольной величиной называется производная от экстенсивной величины по числу молей компонента при постоянных температуре, давлении и числе молей других компонентов. Парциальная мольная энергия Гиббса – это химический потенциал

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j \neq n_i} = \bar{G}_i = \mu_i;
\tag{7}$$

Химический потенциал – это изменение энергии Гиббса при добавлении к системе очень маленького количества компонента при постоянных температуре, давлении и количестве молей остальных компонентов. При этом вещества в системе так много, что добавка не меняет состав системы.

Введем парциальные значения других функций, например, парциальную энергию Гельмгольца, парциальный объем и т.д.

Любую экстенсивную величину можно представить, как функцию температуры, давления и числа молей. G, F, H - однородные функции S, V, n_i . Рассмотрим, например, энергию Гельмгольца, F . Для нее справедливы соотношения

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

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

$$aF = f(T(aS, aV, an_1, an_2 \dots an_i), p(aS, aV, an_1, an_2 \dots an_i), an_1, an_2 \dots an_i), \quad (8)$$

Увеличение S, V, n_i в a раз не приведет к изменению температуры и давления, поэтому:

$$daF = \left(\frac{\partial aF}{\partial T} \right)_{p, an_1, an_2 \dots an_i} dT + \left(\frac{\partial aF}{\partial p} \right)_{T, an_1, an_2 \dots an_i} dp + \sum_j \left(\frac{\partial aF}{\partial an_j} \right)_{p, T, an_1, an_2 \dots an_i} dan_j \quad (9);$$

Дифференцируя (9) по a как по переменной и принимая $a=1$, получим

$$F = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} n_i \quad \text{или} \quad \frac{F}{\sum_i n_i} = F^* = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} x_i = \sum_i \bar{F}_i x_i \quad (10);$$

F^* - среднемольная энергия Гельмгольца, \bar{F}_i - парциальная мольная энергия Гельмгольца компонента i .
Соотношение:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp - \sum_i n_i d\bar{F}_i = 0 \quad (11)$$

можно назвать *обобщенным уравнением Гиббса-Дюгема* для F .

При $p, T = \text{const}$ в двухкомпонентной системе получаем

$$n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 = 0 = x_1 d\bar{F}_1 + (1 - x_1) d\bar{F}_2 \quad (12)$$

Соотношения (11) и (12) могут быть записаны для любой из экстенсивных функций S, F, U, G, H, V . Для всех этих функций существуют парциальные мольные величины.

Например, для энергии Гиббса можно записать:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp - \sum_i n_i d\bar{G}_i = 0 \quad (11a)$$

Если мы вспомним, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V; \quad d\bar{G}_i = d\mu_i,$$

и подставим эти значения производных и дифференциалов в (11a), получится «обычное» уравнение Гиббса-Дюгема, которое мы вывели в лекции 5.

Для объемов в двухкомпонентной системе получаем:

$$V^* = x_1 \bar{V}_1 + (1 - x_1) \bar{V}_2 \quad (13)$$

$$x_1 d\bar{V}_1 + (1 - x_1) d\bar{V}_2 = 0, \quad \text{при } p, T = \text{const} \quad (14);$$

или

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1}\right)_{p,T} = 0 \quad (15)$$

Проводим операцию, подобную той, которую мы проводили с химическими потенциалами. Берем производную по составу от среднемольного объема в уравнении (13) и используем соотношение (15). В результате

$$\left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \bar{V}_1 - \bar{V}_2 \quad (16)$$

Решая совместно уравнения (13) и (16), получаем выражение для парциального объема первого компонента:

$$\bar{V}_1 = V^* + (1 - x_1) \left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1}\right)_{p,T} \quad (17)$$

Из этих соотношения понятно, как можно экспериментально определять парциальные

мольные объемы, поскольку V^* и производную $\left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1}\right)_{p,T}$ можно определить, измеряя плотности раствора.

Некоторые свойства парциальных мольных объемов.

- 1) Парциальные объемы могут быть отрицательными. Среднемольный объем всегда положителен (см. уравнение (13)).
- 2) Парциальные мольные объемы компонентов могут иметь максимумы и минимумы по составу. Если парциальный мольный объем одного компонента имеет экстремум, на том же составе должен наблюдаться экстремум парциального мольного объема другого компонента. (см. уравнение (15))
- 3) Можно рассчитать изменение мольного объема одного компонента, зная изменение мольного объема другого:

$$\Delta \bar{V}_1 = \bar{V}_1(x_1'') - \bar{V}_1(x_1') = - \int_{V_2(x_1')}^{V_2(x_1'')} \left(\frac{1 - x_1}{x_1}\right) \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1}\right)_{p,T} \quad (18)$$

На рисунке 2 приводится зависимость парциальных объемов от состава в системе этиловый спирт – вода. По оси x отложена мольная доля этанола.

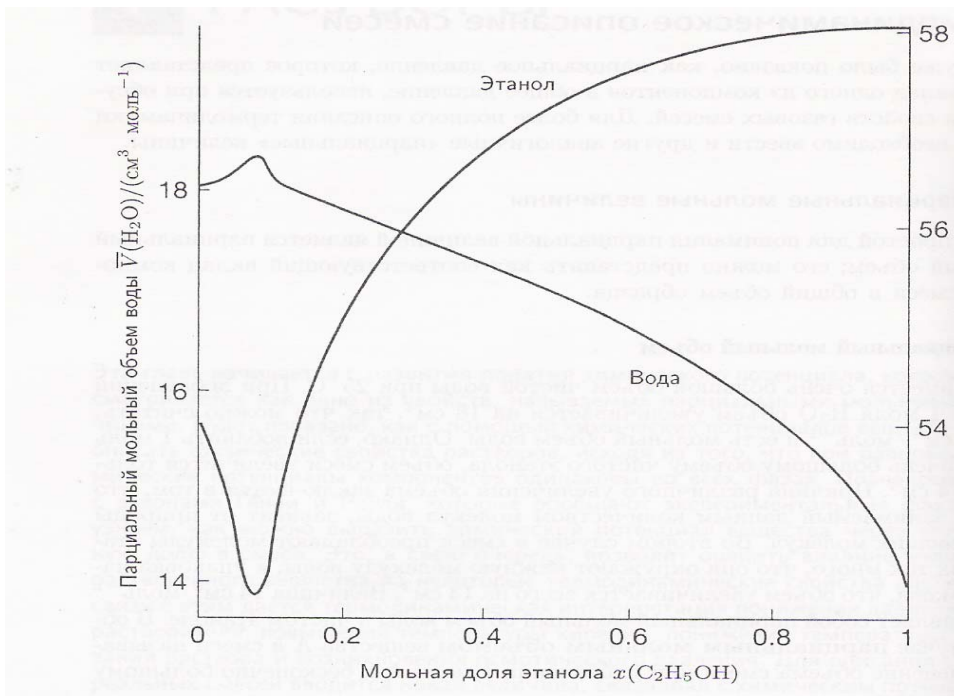


Рис. 2. Зависимость парциальных мольных объемов компонентов в системе $C_2H_5OH - H_2O$ от состава раствора.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах.

С точки зрения правила фаз, в двухкомпонентной системе могут находиться в равновесии от одной до четырех фаз:

$$f = c + 2 - ph, \quad f = 3 (ph = 1), 2 (ph = 2), 1 (ph = 3), 0 (ph = 4)$$

Если зафиксировать температуру или давление, то

$$f = c + 1 - ph, \quad f = 2 (ph = 1), 1 (ph = 2), 0 (ph = 3)$$

Рассмотрим фазовые равновесия с одной степенью свободы, в условиях, когда на изменения температуры или давления наложены ограничения. В равновесии в этом случае находятся две фазы $f = 1, ph = 2$.

Для решения подобных задач следует записать условия фазового равновесия:

$$\begin{aligned} T^{(2)} &= T^{(1)}; \quad p^{(2)} = p^{(1)}; \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} \\ dT^{(2)} &= dT^{(1)}; \quad dp^{(2)} = dp^{(1)}; \quad d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)}; \quad d\mu_2^{(1)} = d\mu_2^{(2)} \end{aligned} \quad (19)$$

и, если нужно, уравнение Гиббса –Дюгема для обеих фаз:

$$\begin{aligned} S^{*(1)} dT^{(1)} - V^{*(1)} dp^{(1)} + x_1^{(1)} d\mu_1^{(1)} + (1 - x_1^{(1)}) d\mu_2^{(1)} &= 0 \\ S^{*(2)} dT^{(2)} - V^{*(2)} dp^{(2)} + x_1^{(2)} d\mu_1^{(2)} + (1 - x_1^{(2)}) d\mu_2^{(2)} &= 0 \end{aligned} \quad (20)$$

Примеры.

Зависимость растворимости твердого вещества 1 от температуры при постоянном давлении.

Речь идет о производной $\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial T} \right)_p$

Фаза (2) – раствор 1 в растворителе 2, фаза (1) – «чистый», твердый компонент 1.

Записываем условие фазового равновесия. Предположим, что раствор 1 в 2 – идеальный, он подчиняется закону Рауля по первому компоненту:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{0,(2)} + RT \ln x_1^{(2)} \\ - \left\{ \frac{\mu_1^{0,(2)} - \mu_1^{(1)}}{T} \right\} = R \ln x_1^{(2)} \end{aligned} \quad (21)$$

Возьмем полный дифференциал от обеих частей (21). Левая часть зависит только от температуры, правая – только от $x_1^{(2)}$. Заметим, что $\mu_1^{0,(2)} - \mu_1^{(1)}$ равна изменению энергии Гиббса при плавлении первого компонента, $\Delta G_{\text{плав}}$. Применим к левой части уравнение Гиббса-Гельмгольца. Получаем:

$$\left(\frac{\partial - \frac{\Delta G_{\text{плав}}}{T}}{\partial T} \right)_p dT = \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{T^2} dT = R d \ln x_1^{(2)} \quad (22)$$

Продифференцируем уравнение (22) по температуре. Получаем уравнение Шредера:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1^{(2)}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{RT^2} \quad (23)$$

Зависимость растворимости газа I от температуры. Газ находится под постоянным внешним давлением $p=1$ бар.

Задача аналогична предыдущей. Теперь фаза 1 - газовая фаза. Вместо уравнений (21) записываем

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{0,(1)} + RT \ln \left(\frac{p_1 = 1 \text{ бар}}{p^0 = 1 \text{ бар}} \right) = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{0,(2)} + RT \ln x_1^{(2)}$$

$$-\left\{ \frac{\mu_1^{0,(2)} - \mu_1^{0,(1)}}{T} \right\} = R \ln x_1^{(2)} \quad (24)$$

Уравнение (22) и (23) принимают вид

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta G_{\text{испар}}}{T}}{\partial T} \right)_p dT = -\frac{\Delta H_{\text{испар}}}{T^2} dT = R d \ln x_1^{(2)}$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln x_1^{(2)}}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H_{\text{испар}}}{RT^2} \quad (25)$$

Производная в левой части позволяет определить зависимость температуры нормального кипения раствора от его состава (обратная величина!).

Зависимость растворимости твердого вещества I от давления при постоянной температуре.

В уравнении (21) нужно взять полный дифференциал от обеих частей. Однако, теперь постоянна температура и меняется давление:

$$\left(\frac{\partial -\frac{\Delta G_{\text{плавл}}}{T}}{\partial p} \right)_T dp = \frac{-\Delta V_{\text{плавл}}}{T} dp = R d \ln x_1^{(2)} \quad (26)$$

Получаем уравнение Ван-Лаара:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1^{(2)}}{\partial p} \right)_T = \frac{-\Delta V_{\text{плавл}}}{RT} \quad (27)$$

Экстракция. Закон распределения.

Рассмотрим систему, состоящую из двух жидких фаз. Водная фаза (1) и органическая фаза (бензол) (2) практически не смешиваются. Компонент А может переходить из фазы в фазу:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)}; \quad p^{(1)} = p^{(2)}; \quad \mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)} \\ \mu_{H_2O}^{(1)} &< \mu_{H_2O}^{(2)}; \quad \mu_{C_6H_6}^{(1)} > \mu_{C_6H_6}^{(2)} \end{aligned} \quad (28)$$

Вода во второй фазе и бензол в первой - являются *возможными* компонентами.

Получим выражения для константы распределения вещества А между несмешивающимися жидкими фазами (1) и (2). Попробуем использовать по очереди два разных выбора стандартных химических потенциалов для А, $\mu_A^{(0)}$ и $\mu_A^{\otimes,1}; \mu_A^{\otimes,2}$.

Выберем в качестве стандартного химического потенциала $\mu_A^{(0)}$ в обоих растворителях.

Тогда

$$\begin{aligned} \mu_A^{0,(1)} &= \mu_A^{0,(2)} = \mu_A^0 \\ \mu_A^{(1)} &= \mu_A^0 + RT \ln a_A^{(1)} = \mu_A^{(2)} = \mu_A^0 + RT \ln a_A^{(2)}; \\ a_A^{0,(1)} &= a_A^{0,(2)}; \quad \frac{x_A^{(2)}}{x_A^{(1)}} = \frac{\gamma_A^{0,(1)}}{\gamma_A^{0,(2)}} = K_x \end{aligned} \quad (29)$$

Величина K_x в этом случае не является константой. Она зависит от общего количества вещества А, растворенного в системе. Если оба раствора – идеальные (подчиняются закону Рауля), то коэффициенты активности равны единице, и $K_x = 1$. Вещество равномерно распределяется по фазам. Преимущественной экстракции не происходит!

Если в обеих фазах образовался разбавленный раствор, подчиняющийся закону Генри, то выберем в качестве стандартных потенциалов $\mu_A^{\otimes,1}; \mu_A^{\otimes,2}$. В фазах (1) и (2) это будут разные величины! Тогда

$$\begin{aligned} \mu_A^{\otimes,(1)} &\neq \mu_A^{\otimes,(2)} \\ \mu_A^{(1)} &= \mu_A^{\otimes,(1)} + RT \ln x_A^{(1)} = \mu_A^{(2)} = \mu_A^{\otimes,(2)} + RT \ln x_A^{(2)}; \\ \mu_A^{\otimes,(2)} - \mu_A^{\otimes,(1)} &= -RT \ln \frac{x_A^{(2)}}{x_A^{(1)}} = -RT \ln K^{\otimes}; \end{aligned} \quad (30)$$

Получена термодинамическая константа K^{\otimes} , которая не зависит от количества растворенного вещества.

$$K^{\otimes} = \frac{x_A^{(2)}}{x_A^{(1)}}; \quad (31)$$

Для K^{\otimes} можно получить такое соотношение

$$\begin{aligned} \mu_A^{\otimes,(2)} - \mu_A^{\otimes,(1)} &= \mu_A^0 + RT \ln \frac{k_A^{(2)}}{p_A(x_A=1)} - \mu_A^0 - RT \ln \frac{k_A^{(1)}}{p_A(x_A=1)} = RT \ln \left(\frac{k_A^{(2)}}{k_A^{(1)}} \right) \\ \frac{k_A^{(1)}}{k_A^{(2)}} &= K^{\otimes} \end{aligned} \quad (32)$$

Именно величину K^{\otimes} чаще всего называют константой распределения.

Константа распределения связана с константами Генри для **A** в обоих растворителях

(см. уравнение 32). За пределами области Генри нельзя пользоваться K^{\otimes} для определения отношения мольных долей!

Лекция 11.

Разница температур плавления (затвердевания) раствора и чистой жидкости (криоскопический эффект).

Нужно проинтегрировать уравнение, полученное на предыдущей лекции

$$\left(\frac{\partial \ln x_1^{(2)}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{RT^2}$$
$$\int_{x_1^{(2)}}^{x_1^{(2)}=1} d \ln x_1^{(2)} = \int_{T_{\text{плав}}}^{T_{\text{плав}}^0} \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{RT^2} dT \quad (1)$$

Левую часть интегрируем от $x_1^{(2)}$ до $x_1^{(2)} = 1$; правую - от температуры плавления раствора состава $x_1^{(2)}$ до температуры плавления чистой жидкости T^0 . Получаем:

$$-\ln x_1^{(2)} = -\ln(1 - x_2^{(2)}) \approx x_2^{(2)} =$$
$$-\frac{\Delta H_{\text{плав}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{плав}}^0} - \frac{1}{T_{\text{плав}}} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{плав}}}{R} \left(\frac{T_{\text{плав}} - T_{\text{плав}}^0}{T_{\text{плав}}^0 T_{\text{плав}}} \right)$$

или

$$\Delta T = T_{\text{плав}}^0 - T_{\text{плав}} = \frac{(T_{\text{плав}}^0)^2 R x_2^{(2)}}{\Delta H_{\text{плав}}} \quad (2)$$

При увеличении концентрации растворенного вещества температура плавления понижается (см. рис.1).

Разница температур кипения раствора и чистой жидкости (эбулиоскопический эффект).

Повышение температуры кипения раствора определяется формулой

$$\Delta T = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0 = \frac{(T_{\text{кип}}^0)^2 R x_2^{(2)}}{\Delta H_{\text{кип}}} \quad (3)$$

При увеличении концентрации растворенного вещества температура испарения (кипения) повышается.

При выводе уравнений (2), (3) предполагалось:

- а) Для компонента 1 в растворе выполняется закон Рауля;
 б) Энтальпия плавления (испарения) не зависит от температуры.

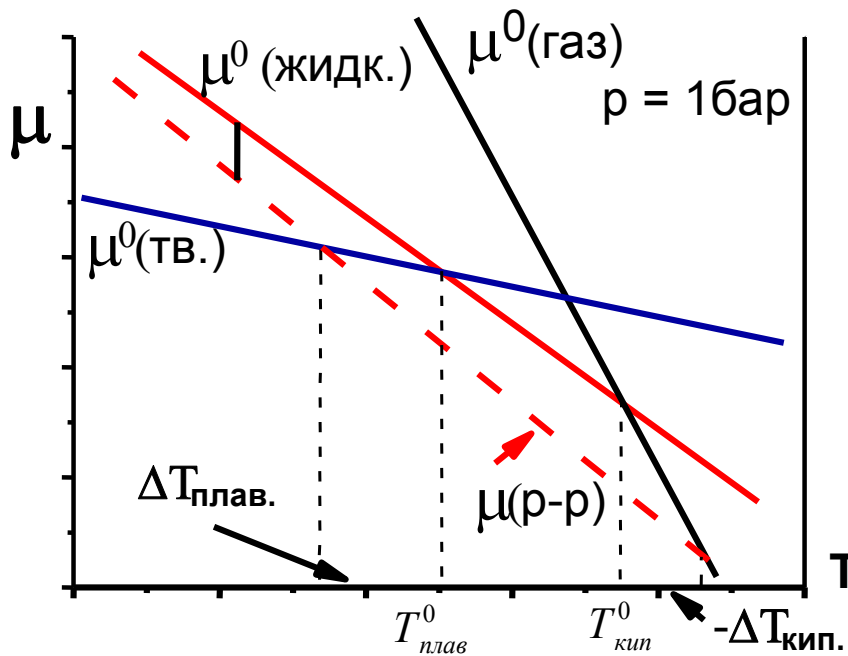


Рис.1. Зависимость химического потенциала компонента 1 от температуры в твердой, газовой, жидкой фазах и жидком растворе. Давление постоянно и равно 1 бару. Объяснение криоскопического и эбулиоскопического эффектов. Видно, что примесь понижает температуру плавления и повышает температуру кипения компонента 1.

Обратите внимание, что в уравнения (2) и (3) входит только молярная доля (концентрация) растворенного вещества. Одна и та же концентрация любого растворенного вещества вызовет одинаковый сдвиг ΔT температур плавления и кипения растворителя. Свойства идеальных растворов *коллигативны*, т.е. зависят только от концентрации, и не зависят от химических и физических свойств конкретного растворенного вещества.

Осмотическое равновесие.

Мембранные равновесия - весьма распространенное явление в природе. Наиболее известный пример - осмотическое равновесие в двухкомпонентной системе (см. лекцию 7).

Система состоит из двух фаз. Одна из них - чистый растворитель А. Другая - жидкий раствор В в А. На рис.2 растворителем является вода. В формулах (4)-(7) можем считать $A=H_2O$. Фазы разделены мембраной, которая препятствует движению компонента В и позволяет поддерживать фазы под разными давлениями. Условия мембранного равновесия имеют вид:

$$\begin{aligned}
 T^{(2)} &= T^{(1)} \\
 \mu_A^{(2)} &= \mu_A^{(1)}
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Компонент **A** имеет одинаковый химический потенциал в фазах ⁽¹⁾ (чистая жидкость) и ⁽²⁾ (раствор). Температура фаз одинакова, однако, давления, оказываемые на фазы, не совпадают. Химический потенциал компонента **B** в фазах ⁽¹⁾ и ⁽²⁾ не одинаков. Перепишем уравнение (4) для химического потенциала, считая, что для **A** в фазе ⁽²⁾ выполняется закон Рауля, (т.е. $x_A \rightarrow 1$, $x_B \rightarrow 0$):

$$\mu_A^{(1)} = \mu_A^0(T, p^{(1)}) = \mu_A^{(2)} = \mu_A^0(T, p^{(2)}) + RT \ln x_A^{(2)} \quad (5)$$

Давления над фазами ⁽¹⁾ и ⁽²⁾ не совпадают, поэтому условие (5) может быть выполнено, если

$$\mu_A^0(T, p^{(1)}) = \mu_A^0(T, p^{(1)}) + \int_{p^{(1)}}^{p^{(2)}} \frac{\partial \mu_A^0(T, p)}{\partial p} dp + RT \ln x_A^{(2)} \quad (6)$$

Можно записать:

$$\int_{p^{(1)}}^{p^{(2)}} \frac{\partial \mu_A^0(T, p)}{\partial p} dp = \int_{p^{(1)}}^{p^{(2)}} V_A^0 dp \approx V_A^0 * (p^{(2)} - p^{(1)}) = V_A^0 * \pi \quad (7)$$

Величину π называют осмотическим давлением. Глядя на уравнение (7), видим, что π положительно, т.е. давление на раствор должно быть больше, что бы сдержать перетекание чистого растворителя сквозь мембрану.

Объединяя (6) и (7), получаем:

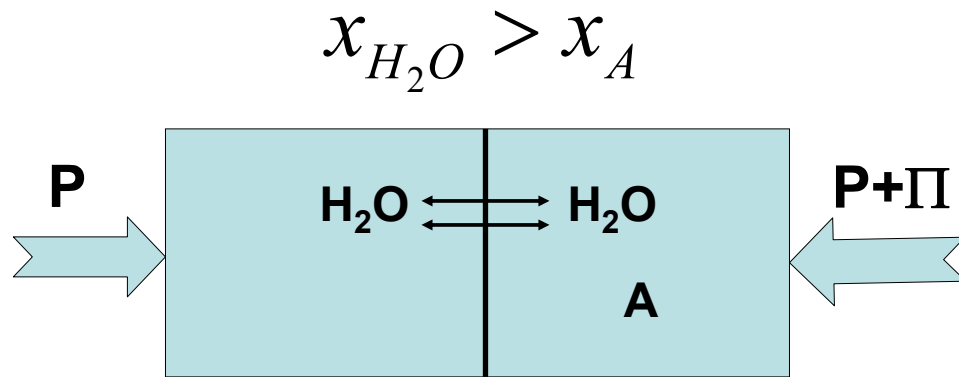
$$\pi V_A^0 = -RT \ln x_A^{(2)} = -RT \ln(1 - x_B^{(2)}) \approx RT x_B^{(2)}$$

Приблизительное равенство справа выполняется, поскольку x_B мало.

Закон Вант-Гоффа для осмотического давления имеет вид:

$$\pi = \frac{RT x_B^{(2)}}{V_A^0} \quad (8)$$

Рис. 3 поясняет причину возникновения осмотического давления при мембранном равновесии. Если давление на раствор и чистый растворитель будет одинаковым, химический потенциал чистого **A** всегда будет выше химического потенциала **A** в растворе. Чистый растворитель в этом случае должен самопроизвольно двигаться сквозь мембрану в раствор. Такой процесс понижает энергию Гиббса системы. Химические потенциалы **A** в двух фазах могут выровняться, только если давление на раствор будет выше, чем давление на чистый растворитель.



$$\mu_{H_2O}^0(T, p) = \mu_{H_2O}^0(T, p + \Pi) + RT \ln x_{H_2O}$$

Рис. 2 Осмотическое (мембранное) равновесие. Фаза раствора (справа) находится под более высоким давлением.

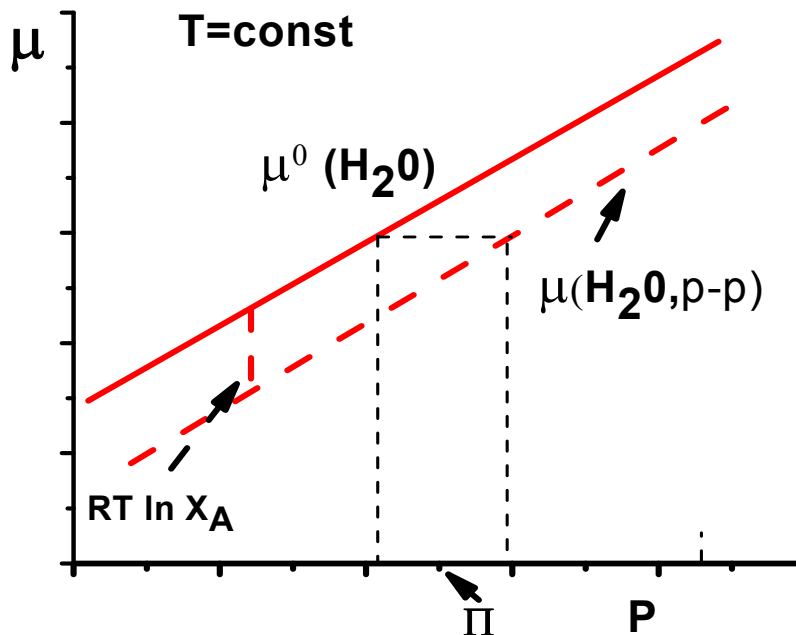


Рис.3. Зависимость химического потенциала растворителя от давления. Химические потенциалы растворителя в чистой жидкости и растворе могут выровняться только, если фаза раствора находится под более высоким давлением !

Осмотический коэффициент Φ характеризует отклонения от закона Вант-Гоффа в неидеальных растворах. Осмотический коэффициент определяется с помощью уравнений (5) и (8)

$$\Phi = \frac{\mu_1^0(p^{(1)}, T) - \mu_1^0(p^{(2)}, T)}{RT \ln x_A^{(2)}} \approx \frac{\pi_{наб} V}{RT x_B^{(2)}} = \frac{\pi_{наб}}{\pi_{B-Г}} \quad (9)$$

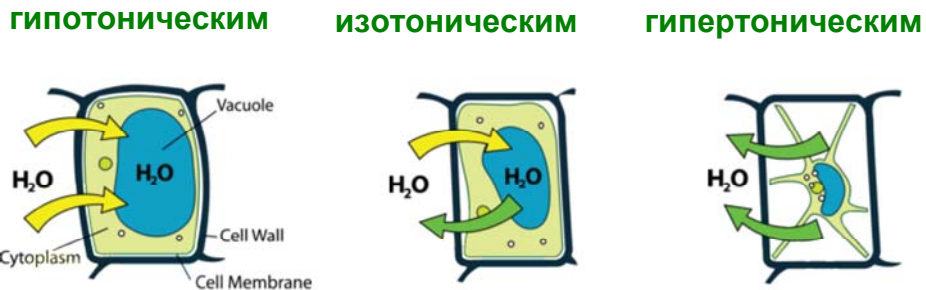
где $\pi_{наб}$, $\pi_{B-Г}$ - осмотические давления, соответственно, наблюдаемое и рассчитанное по уравнению (8).

Осмотический коэффициент равен единице для идеальных растворов. Для неидеальных растворов наблюдаемое осмотическое давление отличается от давления, рассчитанного по уравнению (8) и, следовательно, $\Phi \neq 1$. В простейшем случае отклонения от закона Вант-Гоффа связаны с диссоциацией/ассоциацией компонента В в растворе. Пусть компонент В – поваренная соль NaCl, которая в воде (компонент А) полностью диссоциирует на ионы (из одной молекулы образуется два иона). Для компонента А, по-прежнему, выполняется закон Рауля, однако, мольную долю второго компонента нужно увеличить вдвое. Согласно уравнению (8) осмотическое давление будет в два раза выше, а осмотический коэффициент формально равен двум. Наоборот, ассоциация второго компонента (при сохранении идеальности) приводит к понижению осмотического давления. Измерения осмотического давления – это метод исследования равновесий ассоциации/диссоциации в растворах.

Два раствора в одном том же растворителе называются *изотоническими*, если между ними устанавливается мембранное равновесие при $\pi = 0$. Изотонические растворы вызывают появление одинакового осмотического давления при мембранном равновесии с чистым растворителем.

Осмотические равновесия с участием водных растворов наблюдаются в живых организмах. Физиологический раствор – это внешний раствор, находящийся в естественном осмотическом равновесии с внутриклеточной жидкостью. Физиологический раствор изотоничен внутриклеточной жидкости. Простейший физиологический раствор содержит 9 г NaCl на литр воды, что соответствует при мембранном равновесии с чистой водой осмотическому давлению 8 бар. При достижении мембранного равновесия с внутриклеточной жидкостью физиологический раствор не вызывает появления избыточного (положительного или отрицательного) внутриклеточного давления. Осмотическое давление внутри клетки создается за счет упругого растяжения стенок мембраны. При контакте с гипотоническим раствором (меньшая концентрация соли) для установления осмотического равновесия клетка всасывает жидкость и раздувается. Наоборот, контакт клетки с гипертоническим раствором вызывает диффузию воды наружу, и сжатие клетки (см. рисунок 4)

Клетка окружена:



растворами.

Рис. 4. Для установления мембранного равновесия с гипотоническим раствором клетка пропускает воду внутрь, а с гипертоническим – выбрасывает наружу.

Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе. Равновесие жидкость – пар с участием двухкомпонентного идеального раствора.

Е. стр. 269-275; П. стр. 111-115, Э. стр. 337-342.

Равновесие идеальный жидкий раствор - пар описывается законом Рауля:

$$p_A(x_A) = p_A^0(x_A = 1) \times x_A; \quad p_B(x_A) = p_B^0(x_A = 0) \times (1 - x_A) \quad (10)$$

Для первого (А) и второго (В) компонентов выполняется закон Рауля при всех концентрациях x_A .

Для суммарного давления получаем:

$$p_A(x_A) + p_B(x_A) = P(x_A) = p_A^0(x_A = 1) \times x_A + p_B^0(x_A = 0) \times (1 - x_A) \quad (11)$$

Положительные и отрицательные отклонения от идеальности.

Если система не подчиняется закону Рауля, говорят об отклонениях от идеальности. Можно записать, например, для второго компонента:

$$\frac{p_A(x_A)}{p_A^0(x_A=1)} = a_A(x_A); \quad \gamma(x_A) = \frac{a_A(x_A)}{x_A} = \frac{p_A(x_A)}{p_A^0(x_A=1) \times x_A} \quad (12)$$

При $\gamma > 1$ отклонения называются положительными, при $\gamma < 1$ – отрицательными
Диаграммы состояния двухкомпонентной системе.

Э. стр. 361-363; П. стр. 126-129; Е. стр. 296-303.

В таких системах уравнение состояния включает четыре переменных:

$$G = f(T, p, n_1, n_2)$$

В закрытой системе при постоянном числе молей остается три переменных:

$$G = f(T, p, x_1)$$

x_1 - состав системы.

Спроецируем эту диаграмму в трехмерное пространство и получим объемную диаграмму Т-Р-Х. На такую проекцию попадут только фазы и фазовые равновесия, дающие минимально возможные значения энергии Гиббса при заданных Т, р, х.

Обычные фазовые диаграммы двухкомпонентных систем – это сечения диаграмм Т-р-х при постоянном давлении (плоские диаграммы Т-х, $p = \text{const}$) и температуре (плоские диаграммы р-х, $T = \text{const}$).

На диаграмме р-Т в однокомпонентной системе равновесие двух фаз изображалось одной линией. Температуры и давления равновесных фаз должны быть равны.

Однако, на диаграммах Т-Х и р-Х в двухкомпонентной системе равновесие двух фаз изображается двумя линиями, поскольку составы равновесных фаз не одинаковы.

Появляются две линии, составы двух равновесных фаз!

Диаграммы р-Х

Принято по оси Х откладывать два состава, состав жидкости $X_1^{(ж)}$ и состав пара $X_1^{(п)}$. На графике появляются зависимости общего давления от состава жидкости и от состава пара.

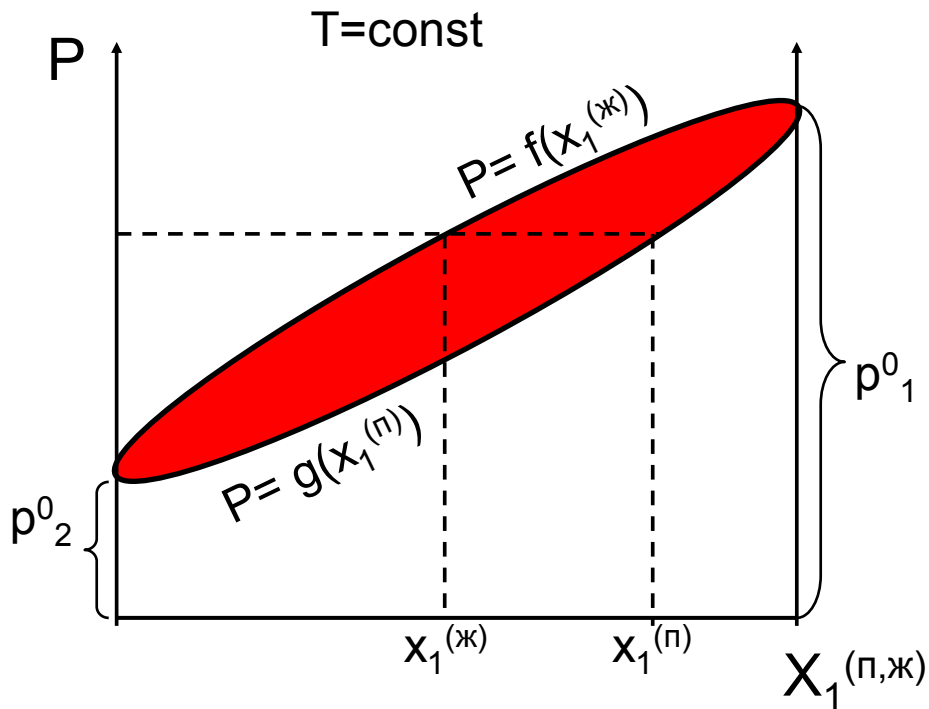


Рис. 5. Диаграмма P - x ($T = \text{const}$) для двухкомпонентной системы. Составы $X_1^{(ж)}$ и $X_1^{(п)}$, соответствующие одному давлению, это составы жидкого раствора и насыщенного пара, находящиеся в равновесии

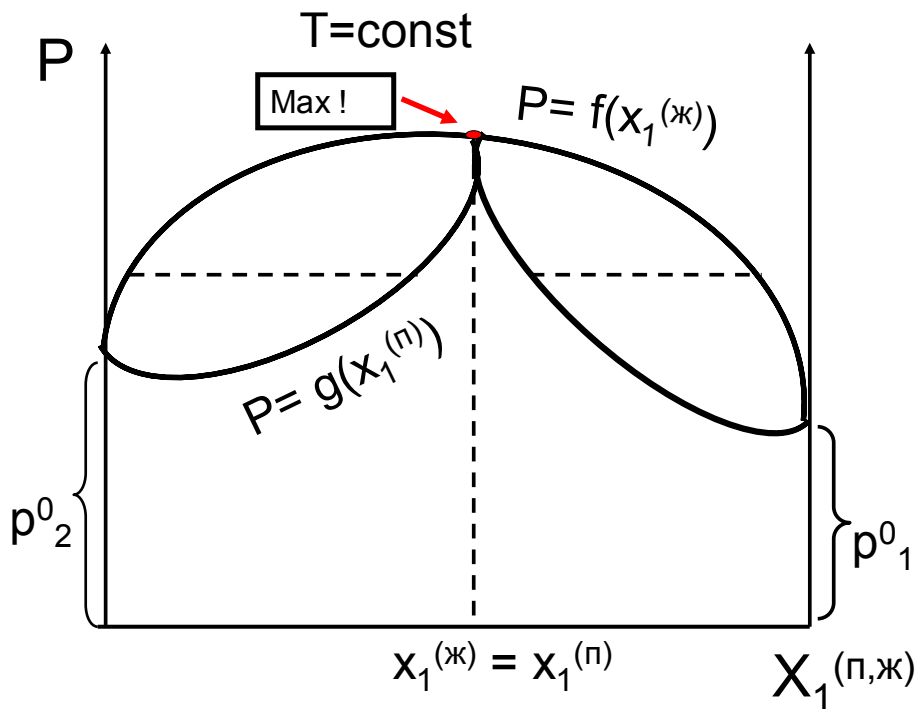


Рис. 6. Диаграмма P - x ($T = \text{const}$) для двухкомпонентной системы. В точке максимума (экстремума) общего давления возникает азеотроп.

Рассмотрим двухфазное (пар-жидкость) равновесие в двухкомпонентной системе. Для обеих фаз (пар и жидкость) запишем уравнения Гиббса-Дюгема:

$$-S^{(n)}dT + V^{(n)}dP - x_1^{(n)}d\mu_1 - (1-x_1^{(n)})d\mu_2 = 0 \quad (13)$$

$$-S^{(ж)}dT + V^{(ж)}dP - x_1^{(ж)}d\mu_1 - (1-x_1^{(ж)})d\mu_2 = 0 \quad (14)$$

При записи (13) и (14) учтены условия фазового равновесия.

Пусть $dT = 0$. Исключим из (13,14) $d\mu_2$:

Уравнение (14) разделим на $(1-x_1^{(ж)})$ и умножим $(1-x_1^{(n)})$ и, затем, вычтем (14) из (13):

$$\left\{ V^{(n)} - \frac{V^{(ж)}(1-x_1^n)}{(1-x_1^{ж})} \right\} dp - \left\{ x_1^n - \frac{x_1^{(ж)}(1-x_1^{(n)})}{(1-x_1^{(ж)})} \right\} d\mu_1 = 0 \quad (15)$$

Приведем к общему знаменателю скобку перед дифференциалом химического потенциала:

$$\left\{ \frac{x_1^{(n)} - x_1^{(n)}x_1^{(ж)} - x_1^{(ж)} + x_1^{(ж)}x_1^{(n)}}{(1-x_1^{(ж)})} \right\} = \frac{x_1^{(n)} - x_1^{(ж)}}{1-x_1^{(ж)}}$$

В результате

$$\left\{ V^{(n)} - \frac{V^{(ж)}(1-x_1^n)}{(1-x_1^{ж})} \right\} dp - \left\{ \frac{x_1^n - x_1^{(ж)}}{(1-x_1^{(ж)})} \right\} d\mu_1 = 0 \quad (16)$$

$dp=0$ (точка максимума или минимума общего давления) возможна тогда и только тогда, когда скобка перед дифференциалом химического потенциала равна нулю, следовательно

$$x_1^{(n)} = x_1^{(ж)}$$

Экстремум общего давления всегда совпадает с азеотропом. (Второй закон Коновалова) (см. рис.6).

Первый закон Коновалова: пар всегда обогащен более летучим компонентом:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_1^{(ж)}} \right)_T > 0, \text{ если } x_1^{(п)} > x_1^{(ж)} \quad (17)$$

Продифференцируем уравнение (16) по $x_1^{(ж)}$:

$$\left\{ V^{(п)} - \frac{V^{(ж)}(1 - x_1^{(п)})}{(1 - x_1^{(ж)})} \right\} \left(\frac{\partial p}{\partial x_1^{(ж)}} \right)_T = \left\{ \frac{x_1^{(п)} - x_1^{(ж)}}{(1 - x_1^{(ж)})} \right\} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1^{(ж)}} \right)_T$$

Можно считать, что $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1^{(ж)}} \right)_T > 0$ и $\left\{ V^{(п)*} - \frac{V^{(ж)*}(1 - x_1^{(п)})}{(1 - x_1^{(ж)})} \right\} > 0$,

В этом случае выполняется соотношение (17).

Диаграммы Т-Х

Посмотрим на простейшую диаграмму (простая эвтектика, (рис.7) с точки зрения правила фаз:

$$c = \kappa + 2 - \phi \quad (f = c + 2 - p)$$

Одна степень свободы - двухфазное равновесие, линия. Трехфазное равновесие - точка и, наконец, одна фаза - это две степени свободы. В любой точке фазовой диаграммы в равновесии присутствуют фазы (или фаза) которые обеспечивают минимум энергии Гиббса в системе.

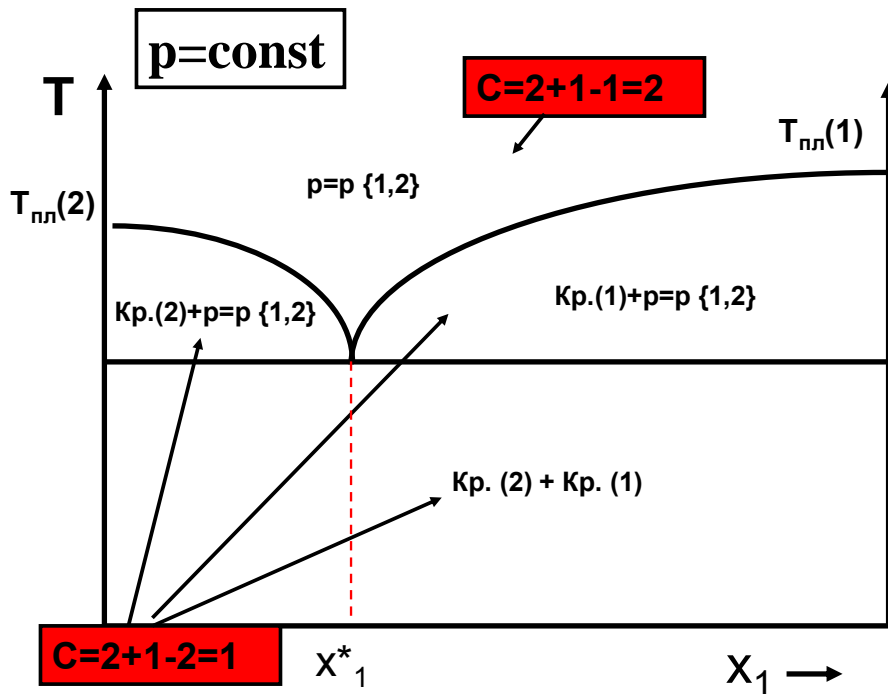


Рис. 7. Диаграмма T-x двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

В эвтектической точке - три фазы в равновесии, две твердых – $\text{Кр.}(1)$ и $\text{Кр.}(2)$ и раствор состава X_1^* . Число степеней свободы при постоянном давлении равно нулю.

Некоторую трудность вызывает определение числа степеней свободы в двухфазных областях. Рассмотрим, например, область низких температур. Тут присутствуют две фазы $\text{Кр.}(1)$ и $\text{Кр.}(2)$. Единственной степенью свободы является температура.

Подробное рассмотрение диаграммы с конгруентно плавящимся соединением (рис. 8), , инконгруентно плавящимся соединением (рис. 9).

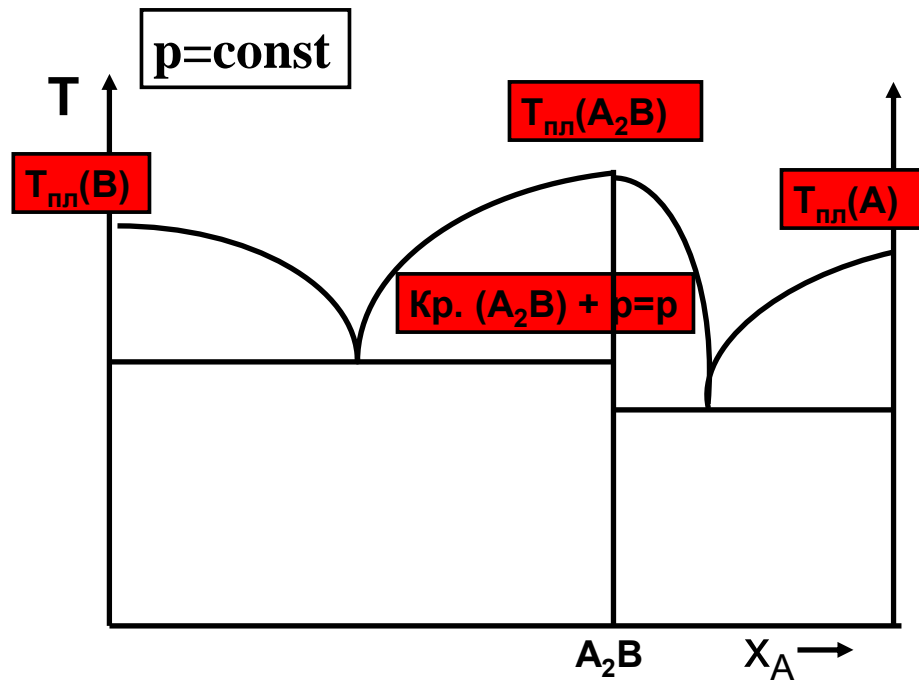


Рис. 8. Диаграммы T-X с конгруэнтно плавящимся соединением A_2B .

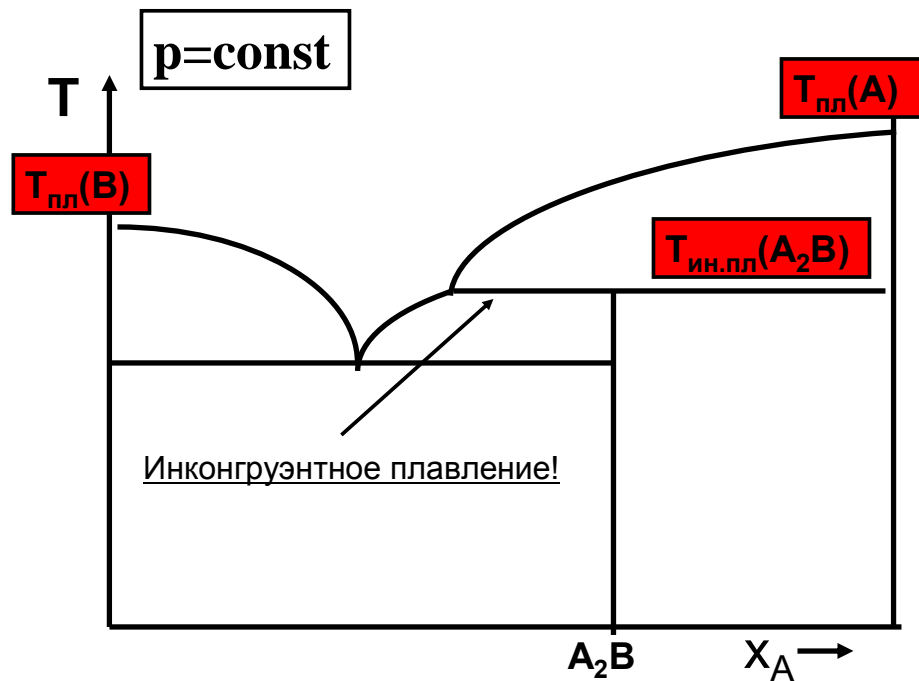


Рис. 9. Диаграммы T-X с инконгруэнтно плавящимся соединением A_2B .

Лекция 12.

T-x диаграммы в двухкомпонентных системах и Второй закон.

В двухкомпонентной системе при постоянном общем числе молей ($n = n_1 + n_2 = const$) состояние системы можно определить тремя переменными (p, T, x_A). В каждой точке на диаграмме состояния будет существовать фаза или фазовое равновесие, соответствующее минимальной возможной энергии Гиббса системы.

Расплаивание.

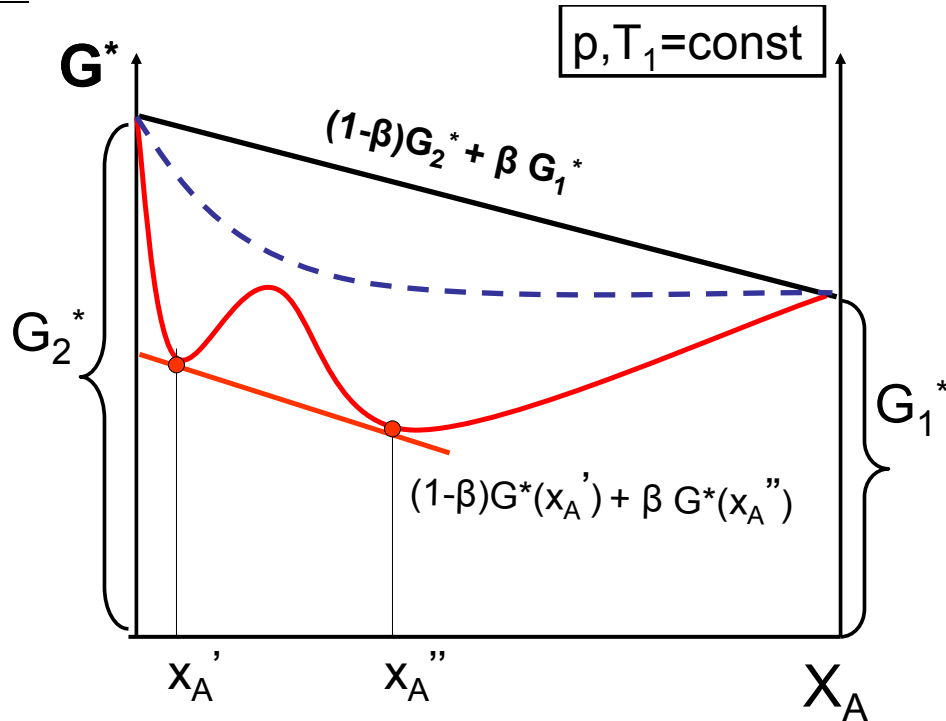


Рис. 1. Зависимости $G^* - x_A$ ($p, T = const$) для гетерогенной смеси чистых компонентов (сплошная черная линия), истинного раствора компонентов (синяя пунктирная линия). Красная линия представляет зависимость для раствора, в котором между составами $x_A'; x_A''$ равновесной фазой является гетерогенная смесь двух растворов x_A' и x_A'' .

Рассмотрим диаграмму $G^* - x_A$ ($p, T = const$) (рис.1). Верхняя черная прямая линия представляет собой энергию Гиббса гетерогенной смеси чистых компонентов:

$$(1 - \beta)G_2^* + \beta G_1^*; \quad 0 \leq \beta \leq 1, \quad \beta = x_A \quad (1)$$

Среднемольная энергия Гиббса G^* для истинного раствора (синяя пунктирная линия) должна лежать ниже этой линии на любом составе. Иначе раствор не может самопроизвольно образовываться из смеси чистых компонентов. Это означает, что

$$G^*(x_A) \leq (1-\beta)G_2^* + \beta G_1^*; \quad \text{для любого } \beta = x_A \quad (2)$$

График зависимости $G^* - x_A(p, T = \text{const})$, обозначенный красной линией на рис.1, при любом составе лежит ниже, чем $G^*(x_A)$ для гетерогенной смеси чистых компонентов. Проведем, однако, снизу общую касательную (касательную в двух точках!) к этому графику. Такая касательная (красная прямая линия на рис.1) представляет собой G^* для гетерогенной смеси двух растворов состава x_A' и x_A'' .

$$(1-\beta)G^*(x_A') + \beta G^*(x_A''); \quad 0 \leq \beta \leq 1 \quad (3)$$

Видно, что в каждой точке на отрезке $[x_A', x_A'']$ энергия Гиббса этой гетерогенной смеси будет меньше энергии Гиббса нашего раствора при тех же составах:

$$(1-\beta)G^*(x_A') + \beta G^*(x_A'') \leq G^*(x_A); \quad (1-\beta)x_A' + \beta x_A'' = x_A \quad (4)$$

для любого β . Здесь x_A - брутто-состав системы.

Значит, раствор в области $[x_A', x_A'']$ может самопроизвольно распадаться на смесь двух жидкостей состава x_A' и x_A'' , поскольку при этом понизится энергия Гиббса при постоянных p, T и x_A . Действительно, в эксперименте будет наблюдаться появление границы раздела между двумя жидкими фазами.

T-x диаграмма системы ($p = \text{const}$) представлена на рис. 2.

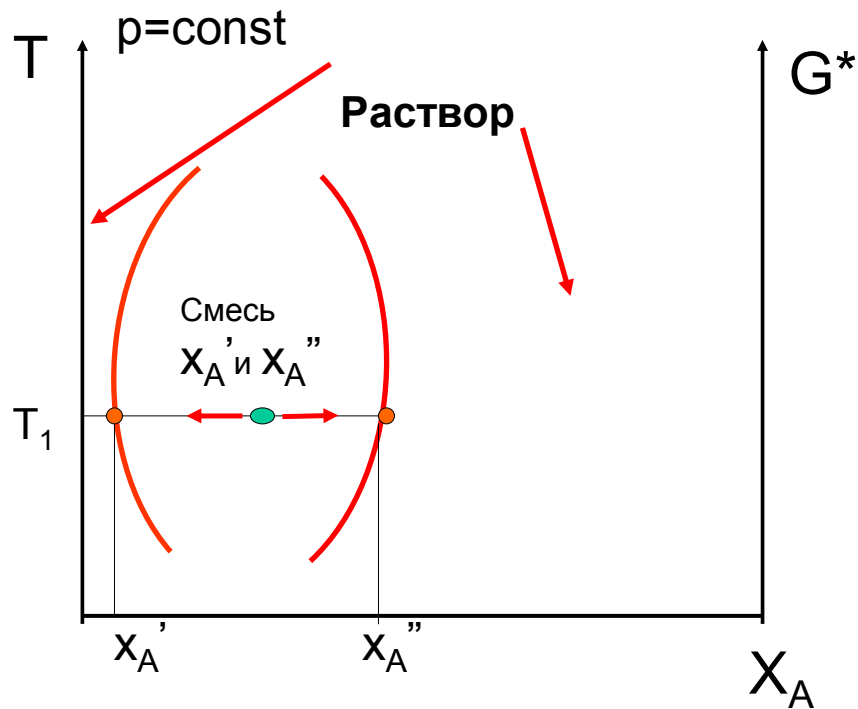


Рис.2. T-X диаграмма двухкомпонентной системы, в которой наблюдается расслаивание. Красные кривые ограничивают область, в которой в состоянии равновесия существует гетерогенная смесь двух растворов. При температуре T_1 эти растворы имеют состав x_A' и x_A'' . В остальных областях диаграммы равновесной фазой является истинный раствор.

Явление *расслаивания* наблюдается во многих двухкомпонентных системах. Известный пример – система никотин - вода.

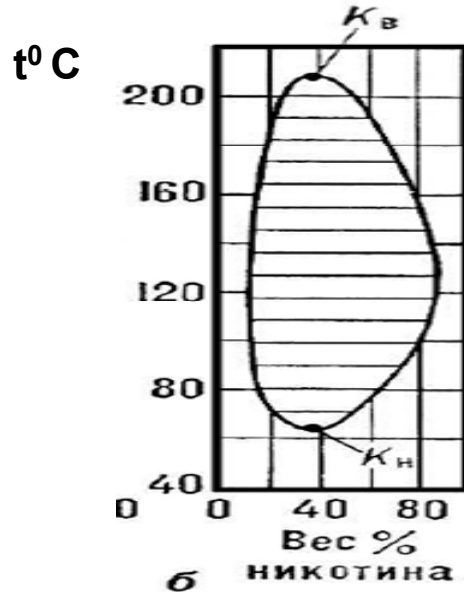


Рис. 3. Т-Х диаграмма системы никотин вода. Замкнутая кривая ограничивает область расслаивания. Линии внутри замкнутой кривой соединяют составы гетерогенных смесей при каждой температуре. Показаны верхняя (K_B) и нижняя (K_H) критические точки расслаивания.

Опишем общий подход к решению задач о расслаивании.

Итак, сравнивается G^* для истинного раствора с энергией Гиббса гетерогенной смеси, $(1 - \beta)G^*(x'_A) + \beta G^*(x''_A)$, состоящей из двух растворов. Один состав, (x'_A) , лежит левее, а другой - (x''_A) , правее нашей точки с брутто-составом (x_A) .

Необходимо проверить все возможные пары составов – точек x'_A и x''_A на диаграмме, т.е. провести все возможные отрезки на диаграмме. Если данное состояние (раствор) существует в природе, как равновесная фаза, должно выполняться условие

$$G^*(x_A) \leq (1 - \beta)G^*(x'_A) + \beta G^*(x''_A); \quad (1 - \beta)x'_A + \beta x''_A = x_A \quad (5)$$

для любых x'_A и x''_A . Знак неравенства соответствует случаю, когда раствор обеспечивает минимальную $G^*(x_A)$. Знак равенства в (5) соответствует равновесию трех фаз. Если точка $G^*(x_A)$ лежит выше прямой хотя бы для одной из возможных гетерогенных смесей, т.е. существуют x'_A и x''_A , для которых

$$G^*(x_A) \geq (1-\beta)G^*(x'_A) + \beta G^*(x''_A); \quad (1-\beta)x'_A + \beta x''_A = x_A \quad (5a)$$

то эта гетерогенная смесь растворов x'_A и x''_A «выгоднее» гомогенного раствора, и, в соответствии со Вторым законом, раствор должен распасться. Условие (5) проверяет все возможные варианты распада. Говорят, что энергия Гиббса, как функция состава ($p, T = const$) в состоянии равновесия образует *выпуклое множество*. Определение выпуклости дается условиями (5).

Выпуклость и вторая производная энергии Гиббса по составу, $(\partial^2 G^*/\partial x^2)_{T,p}$

На рисунке 1 между точками x'_A и x''_A в равновесии будут находиться две фазы, два несмешивающихся раствора. Следовательно, для этих фаз должны выполняться условия фазового равновесия. $T(x'_A) = T(x''_A)$, $p(x'_A) = p(x''_A)$, что очевидно, поскольку $T, p = const$ на всей диаграмме. Равенство химических потенциалов следует из уравнения (3) и рисунка 1 в лекции 10. Касательная должна отсекают на правой и левой оси ординат отрезки, равные, соответственно, химическим потенциалам μ_A и μ_B при составе в точке касания. Наша касательная имеет две точки касания при составах x'_A и x''_A . Следовательно, $\mu_A(x'_A) = \mu_A(x''_A)$; $\mu_B(x'_A) = \mu_B(x''_A)$ (см. рис.3).

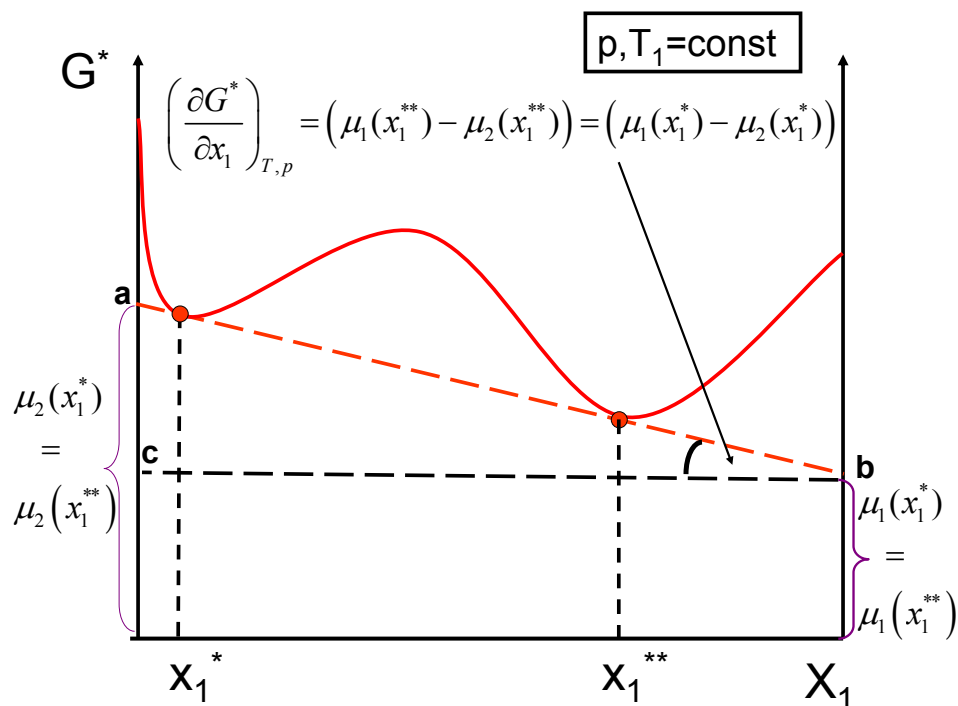


Рис. 3. Равенство химических потенциалов в точках x'_A и x''_A .

Посмотрим с точки зрения условия *выпуклости* на две фазовые диаграммы, обсуждавшиеся в лекции 11.

Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентной системе.

Рисунок (4б) представляет графики зависимости G^* от x_A для жидкого раствора и насыщенного пара над ним в двухкомпонентной системе ($T = \text{const}, p = p_1 = \text{const}$). (Насыщенный пар – это тоже двухкомпонентный раствор. Если газы идеальные, то насыщенный пар – идеальный раствор. Для него выполняются законы Менделеева – Клапейрона и Дальтона).

Видно, что выпуклое множество на рисунке (4б) получается, если провести общую касательную к двум графикам! Слева от точки $x_A^{'(жс)}$ будет существовать жидкий двухкомпонентный раствор, между точками $x_A^{'(жс)}$ и $x_A^{''(n)}$ наименьшую возможную энергию Гиббса обеспечивает гетерогенная смесь пара и жидкого растворов, наконец, правее точки $x_A^{''(n)}$, равновесной фазой является фаза насыщенного пара. Рисунок (4а) – это соответствующая диаграмма состояния в координатах p - x_A . На диаграмме пунктиром показано сечение при нужном значении давления $p = p_1 = \text{const}$.

На рисунках (4в) и (4г) приведены диаграммы p - x_A и G^* - x_A для системы с азеотропом. В согласии с законом Гиббса-Коновалова в азеотропе ($x_A^{'(жс)} = x_A^{''(n)}$) наблюдается экстремум (в данном случае – максимум) общего давления (см. рис.4в). Во всей области составов, кроме точки азеотропа, энергия Гиббса жидкого раствора ниже, чем энергия Гиббса пара. В азеотропе энергии Гиббса совпадают. У двух кривых G^* - x_A в этой точке – общая касательная (см. рис. 4г). Это следует из условия фазового равновесия (равенства химических потенциалов).

Фрагмент фазовой диаграммы для системы с простой эвтектикой.

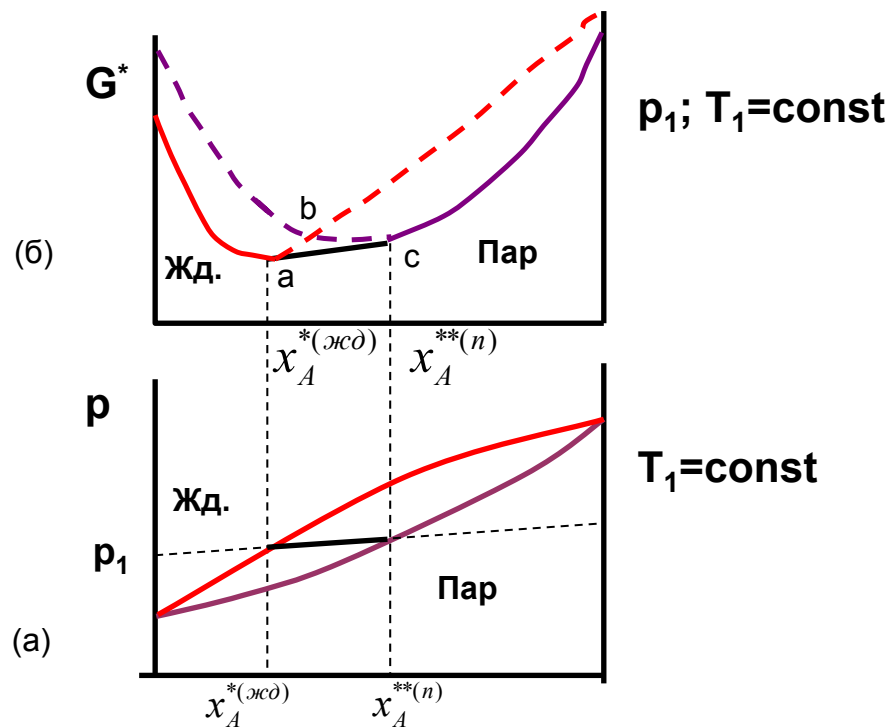
Диаграмма показана на рисунке 5 (а). Видно (рис.5 (б)), что для раствора зависимость G^* - x_A (правее x_A' - сплошная линия, левее - пунктирная) образует выпуклое множество. Однако, температура T_1 – ниже температуры плавления B . На ось ординат мы должны поставить точку, соответствующую мольной энергии Гиббса твердого B . Она тоже должна войти в выпуклое множество. Проведем из точки G^* ($B_{ТВ}$) касательную к графику G^* - x_A для жидкого раствора. Пусть x_A' – абсцисса точки касания. Тогда на отрезке $[0; x_A']$ при каждом составе энергия Гиббса гетерогенной смеси { тв. B – раствор состава x_A' } ниже, чем энергия Гиббса жидкого раствора. Выполняется условие

$$(1-\beta) G^*(B_{\text{ТВ}}) + \beta G^*(x'_A) \leq G^*(x_A) \text{ для всех } x_A \text{ на отрезке } [0; x'_A]$$

В соответствии с требованиями Второго закона раствор должен самопроизвольно распастись, и должна возникнуть гетерогенная смесь { тв. В – раствор x' } (см. рис. 5а)

Аналогичные, по сути, рассуждения объясняют существование других областей фазовой диаграммы.

Принцип выпуклости верен для систем с любым числом компонентов.



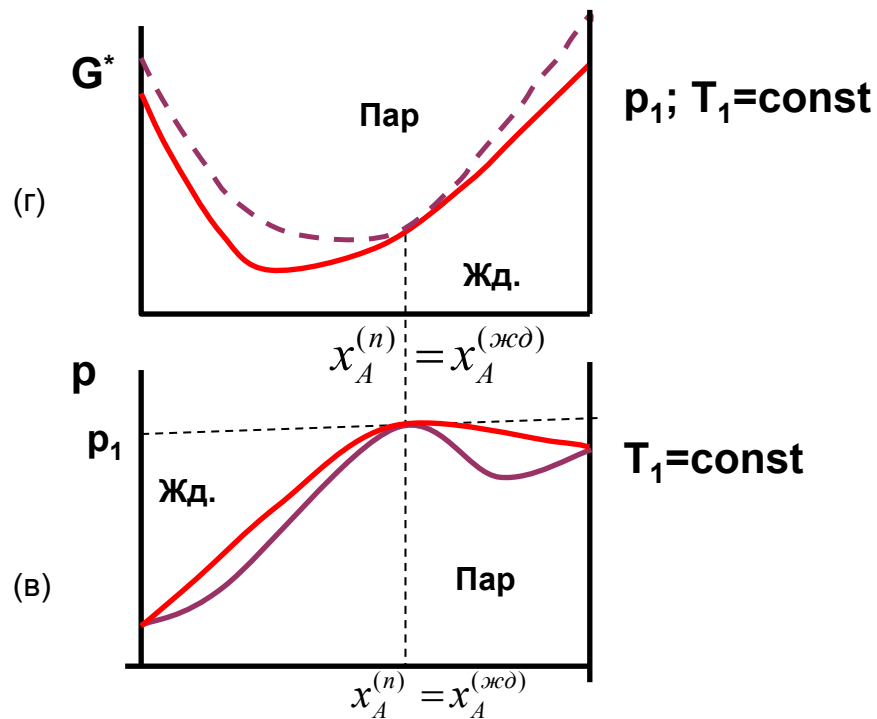
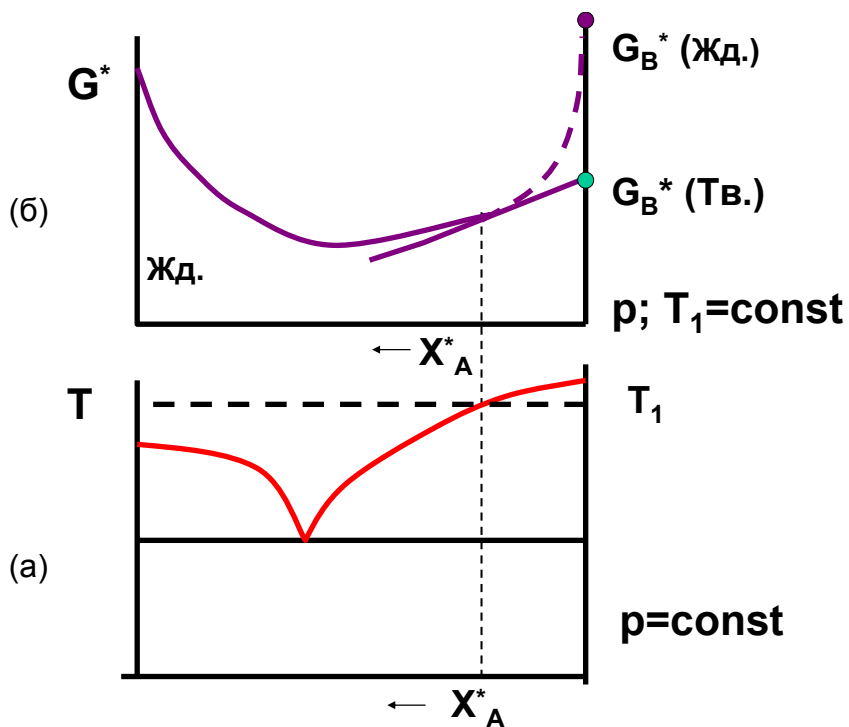


рис. 4. Фазовые диаграммы $p - x$, ($T = \text{const}$) (а,в) и графики зависимости $G^* - x_A$ ($T = \text{const}$, $p = p_1 = \text{const}$) (б,г).



(б)

Рис.5. (а) - Фазовая диаграмма $T - x_A (p = const)$, (б)- и график зависимости $G^* - x_A (T = T_1, p = const)$ в двухкомпонентной системе .

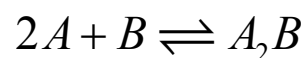
Химические равновесия в растворах.

Условия химического равновесия были получены в лекции 5.

В момент равновесия уравнение изотермы химической реакции приобретает вид:

$$\Delta G^0 = - RT \ln Q_{\text{равн}} = - RT \ln K \quad (6)$$

Для реакции



константа равновесия K определяется соотношениями:

для идеальных газов:

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(T) = \frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \times \frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0} \quad (7a)$$

для реальных газов:

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(T) = \frac{f_{A_2B}}{f_A^2 f_B} \times \frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0} \quad (7б)$$

для реакции в идеальном жидком или твердом растворе:

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(T, p) = \frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B} \quad (7в)$$

в реальном жидком или твердом растворе:

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(T, p) = \frac{a_{A_2B}}{a_A^2 a_B} \quad (7г)$$

гетерогенная химическая реакция:

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(T, p) = \frac{p_{A_2B}}{a_A^2 a_B} \times \frac{1}{p_{A_2B}^0} \quad (7д)$$

В уравнении (7д) A_2B - газ, А и В – компоненты, например, жидкого и твердого раствора, соответственно. При гетерогенной реакции продукты и реагенты находятся в *разных фазах*.

Все написанные константы безразмерны.

Уравнения (6) и (7) показывают, что константа равновесия определяется выбором стандартных химических потенциалов для продуктов и реагентов. Зависимость K от температуры, давления и других параметров определяется зависимостью от тех же параметров стандартных химических потенциалов, т.е. левой части уравнений (6,7). Связь константы равновесия с парциальными давлениями, фугитивностями, мольными долями, активностями в соответствии с уравнениями (7) называется *законом действия масс*.

Закон действия масс - это связь между фугитивностями, активностями, мольными долями участников химической реакции в момент равновесия.

Как пользоваться константами равновесия?

Газы.

Зависимость констант равновесия от давления. (см. лекцию 5)

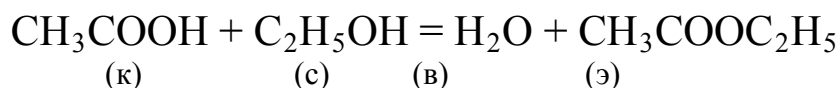
Реакции в растворах.

Если реакции происходят в жидких и твердых растворах, то нужно воспользоваться соответствующей записью для константы равновесия.

При записи химических потенциалов используются различные стандартные состояния (“чистое вещество”, “бесконечно разбавленный раствор”, см. Таблицу из лекции 9). В результате появляются *различные константы равновесия*.

Пример

Для участников реакции этерификации



можно предложить несколько наборов стандартных состояний.

а) Смешиваются произвольные количества компонентов (к), (с), (в), (э). Выбираются стандартные состояния “чистое вещество, 0 ” для всех четырех участников реакции.

$$\Delta G^0(a) = \mu_g^0 + \mu_э^0 - \mu_к^0 - \mu_с^0 ;$$

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(a)$$

Нет никаких оснований предполагать, что при произвольно выбранном составе смеси для участников реакции выполняется закон Рауля:

Поэтому:

$$K((a)) = \frac{a_b^0 a_g^0}{a_k^0 a_c^0}, \quad (\text{Случай } ^{0,0,0,0})$$

б) Измерения проводятся в разбавленном растворе. Вода - растворитель, а остальные участники присутствуют в малых концентрациях. Выбирается стандартное состояние «чистое вещество, ⁰» для H₂O, а для остальных трех участников реакции - стандартное состояние «бесконечно разбавленный раствор, [⊗]».

$$\Delta G^0(b) = \mu_b^0 + \mu_g^{\otimes} - \mu_k^{\otimes} - \mu_c^{\otimes};$$

$$e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(b)$$

Для воды выполняется закон Рауля, для остальных участников реакции - закон Генри. Константа равновесия в этом случае может быть выражена через мольные доли продуктов и реагентов.

$$K((b)) = \frac{x_b x_g}{x_k x_c}, \quad (\text{Случай } ^{0,\otimes,\otimes,\otimes})$$

в) Теперь растворитель - эфир, остальные участники реакции присутствуют в малых концентрациях. Выбирается стандартное состояние «чистое вещество, ⁰» для эфира, а для остальных трех - стандартное состояние «бесконечно разбавленный раствор, [⊗]».

$$\Delta G^0(a) = \mu_b^{\otimes} + \mu_g^0 - \mu_k^{\otimes} - \mu_c^{\otimes};$$

$$e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(v)$$

Константа равновесия в этом случае может быть выражена через мольные доли продуктов и реагентов:

$$K((v)) = \frac{x_b x_g}{x_k x_c}, \quad (\text{Случай } ^{\otimes,0,\otimes,\otimes})$$

Константы $K(\text{в})$ и $K(\text{б})$ численно не равны!

г) Реакция проходит в разбавленном растворе в инертном растворителе (Р), который в реакции не участвует. Удобный выбор стандартных состояний ($\otimes, \otimes, \otimes, \otimes$).

$$\Delta G^\otimes(a) = \mu_{\text{в}}^\otimes + \mu_{\text{г}}^\otimes - \mu_{\text{к}}^\otimes - \mu_{\text{с}}^\otimes ;$$

$$e^{-\frac{\Delta G^\otimes}{RT}} = K(\text{г})$$

$$K(\text{г}) = \frac{x_{\text{в}} x_{\text{г}}}{x_{\text{к}} x_{\text{с}}}, \quad (\text{Случай } \otimes, \otimes, \otimes, \otimes)$$

Константа равновесия $K(\text{г})$ будет отличаться от $K(\text{в})$ и $K(\text{б})$. Значение $K(\text{г})$ зависит от инертного растворителя. Константа будет разной, например, в растворителях Р и Р₁, поскольку разными в разных растворителях будут стандартные химические потенциалы участников реакции, μ_i^\otimes , и, следовательно, стандартная энергия Гиббса ΔG^\otimes .

Константы равновесия $K(a - \text{г})$ при одних и тех же температуре и давлении – величины различные, значительно отличающиеся друг от друга. Все четыре константы зависят (и по-разному!) от температуры и давления. Константа (г), кроме того, зависит от растворителя, в котором проводится реакция.

Зависимость констант $K(a - \text{г})$ от температуры и давления.

Температурная зависимость константы равновесия определяется уравнением изобары химической реакции.

$$(\partial \ln K / \partial T)_p = \Delta H^0 / RT^2$$

Температурная зависимость констант равновесия (а) – (г) будет разной, и разными будут стандартные энтальпии.

Сравним, например, энтальпии в случаях (а) и (г).

$$\text{Случай (а)} : \Delta H^0(a) = H_{\text{г}}^0 + H_{\text{в}}^0 - H_{\text{к}}^0 - H_{\text{с}}^0$$

$$\text{Случай (г)} : \Delta H^0(\text{г}) = \overline{H_{\text{г}}^\otimes} + \overline{H_{\text{в}}^\otimes} - \overline{H_{\text{к}}^\otimes} - \overline{H_{\text{с}}^\otimes}$$

В случае (г) энтальпия будет меняться при переходе из одного инертного растворителя в другой.

Зависимость констант равновесия от давления.

На практике стараются использовать наиболее удобный набор стандартных состояний для участников реакции

Выбор (а) - универсален, однако, трудно представить ситуацию, когда подобную константу можно выразить через мольные доли участников реакции.

Лекция 13

Реакции в растворах. (Продолжение)

Константы равновесия для химических реакций в растворах измеряются через концентрации. Каковы свойства таких констант? От чего они зависят?

Практические константы равновесия.

Для идеальных газов вводят размерную константу

$$K_p = \frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} = K \times \frac{(p_{A_2B}^0)}{(p_A^0)^2 (p_B^0)} \quad (1)$$

(размерность K_p - {бар^{(Δn)}}}, если хотите сохранить численное равенство с K !

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right) = \left(\frac{d \ln K}{dT} \right) = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2)$$

Можно ввести также размерную константу

$$K_c = \frac{c_{A_2B}}{c_A^2 c_B} = K_p \times (RT)^{-\Delta n} = K \times \frac{(p_{A_2B}^0)}{(p_A^0)^2 (p_B^0)} \times (RT)^{-\Delta n} \quad (3)$$

(размерность K_c - {концентрация^{(-Δn)}}}).

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dT} \right) = \left(\frac{d \ln K}{dT} \right) - \left(\Delta n \frac{d \ln RT}{dT} \right) = \frac{\Delta H^0}{RT^2} - \Delta n \frac{RT}{RT^2} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (4)$$

Практические константы в растворах.

При работе в разбавленных растворах используются размерные константы, выраженные через молярности C и моляльности m .

В разбавленном растворе:

$$C \text{ (моль/литр раствора)} = \frac{x d_r 1000}{M_r} \quad (d_r, M_r - \text{плотность растворителя и его молекулярный вес})$$

$$m \text{ (моль/1000г растворителя)} = X * 1000/M_r$$

В разбавленных растворах можно ввести константы, выраженные через молярные концентрации:

$$K = \frac{c_6 c_3}{c_k c_c} = K_c$$

В общем случае:

$$K_c = K \times \left(\frac{d_r 1000}{M_r} \right)^{\Delta n} \quad (5)$$

Константу K_C можно считать размерной. K - безразмерная термодинамическая константа.

Химический потенциал компонента в разбавленном растворе можно представить в виде :

$$\mu_1 = \mu_1^\otimes + RT \ln c_1$$

Возможны следующие преобразования:

$$\mu_1 = \mu_{1,x}^\otimes + RT \ln x_1 = \mu_{1,x}^\otimes + RT \ln c_1 - RT \ln \left(\frac{1000 d_p}{M_p} \right) + RT \ln \left(\frac{c_0}{c_0} \right)$$

$$\mu_1 = \mu_{1,x}^\otimes - RT \ln \left(\frac{1000 d_p}{M_p c_0} \right) + RT \ln \left(\frac{c_1}{c_0} \right)$$

$$\mu_{1,x}^\otimes - RT \ln \left(\frac{1000 d_p}{M_p c_0} \right) = \mu_{1,c}^\otimes \quad (6)$$

где $C_0 = 1$ моль/л - единичная концентрация.

Стандартный потенциал для случая, когда используются молярные концентрации, определяется соотношением

$$\mu_{1,c}^{\otimes} = \lim_{c_1 \rightarrow 0} (\mu_1 - RT \ln c_1) \quad (7)$$

Химический потенциал $\mu_{1,c}^{\otimes}$, определенный строго соотношением (7), равен химическому потенциалу компонента 1 в растворе с концентрацией этого компонента $c = 1 \text{ моль/л}$. Раствор подчиняется закону Генри!

Следующую таблицу полезно смотреть одновременно с таблицей «Формы записи химических потенциалов» из лекции 9.

Таблица. Формы записи константа равновесия

Среда	К	Закон действия масс (Q) Реакция: $2A+B = A_2B$	$\ln K = f(p,T)$
<u>В газе:</u> ид. реал.	 К (T)	$\frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \times \frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0}$ $\frac{f_{A_2B}}{f_A^2 f_B} \times \frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0}$	$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right) = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$
<u>В растворе ж., тв.,</u> Станд. с. – чистое в=во: реальный идеальный (?)	 К ⁰ (p,T)	$\left(\frac{a_{A_2B}}{a_A^2 a_B} \right)^0$ $\frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$ $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V_T^0}{RT}$

<p><u>В разбавленном p=pe:</u> Растворитель – уч. реакции. <u>Станд. с.</u> – чистое $v=vo$ – для растворителя; <i>беск. разб. раст.</i> – для остальных.</p>	$K^{0,\otimes}(p,T)$ раств=тель	$\frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_T^{0,\otimes}}{RT^2}$ $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_T^{0,\otimes}}{RT}$ <p>(растворитель !)</p>
<p><u>В разбавленном p=pe:</u> Инертный растворитель. , <u>Станд. с.</u> – <i>беск. разб. раст.</i> – для всех.</p>	$K^{\otimes}(p,T)$ раств=тель	$\frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_T^{\otimes}}{RT^2}$ $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_T^{\otimes}}{RT}$ <p>(растворитель !)</p>

Зависимость K от давления – слабая, проявляется при изменении p от 1 до 1000 бар.

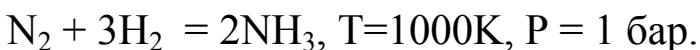
Примеры выбора стандартных состояний для гетерогенных химических реакций.

Расчет выходов продуктов при химической реакции.

- 1) В растворах равновесное распределение продуктов зависит от растворителя.
- 2) С помощью константы равновесия мы считаем равновесие в одной реакции. Система же по Второму закону идет к минимуму энергии Гиббса всей системы. Одновременно устанавливаются все возможные химические равновесия.

Рассмотрим два примера:

- 1) Необходимо рассчитать парциальные давления аммиака, азота и водорода при равновесии



в закрытой системе. Для определения трех неизвестных используем три уравнения

$$K_p(1000) = 10^{-6} \text{ бар}^{-2} = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p^3(\text{H}_2) \times p(\text{N}_2)};$$

$$P = 1 \text{ бар} = p(\text{N}_2) + p(\text{H}_2) + p(\text{NH}_3);$$

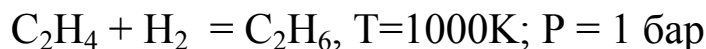
$$3n(\text{N}_2) = n(\text{H}_2)$$

Последнее уравнение задает соотношение между исходным количеством молей азота и водорода в системе. Его мы можем выбрать любым. В результате решения системы трех уравнений получаем

$$p(\text{H}_2) = 7.4 \cdot 10^{-1} \text{ бар}; \quad p(\text{N}_2) = 2 \cdot 10^{-1} \text{ бар}; \quad p(\text{NH}_3) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ бар}$$

Экспериментальные измерения подтверждают расчет.

2) Аналогичную задачу решаем для равновесия



В этом случае используем соотношения

$$K_p(1000) = 7 \text{ бар}^{-1} = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_6)}{p(\text{C}_2\text{H}_4) \times p(\text{H}_2)};$$

$$P = 1 \text{ бар} = p(\text{C}_2\text{H}_6) + p(\text{H}_2) + p(\text{C}_2\text{H}_4);$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{H}_2)$$

В результате расчета получаем

$$p(\text{H}_2) = 0.25 \text{ бар}; \quad p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.25 \text{ бар}; \quad p(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.5 \text{ бар}$$

Однако, в эксперименте наблюдаем:

$$p(\text{H}_2) = 0.9 \text{ бар}; \quad p(\text{CH}_4) = 0.1 \text{ бар}; \quad p(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ бар}; \\ p(\text{C}_2\text{H}_6) = 10^{-5} \text{ бар}; \quad p(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ бар}; \text{ в системе выпадет твердый графит.}$$

Мы проводили расчет, учитывая лишь одно химическое равновесие. В общем случае так делать нельзя!

При расчете равновесного состава продуктов необходимо учитывать все возможные химические равновесия в системе. При достижении минимума энергии Гиббса (установлении термодинамического равновесия) химическое равновесие установится во всех реакциях.

Как судить о возможности протекания химической реакции по знаку ΔG ?

Химическая реакция может идти самопроизвольно при $p, T, n = const$ до тех пор, пока это приводит к уменьшению энергии Гиббса системы.

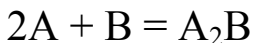
Из уравнения изотермы химической реакции

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p,n} = \Delta G = \Delta G_T^0 + RT \ln Q < 0 \quad (7)$$

видно, что энергия Гиббса системы уменьшается (производная в левой части уравнения (7) отрицательна) до тех пор, пока энергия Гиббса реакции, ΔG , (а не стандартная энергия Гиббса химической реакции ΔG_T^0 , которую обычно приводят в справочниках!)

отрицательна. Даже если ΔG_T^0 положительна, ΔG может быть отрицательной за счет слагаемого $RT \ln Q$.

Пусть для газовой реакции



ΔG_T^0 больше нуля. Всегда можно выбрать парциальные давления участников реакции в неравновесной смеси так, чтобы

$$\Delta G_T^0 + RT \ln Q = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \right) \left(\frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0} \right) < 0$$

Если в реакции участвуют только чистые твердые и жидкие вещества, $Q=1$, и возможность протекания реакции определяется знаком ΔG_T^0 .

Обсуждение явления термодинамического сопряжения.

Термодинамика химических реакций. Заключительное обсуждение.

Зависимость энтальпии и энтропии химических реакций от температуры дается уравнениями:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta c_p dT$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_0^0 + \int_0^T (\Delta c_p / T) dT$$

Можно получить соотношение для стандартной энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= -RT \ln K = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = \\ &= \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta c_p dT - T \left(\Delta S_0^0 + \int_0^T (\Delta c_p / T) dT \right) \end{aligned} \quad (8)$$

Схема показывает, откуда берутся величины, входящие в уравнения (8):



рис. 1. Возможности определения энтальпии и энтропии химической реакции.

Энтальпия ΔH_0^0 химических реакций отличается от нуля и, очевидно, может иметь любой знак. Однако, энтропия химической реакции при абсолютном нуле обладает особыми свойствами.

Измерения энтропии реакции возможны по формулам

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p = -\Delta S^0, \quad \left(\frac{\partial T \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (9)$$

или

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (10)$$

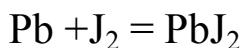
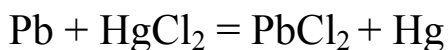
Третий закон термодинамики.

Е. стр. 83-84, Э. стр. 181-185

Нернст предпринял экспериментальное исследование энтропий химических реакции при низких температурах (1906-12 годы). Томпсен и Бергло еще в девятнадцатом веке предполагали, что при низких температурах можно считать:

$$\Delta G = \Delta H, \text{ вместо } \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Нернст располагал данными по энтропиям реакций между твердыми веществами при низких температурах. (первоначально до 100 К, в книге 1929 года есть примеры измерений при 10К), например, для реакций



В результате были получены следующие зависимости:

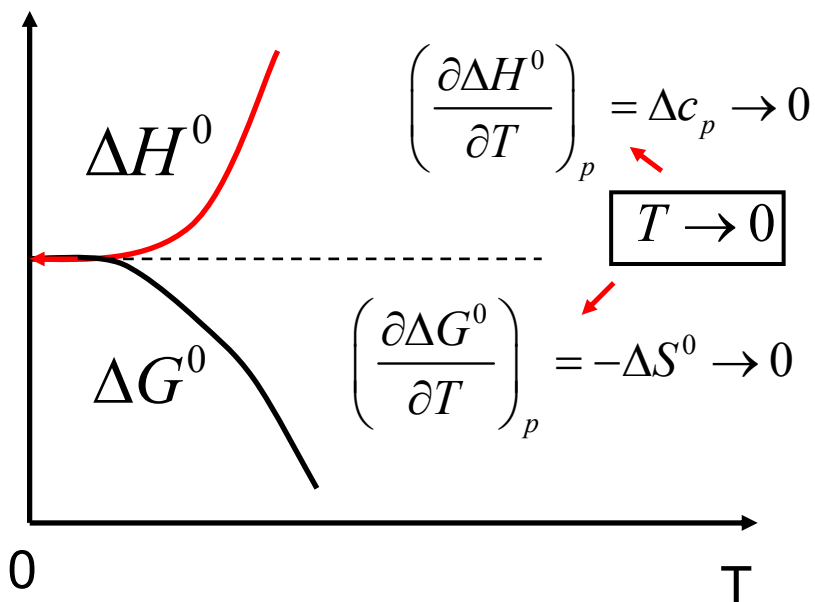


Рис. 2. Зависимость стандартных энергии Гиббса и энтальпии химической реакции от температуры вблизи абсолютного нуля.

Как видно из рис. 2, энтропии химических реакций стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$. Это утверждение, основанное на экспериментальных фактах, называется *Третьим законом термодинамики*. Результат, первоначально полученный только для твердофазных химических реакции, был распространен Нернстом на все химические реакции и фазовые превращения, протекающие при $T \rightarrow 0$. Так, разница между энтропиями газообразного и жидкого вещества при $T \rightarrow 0$, согласно Третьему закону, должна равняться нулю. Воображаемый процесс расширения газа при $T \rightarrow 0$ также не должен приводить к изменению энтропии. В результате, Третий закон требует выполнения целого ряда условий:

$$\Delta c_p \rightarrow 0, \Delta c_V \rightarrow 0, \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p} \right)_T \rightarrow 0, \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0, \quad (11)$$

$$T \rightarrow 0.$$

Энтропия системы, таким образом, перестает зависеть от термодинамических параметров при $T \rightarrow 0$.

Экспериментальная проверка Третьего закона. Плавление гелия.

Постулат Нернста относился к энтропиям процессов, а не к абсолютным энтропиям веществ (систем). Сравним выражения для абсолютной энтальпии и энтропии соединения A_2B при абсолютном нуле:

$$\begin{aligned}
 H_{A_2B}^0 &= 2H_A^0 + H_B^0 + \Delta H_0^0 \\
 S_{A_2B}^0 &= 2S_A^0 + S_B^0
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Аддитивность энтропии сохраняется, и энтропия соединения A_2B складывается из энтропий A и B .

Жесткая формулировка Планка

Планк предложил более жесткую формулировку Третьего закона. Согласно Планку, *должны быть равны нулю абсолютные энтропии всех веществ, всех стабильных фаз и агрегатных состояний при $T \rightarrow 0$.*

Очевидно, что такая формулировка обеспечивает и выполнение аксиомы Нернста. Формулировка Планка позволяет рассчитывать абсолютные энтропии веществ в любом фазовом состоянии по уравнению

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT
 \tag{13}$$

или

$$S_T^0 = \int_0^{T_{пл}} \left(\frac{c_p(mв)}{T} \right) dT + \Delta S_{пл} + \int_0^{T_{исп}} \left(\frac{c_p(ж)}{T} \right) dT + \Delta S_{исп} + \int_{T_{исп}}^T \left(\frac{c_p(г)}{T} \right) dT
 \tag{14}$$

Формула (14) записана для случая, когда $T > T_{исп}$. Если $T < T_{исп}$ некоторые слагаемые в правой части (14) не нужны.

Недостижимость абсолютного нуля.

Таблицы термодинамических величин

Таблицы термодинамических величин позволяют рассчитывать энтальпии, энтропии, константы равновесия химических реакций при различных температурах. Обычно в таблицах приводятся теплоемкости c_p , абсолютные энтропии S и несколько вспомогательных функций для данного вещества при различных температурах (например, от 298К через каждые 100 градусов).

Абсолютная энтропия рассчитывается по формулам (13) или (14).

Вспомогательная функция $H_T^0 - H_{298}^0$ (или $H_T^0 - H_0^0$) представляет собой интеграл от теплоемкости:

$$H_T^0 - H_0^0 = \int_0^T (c_p) dT \quad (15)$$

Для энергии Гиббса получаем

$$G_T^0 = H_T^0 - TS_T^0 = H_0^0 + (H_T^0 - H_0^0) - TS_T^0 =$$

$$H_0^0 + \int_0^T (c_p) dT - T \int_0^T \left(\frac{c_p}{T} \right) dT \quad (16)$$

Приведенный термодинамический потенциал определяется формулой

$$\Phi = - \frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \quad (17)$$

или

$$\Phi^* = - \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \quad (17a)$$

Он позволяет рассчитать константу равновесия химической реакции. Для этого необходимо найти в таблицах величины Φ для всех участников реакции и рассчитать $\Delta \Phi$ при нужной температуре:

$$\left\{ \Delta \Phi - \frac{\Delta H_{298}^0}{T} \right\} = - \frac{\Delta G_T^0}{T} = R \ln K$$

здесь ΔH_{298}^0 - стандартная энтальпия реакции при $T = 298\text{K}$.

Лекция 14

Адсорбция.

П. стр. 156-165, стр.172-176.

Определение.

Адсорбция (явление) - это изменение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объемной фазе.

Адсорбцией (величиной), a или Γ , называют количество адсорбированного вещества,

$$n_i^{(нс)}, \text{отнесенное к единице поверхности } \Omega, a = \frac{n_i^{(нс)}}{\Omega}.$$

Избыточной адсорбцией (адсорбцией по Гиббсу, ИЮПАК) вещества i называют разность между количеством вещества i в реальной системе и системе сравнения. Эту разность

n_i относят к площади поверхности раздела фаз Ω . Величина $\Gamma_i = \frac{n_i^{(нс)}}{\Omega}$ - это *избыточная адсорбция по Гиббсу*.

При *послойной адсорбции* можно говорить о *степени заполнения слоя*

$$\theta = \frac{a}{a_m} \tag{1}$$

a_m - адсорбция при полном заполнении слоя.

Адсорбция происходит на границе раздела двух фаз. Граница поверхностного слоя размыта, определить её положение, т.е. объём поверхностного слоя, практически трудно. Это можно понять, если представить себе слой на границе раздела двух жидкостей, жидкости и газа. Возникает вопрос о способе измерения адсорбции. Как определить, какая доля вещества находится в поверхностном слое, а какая в объемной фазе?

Два взгляда на поверхностный слой и адсорбцию:

- а) поверхностный слой - это объём толщиной d ; количество вещества в этом слое, отнесенное к единице поверхности – полная адсорбция.
- б) точно определить границу поверхностного слоя трудно, адсорбция - это избыточная величина, определяемая, как разность между системой, обладающей поверхностным слоем и системой без поверхностного слоя. (см. рис.1, 2)

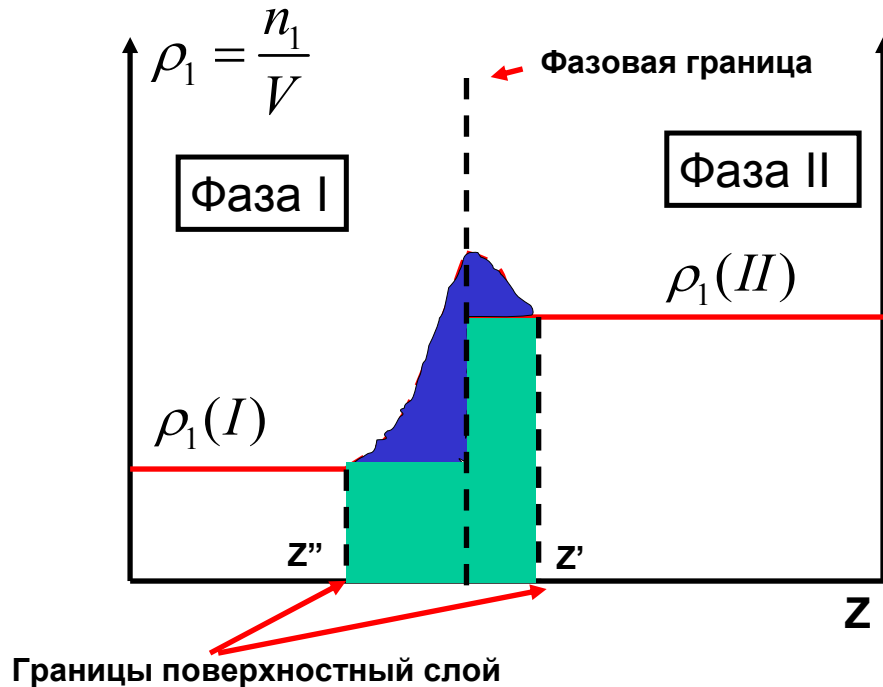


Рис.1. Полная адсорбция (зеленая+синия области) и избыточная адсорбция (синия область) по Гиббсу компонента 1 на границе фаз I и II. $\rho_1(I)$; $\rho_1(II)$ - плотности компонента 1 в фазах I и II. Показаны границы адсорбционного слоя Z' и Z'' .

Термодинамическое определение избыточной адсорбции по Гиббсу

Получим термодинамическое уравнение для определения избыточной адсорбции.

Построим систему сравнения и сопоставим её свойства со свойствами реальной системы (см. рис.2).

Система сравнения (гипотетическая система) состоит из двух фаз. У нее нет поверхностного слоя. Граница раздела фаз в системе сравнения - математическая линия, поверхностное натяжение отсутствует. Плотность вещества в каждой из фаз I и II постоянна до границы раздела (см. рисунок 1).

Реальная система содержит поверхностный слой, границы которого не определены точно, и поверхность раздела, площадью Ω . Она обладает поверхностной энергией (натяжением) σ . В выражение (2а) для полного дифференциала внутренней энергии реальной системы добавляется слагаемое, связанное с работой по увеличению поверхности, $\sigma d\Omega$. Объем реальной системы равен объёму системы сравнения, $V = V^{(I)} + V^{(II)}$. Температура, давление, химические потенциалы компонентов в реальной системе и системе сравнения одинаковы.

Запишем фундаментальные уравнения для реальной системы и системы сравнения:

$$dU^{(p)} = TdS^{(p)} - pdV^{(p)} + \sigma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i^{(p)} \quad (2a)$$

$$dU^{(cp)} = dU^{(I)} + dU^{(II)} = TdS^{(I)} - pdV^{(I)} + \sum_i \mu_i dn_i^{(I)} + TdS^{(II)} - pdV^{(II)} + \sum_i \mu_i dn_i^{(II)} \quad (2б)$$

$$dU^{(ng)} = TdS^{(ng)} + \sigma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i^{(ng)} \quad (2в)$$

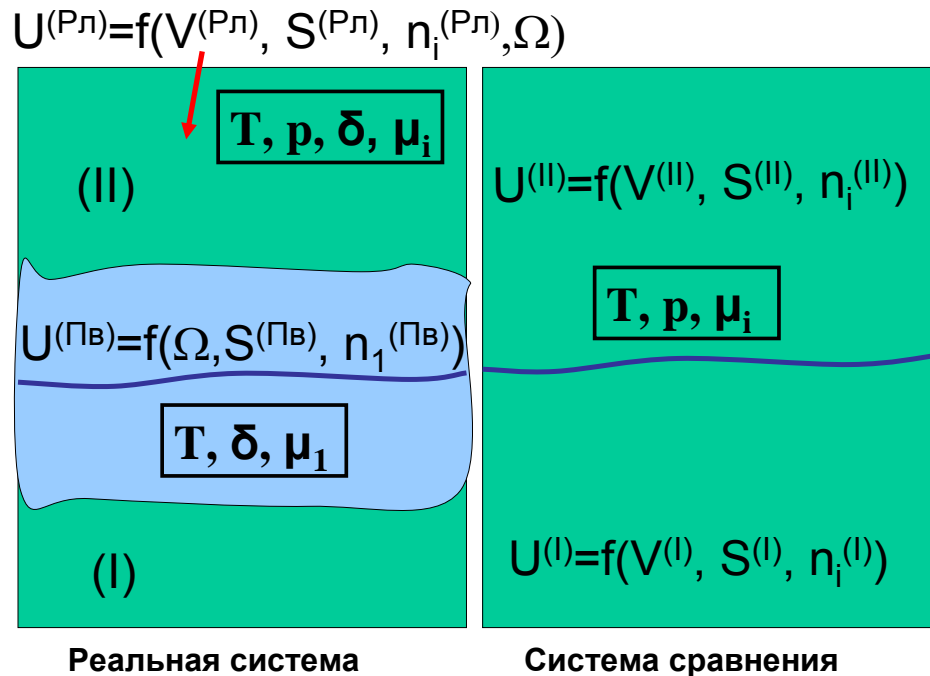


Рис.2 Избыточная адсорбция по Гиббсу. Реальная система ^(Pл) (слева), и система сравнения ^(I+II) (справа). Показан поверхностный слой ^(IIв) (синий цвет).

Объем, энтропия, числа молей в реальной системе равны

$$V^{(p)} = V^{(I)} + V^{(II)}; S^{(p)} = S^I + S^{II} + S^{(ng)}; n_i^{(p)} = n_i^{(I)} + n_i^{(II)} + n_i^{(ng)}$$

Выражение (2в) получается вычитанием (2б) из (2а):

Это фундаментальное уравнение для поверхностного слоя.

Внутренняя энергия является однородной функцией своих переменных в уравнении (2В), поэтому, по теореме Эйлера

$$U^{(n\sigma)} = TS^{(n\sigma)} + \sigma\Omega + \sum_i \mu_i n_i^{(n\sigma)} \quad (3)$$

Применить теорему Эйлера к (2а) нельзя, поскольку площадь и объем не могут быть переменными для одной однородной функции.

Величины $n_i^{(n\sigma)} = n_i^{(p)} - n_i^{(I)} - n_i^{(II)}$ - это избыточное количество компонента i (см. рисунок 1).

Из (3) и (2В) получим аналог уравнения Гиббса-Дюгема для поверхностного слоя:

$$S^{(n\sigma)} dT + \Omega d\sigma + \sum_i n_i^{(n\sigma)} d\mu_i = 0 \quad (4)$$

При постоянной температуре, разделив на Ω левую часть (4) получим

$$d\sigma + \sum_i \frac{n_i^{(n\sigma)}}{\Omega} d\mu_i = d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0$$

или

$$a_i = \Gamma_i = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j} \quad (5)$$

Выражение (5) дает термодинамическое определение адсорбции. Химические потенциалы при равновесии одинаковы в граничащих фазах и поверхностном слое. Производная в правой части (5) измерима.

Уравнение (5) дает возможность определять адсорбцию на границе раздела жидкой фазы и газа или двух жидких фаз. Рассмотрим простейший случай. В двухкомпонентной системе газ (А) – жидкий раствор (А-В) происходит существенная адсорбция одного из компонентов (А), второй же компонент практически не адсорбируется. В этом случае уравнение (5) можно переписать в виде:

$$a_A = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_A}\right)_{T, \mu_B} = -\left(\frac{\partial \sigma}{RT \partial \ln p_A}\right)_{T, \mu_B} = -\left(\frac{\partial \sigma}{RT \partial \ln x_A}\right)_{T, \mu_B} \quad (6)$$

В правой части мы используем выражения для химического потенциала компонента в идеальном газе и разбавленном растворе, подчиняющемся закону Генри. Производные в уравнении (6) измеримы.

Рассмотрим адсорбцию на границе твердое вещество – газ. В этом случае величина a может быть определена весовым методом.

Термодинамический вывод уравнения Ленгмюра.

Уравнение Ленгмюра связывает адсорбцию вещества на поверхности, a , с давлением пара того же вещества над поверхностью, p . В уравнении Ленгмюра речь идет о *монослойной адсорбции*, т.е. вещество может покрывать поверхность только одним слоем.

Адсорбция происходит на однородной поверхности, покрытой адсорбционными центрами. Адсорбция рассматривается, как “химическое” равновесие между свободным адсорбционным центром, молекулой в газе и адсорбированной молекулой (молекула + центр, *адсорбат*). На поверхности свободные центры и адсорбат образуют идеальный раствор.

Химический потенциал адсорбата на поверхности:

$$\mu_{ad}(n\epsilon) = \mu_{ad}^0(n\epsilon) + RT \ln \theta$$

Химический потенциал свободных адсорбционных центров:

$$\mu_y(n\epsilon) = \mu_y^0(n\epsilon) + RT \ln(1 - \theta)$$

Стандартные потенциалы определяются при $\theta = 1$ и $\theta = 0$, соответственно.

Условие равновесия при монослойной адсорбции:

$$\mu_y^0(n\epsilon) + RT \ln(1 - \theta) + \mu^0(\text{газ}) + RT \ln \frac{p}{p^0} =$$

$$\mu_{ad}(n\epsilon) = \mu_{ad}^0(n\epsilon) + RT \ln \theta$$

$$\Delta G_T^0 = \left\{ \mu_{ad}^0(n\epsilon) - \mu^0(\text{газ}) - \mu_y^0(n\epsilon) \right\} = -RT \ln K \quad (7)$$

Отсюда, термодинамическая константа равновесия адсорбции равна

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta) \times \left(\frac{p}{p^0}\right)};$$

Практическая константа адсорбции равна

$$K_p = \frac{\theta}{(1-\theta) \times p}. \quad (8)$$

Далее,

$$K_p \times p - K_p \times p \times \theta = \theta,$$

$$\theta = \frac{K_p \times p}{(1 + K_p \times p)} \quad (9)$$

$$a = a_m \times \theta = a_m \times \frac{K_p \times p}{(1 + K_p \times p)} \quad (10)$$

Последняя строчка представляет собой уравнение Ленгмюра для монослойной адсорбции.

При $p \rightarrow \infty$, $\theta \rightarrow 1$, $a \rightarrow a_m$.

При малых p справедливо уравнение Генри для адсорбции

$$a = a_m \times K_p \times p \quad (11)$$

Изотерма монослойной адсорбции Ленгмюра приводится на рисунке 3.

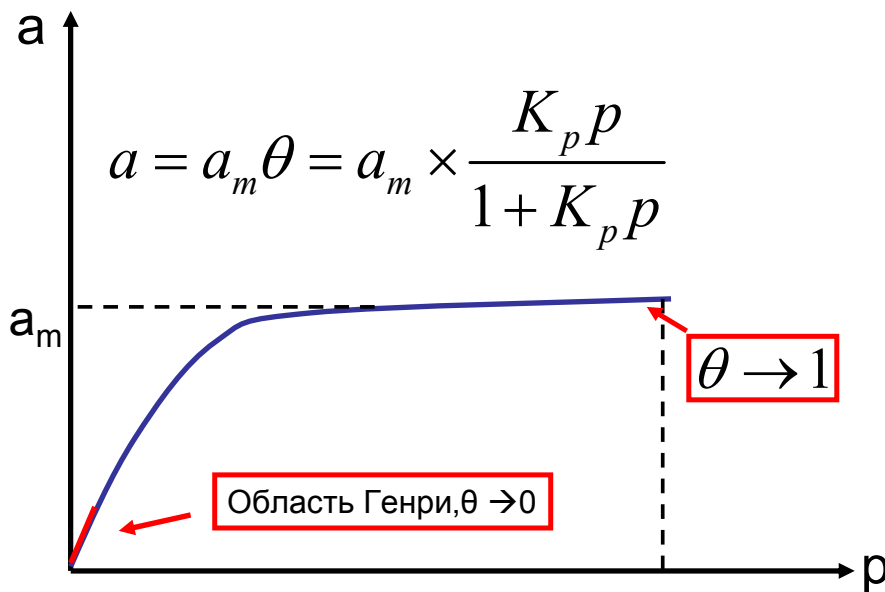


Рис. 3. Изотерма Ленгмюра.

Основные постулаты модели Ленгмюра:

- 1) На поверхности каждый адсорбционный центр взаимодействует только с одной молекулой;
- 2) Адсорбционные центры и адсорбированные молекулы образуют на поверхности идеальный раствор.

В уравнении (10) можно перейти к обратным координатам:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m * K_p * p} + \frac{1}{a_m} \quad (12)$$

Обработка экспериментальной линейной зависимости $1/a$ от $1/p$ даст константу K_p и предельное заполнение a_m .

Изобара адсорбции - это зависимость a от температуры T при постоянном давлении. Зависимость константы адсорбции от температуры имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{ad}^0}{RT^2} \quad (13)$$

Энтальпия адсорбции всегда меньше нуля, поэтому с ростом температуры K_p стремится к нулю и адсорбция стремится к нулю:

$$a = a_m \times \theta = a_m \times \frac{K_p \times p}{(1 + K_p \times p)} \rightarrow 0; T \rightarrow \infty; \quad (14)$$

Наоборот, при $T \rightarrow 0$ степень заполнения стремится к единице.

Изостера адсорбции - это зависимость давления от температуры при фиксированной степени заполнения. Изостерическая теплота десорбции

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta H_\theta}{RT^2} = - \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_\theta = - \frac{\Delta H_{ad}}{RT^2} \quad (15)$$

Формула (15) следует из (9) и (13).

Для того, чтобы с ростом температуры степень заполнения сохранялась, нужно, чтобы равновесное давление росло с той же скоростью, с какой падает константа равновесия адсорбции.

Конкурентная адсорбция по Ленгмюру.

Допустим, что на одной поверхности адсорбируются одновременно i компонентов.

Постулаты Ленгмюра сохраняются. Тогда условие равновесия для компонента i имеет вид

$$K_p^{(i)} = \frac{\theta_i}{\theta_0 \times p_i} \quad (16)$$

где $\theta_i; \theta_0$ - доля адсорбционных центров, занятых молекулами компонента i и свободных центров на поверхности, соответственно.

Выразим из этого уравнения θ_i :

$$\theta_i = K_p^{(i)} \theta_0 \times p_i \quad (17)$$

Доля свободных центров θ_0 равна

$$\theta_0 = 1 - \sum_i \theta_i = 1 - \sum_i K_p^{(i)} \theta_0 p_i ; \quad \theta_0 = \frac{1}{1 + \sum_i K_p^{(i)} p_i} \quad (18)$$

Для степени заполнения любого компонента получаем:

$$\theta_i = \theta_0 K_p^{(i)} p_i = \frac{K_p^{(i)} p_i}{1 + \sum_i K_p^{(i)} p_i} \quad (19)$$

Адсорбция любого компонента \dot{i} выражается формулой

$$a_i = a_m \theta_i = a_m \frac{K_p^{(i)} p_i}{1 + \sum_i K_p^{(i)} p_i} \quad (20)$$

Предельная адсорбция a_m одинакова для всех компонентов.

Неленгмюровские изотермы.

Экспериментальные изотермы не всегда описываются уравнением Ленгмюра. Возможные причины отклонений :

- 1) Неоднородность поверхности.
- 2) Зависимость K_p от степени заполнения, часто - уменьшение константы адсорбции по мере увеличения степени заполнения.
- 3) Ассоциация адсорбированных молекул на поверхности.

Эмпирические изотермы описывают адсорбцию при определенных степенях заполнения (редко – изотермы целиком!):

$$a = const \times p^{\frac{1}{n}}, \text{ где } n = 1-5, \text{ (изотерма Френдлиха)}$$

$$a^m = C_1 + C_2 \ln p \text{ (логарифмические изотермы)}$$

Изотерма БЭТ.

Уравнение БЭТ связывает адсорбцию вещества на поверхности, a , с давлением пара того же вещества над поверхностью, p . Уравнение описывает *полимолекулярную* адсорбцию. На каждом адсорбционном центре может находиться K молекул адсорбата (от $k = 0$ до бесконечности).

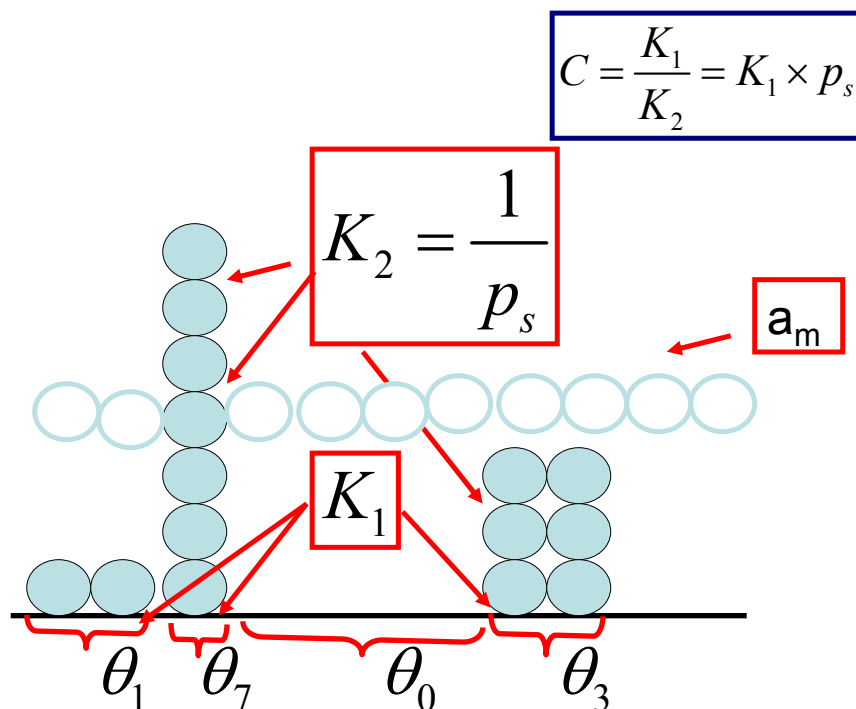


Рис. 4. Основные параметры модели БЭТ. В результате обработки экспериментальных данных определяются параметры C и a_m .

Модель описывает адсорбцию в интервале давлений от 0 до давления насыщенного пара адсорбируемого вещества p_s . Когда давление достигает p_s , начинается конденсация вещества на поверхности. Образуется объемная фаза.

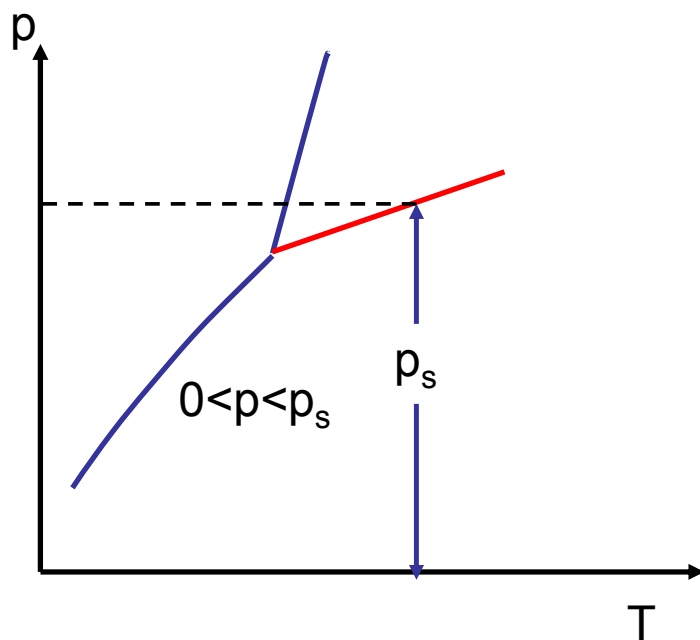


Рис. 5. Интервал давления на диаграмме состояния адсорбируемого вещества, в котором происходит адсорбция.

На каждом адсорбционном центре может находиться от 0 до k молекул адсорбата, поэтому

$$(\theta_0 + \theta_1 + \dots + \theta_k + \dots) = 1 \quad (21)$$

$\theta_0; \theta_i$ — доля свободных центров и центров, на которых адсорбировано i молекул, соответственно.

Первый слой адсорбированного вещества взаимодействует с поверхностью. Равновесие описывается константой K_1 :

$$K_1 = \theta_1 / (\theta_0) p; \quad \theta_1 = K_1 (\theta_0) p \quad (22)$$

Для равновесия во втором слое, где молекулы адсорбата взаимодействуют с молекулами адсорбата из первого слоя, справедливо соотношение:

$$K_2 = \theta_2 / \{(\theta_1) * p\} \quad (23)$$

Значение константы K_2 в модели задается

$$K_2 = \frac{1}{p_s} \quad (24)$$

Следовательно,

$$\theta_2 = K_2 \times p \times \theta_1 = \theta_1 \frac{p}{p_s} \quad (25)$$

Введем параметр С:

$$C = K_1 / K_2 = K_1 p_s \quad (26)$$

В результате, из (24), (25) и (21) получаем:

$$\theta_2 = (\theta_1) * (p/p_s) = K_1 \theta_0 p * (p/ p_s) = C \theta_0 \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 \quad (27)$$

Равновесие в любом слое, начиная со второго, описывается с помощью константы K_2 . Она характеризует взаимодействие адсорбат-адсорбат. Для слоя с номером К получим

$$K_2 = \frac{\theta_k}{\theta_{k-1} \times p}; \quad \theta_k = K_2 \times \theta_{k-1} \times p$$

$$\theta_{k-1} = K_2 \times \theta_{k-2} \times p; \quad \theta_k = \theta_{k-2} \times \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 \quad \text{и т.д.};$$

$$\theta_k = \theta_1 \times \left(\frac{p}{p_s} \right)^{k-1} = K_1 \times \theta_0 \times p \times \left(\frac{p}{p_s} \right)^{k-1} \quad (28)$$

В результате, для любого k получаем:

$$\theta_k = C \times \theta_0 \times \left(\frac{p}{p_s} \right)^k \quad (29)$$

Подставляем (29) в (21)

$$(\theta_0 + C * (\theta_0) * (p/ p_s) + C * (\theta_0) * (p/ p_s)^2 + \dots C * (\theta_0) * (p/ p_s)^k \dots) = 1$$

$$\theta_0 * (1 + C * \{ (p/p_s) + (p/p_s)^2 + \dots + (p/p_s)^k \dots \}) = 1 \quad (30)$$

В фигурных скобках - бесконечная геометрическая прогрессия без первого слагаемого (единицы!), причем $(p/p_s) < 1$. Сумма в фигурных скобках равна

$$\sum_k (p/p_s)^k = \frac{1 - (p/p_s)^k}{1 - (p/p_s)} - 1 = \frac{1}{1 - (p/p_s)} - 1 \quad (31)$$

следовательно, получаем из (30) и (31)

$$\begin{aligned} \theta_0 * \left(1 + \frac{C}{1 - p/p_s} - C \right) &= \theta_0 * \left(\frac{1 - p/p_s + C - C + C * (p/p_s)}{1 - p/p_s} \right) \\ &= \theta_0 * \left(\frac{1 + (C - 1) * (p/p_s)}{1 - p/p_s} \right) = 1 \end{aligned} \quad (32)$$

В результате:

$$\theta_0 = \left(\frac{1 - p/p_s}{1 + (C - 1) * (p/p_s)} \right) \quad (33)$$

Теперь запишем выражение для адсорбции. Нужно учесть, сколько именно молекул находится на каждом адсорбционном центре. Посмотрим на формулу (30). Первое слагаемое в скобках, единица, пропадает, поскольку это доля свободных центров. Выносим за скобки (p/p_s) :

$$a = a_m * C * (p/p_s) * \theta_0 \{ 1 + 2 * (p/p_s) + \dots + k * (p/p_s)^{k-1} \dots \} \quad (34)$$

a_m - это предельная адсорбция в слое. В модели БЭТ она одинакова во всех слоях, т.е. в заполненном слое с любым номером находится одинаковое количество адсорбированных молекул. Остается провести суммирование.

Заметим, что выражение в фигурных скобках в уравнении (34) - это производная от выражения в скобках (30).

Поэтому, продифференцировав по (p/p_s) сумму $\frac{1}{1-(p/p_s)} - 1$, получим

$$\frac{1}{(1-(p/p_s))^2}.$$

Выражение для адсорбции (34) преобразуется к виду

$$a = \frac{a_m \theta_0 C \left(\frac{p}{p_s} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s} \right)^2} \quad (35)$$

Подставляем выражение для θ_0 из (33) в (35), получаем:

$$a = \frac{a_m * C * (p/p_s) * (1-(p/p_s))}{\{1+(C-1)*(p/p_s)\} * \{1-(p/p_s)\}^2} = \frac{a_m * C * (p/p_s)}{\{1+(C-1)*(p/p_s)\} * \{1-(p/p_s)\}} \quad (36)$$

Уравнение содержит две неизвестных константы - a_m и C . Первая из них особенно интересна. Это предельное количество молекул в слое. С помощью a_m определяют площади поверхностей, на которых идет адсорбция (чаще всего по азоту!).

Перегруппировываем сомножители, берем обратные величины от обеих частей

$$\frac{1}{a} \times \frac{1}{\left(1 - \frac{p}{p_s} \right)} = \frac{1}{a_m C} \times \frac{1}{\left(\frac{p}{p_s} \right)} + \frac{C-1}{a_m C} \quad (37)$$

В уравнении (37) слева – измеримые величины: адсорбция a и отношение давлений

$$\left(\frac{p}{p_s} \right).$$

Правая часть – это линейная функция от аргумента $\frac{1}{\left(\frac{p}{p_s} \right)}$.

Уравнение БЭТ представляют в виде

$$y = \frac{1}{a_m C} x + \frac{C-1}{a_m C}$$

$$\frac{1}{a} \times \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)^{-1}$$

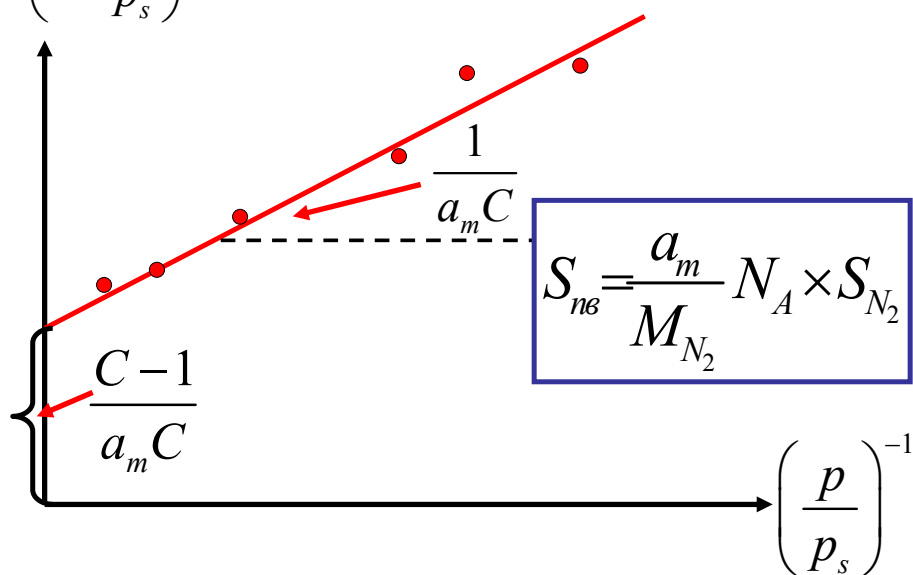


Рис. 5. График экспериментальной линейной зависимости, с помощью которого в методе БЭТ определяют параметр a_m .

По экспериментальным значениям x и y определяют C и a_m . Константа a_m позволяет определить эффективную площадь поверхности образца (метод БЭТ):

$$S\left(\frac{m^2}{g}\right) = \frac{s \times a_m \left(\frac{g}{g}\right) \times N_A}{M}$$

S - эффективная площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата. Чаще всего для определения эффективной площади используют адсорбат азот.

$$s(N_2) = 15 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2.$$

Обсуждение модели БЭТ.

Лекция 15

Е. стр. 308-313, стр.319-325

Термодинамика необратимых процессов.

Что мы уже знаем о равновесных и неравновесных состояниях, равновесных и неравновесных процессах?

Равновесие.

Состояние равновесия описывается термическим уравнением состояния

$$V = f(p, T, n_i)$$

Условия равновесия:

$$dS_{U,V,n} = 0$$

$$dG_{p,T,n} = 0, \quad dF_{V,T,n} = 0, \quad dH_{p,S,n} = 0, \quad dU_{V,S,n} = 0$$

Если система выходит из состояния равновесия (конечно, не самопроизвольно!), например, при постоянном давлении, температуре и числе молей, то ее энергия Гиббса возрастает:

$$(dG)_{T,p,n_i} > 0$$

В состоянии равновесие энергию Гиббса можно себе представить, как функцию

$$G = \varphi(p, T, n_i)$$

Это – другая форма уравнения состояния.

Состояние равновесие – это состояние, в котором все параметры системы постоянны во времени, а интенсивные параметры (T , p , μ) одинаковы по всей системе.

В *стационарном состоянии*, все параметры постоянны во времени, однако, интенсивные параметры в разных частях системы могут быть разными (существуют градиенты интенсивных параметров).

Равновесный (квазистатический) процесс – это последовательность равновесных состояний. Для описания равновесного процесса не используется понятие *времени*.

Примеры равновесных процессов: расширение идеального газа против внешнего давления, равного внутреннему, ($p_{внут} = p_{внеш}$); перенос тепла от температуры T_1 к T_2 при

$T_1 = T_2$, химическая реакция при $\Delta G = 0$. Это как бы «предельный случай процесса», такой процесс должен идти бесконечно медленно.

Равновесный процесс описывается фундаментальным уравнением (объединенным уравнением Первого и Второго законов):

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

Если условия равновесия нарушены, состояние системы называется *неравновесным*.

Неравновесный процесс проходит через неравновесные состояния.

Второй закон устанавливает направление неравновесных процессов. В самопроизвольном неравновесном процессе энтропия возникает или производится внутри системы:

$$dS_i > 0 \quad (2)$$

Это производство при определенных ограничениях выглядит как рост энтропии всей системы:

$$dS_{U,V,n} > 0, \quad (3)$$

или, например, как падение энергии Гиббса системы:

$$dG_{p,T,n} < 0 \quad (4)$$

Уравнения (2-4) указывают направление неравновесных процессов, но ничего не говорят о скорости их протекания.

Основная задача термодинамики необратимых процессов состоит в получении выражений, связывающих dS_i с экспериментально измеряемыми величинами. Записываются уравнения для скорости производства (возникновения) энтропии P , в которые входит время:

$$P = dS_i/dt \quad (5)$$

Принцип локального равновесия.

Если состояние системы - неравновесное, это означает, что интенсивные параметры могут быть неодинаковы в разных частях системы.

Согласно принципу *локального равновесия* неравновесную систему можно разбить на *физически бесконечно малые объемы*, внутри которых равновесие существует. Внутри таких объемов флуктуации физических величин должны быть существенно меньше самих этих величин. Можно показать, что для идеального газа при нормальной температуре данное условие выполняется в объемах до сотен кубических нанометров.

Внутри локальных областей справедливо фундаментальное уравнение:

$$du = Tds - pdv + \sum \mu_i dn_i \quad (6)$$

Экстенсивные параметры U, S, N_i – относятся к локальной области. Интенсивные параметры T, p, μ_i постоянны внутри локальной области. Однако, в соседней «клеточке» температура, давление и химический потенциал - уже другие.

Локальное производство (возникновение) энтропии – это скорость производства энтропии в малом объеме:

$$\sigma = \frac{dS_i}{Vdt} > 0 \quad (7)$$

t -время.

Локальное возникновение энтропии представляется, как произведение обобщенных «потоков» на обобщенные «силы». Возможность такого представления должна быть показана для каждого конкретного процесса.

«Силы» F в неравновесной термодинамике пропорциональны градиентам (или разностям) интенсивных переменных, обычных термодинамических сил.

«Потоки» J – это величины, имеющие привычную размерность потоков {физическая величина/площадь/время}.

Потоки и силы *сопряжены*. Разность температур приведет к возникновению потока тепла J_Q . Разность химических потенциалов компонентов вызовет движение вещества из одной части системы в другую (поток диффузии J_D) и т.д. Разность химических потенциалов между продуктами и реагентами вызовет «поток химической реакции» J_{chem} . Если в системе действуют различные потоки и силы, то суммарное локальное производство энтропии равно

$$\sigma = \sum_1^k J_i F_i \quad (8)$$

Для обозначения скорости производства энтропии используются две буквы: σ и P . Это, соответственно, локальное и интегральное производство энтропии. Интегральная величина P относится ко всей системе:

$$P = \int_V \sigma dV \quad (9)$$

Мы не будем подробно обсуждать переход от σ к P , но из осторожности все формулы станем писать для локального производства энтропии.

Получим выражение для потоков и сил в нескольких реальных процессах.

Одномерная теплопроводность, теплоперенос. (см.также лекцию 4)

Представим себе, что в изолированной системе существует градиент температуры вдоль оси координат X (рис. 1). Рассмотрим кубик объема V . Он разделен на две половины. В каждой выполняется принцип локального равновесия, и мы можем ввести понятие температуры. Однако, температуры двух частей куба – разные, $T_2 > T_1$. Из области 2 в область 1 переходит поток тепла $dQ_1 = -dQ_2$.

Для производства S_i и скорости производства σ энтропии получаем (см. рисунок 1):

$$\begin{aligned}
 ds_i &= \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad \sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = \frac{\delta Q_1}{\Omega dt} \times \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \times \frac{1}{\Delta x} \right) = \\
 &= \frac{\delta Q_1}{\Omega dt} \times \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \times \frac{1}{T^2} \right)
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

Если изменение температуры происходит непрерывно вдоль координаты X , то

$$\frac{\Delta T}{\Delta x}$$

заменяют на производную (dT/dx);

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} * \frac{1}{T^2} = \frac{dT}{dx} * \frac{1}{T^2} = -\frac{grad(T)}{T^2}$$

Градиент должен быть меньше нуля! Поэтому появляется знак «минус».

$$\frac{-grad(T)}{T^2} \text{ - это «сила», } \frac{\delta Q_1}{\Omega dt} \text{ - это поток.}$$

Окончательно, получаем

$$\sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = \frac{\delta Q_1}{\Omega dt} \times \frac{-grad(T)}{T^2}
 \tag{11}$$

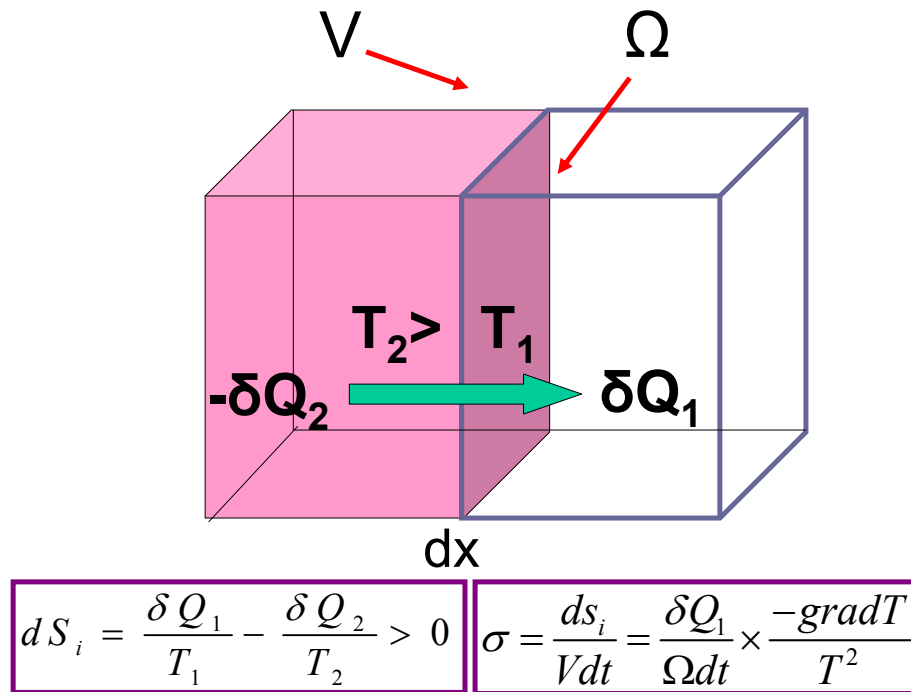


Рис.1. Скорость производства энтропии при теплопереносе.

Размерность силы - $\left\{ \frac{1}{\text{температура} \times \text{длина}} \right\}$,

размерность потока - $\left\{ \frac{\text{энергия}}{\text{время} \times \text{площадь}} \right\}$

Размерность σ - $\left\{ \frac{\text{энергия}}{\text{температура} \times \text{время} \times \text{объем}} \right\}$

Химическая реакция (см. также лекцию 6).

Для химической реакции при $p, T = \text{const}$:

$$\begin{aligned} (dG)_{T,p} &= -T dS_i = \{ \Sigma(v_{\text{прод}} \mu_{\text{прод}}) - \Sigma(v_{\text{реак}} \mu_{\text{реак}}) \} d\xi = \Delta G_{\text{реакции}} d\xi \\ &= -A d\xi \end{aligned}$$

(12)

$\Delta G_{\text{реакции}} = -A$. Разделим (12) на температуру T , объем V и продифференцируем по времени t . Получим выражение

$$\sigma = \frac{dS_i}{Vdt} = -\frac{d\xi}{Vdt} \times \frac{\Delta G}{T} = \frac{d\xi}{Vdt} \times \frac{A}{T} \quad (13)$$

Здесь A - химическое сродство, $\frac{A}{T}$ - «сила», $\frac{d\xi}{Vdt}$ - наблюдаемая скорость химической реакции, т.е. разность между скоростью прямой и обратной реакции, «поток».

$$\text{Размерность силы} - \left\{ \frac{\text{энергия}}{\text{температура}} \right\},$$

$$\text{Размерность потока} - \left\{ \frac{1}{\text{время} \times \text{объём}} \right\}.$$

$$\text{Размерность } \sigma - \left\{ \frac{\text{энергия}}{\text{температура} \times \text{время} \times \text{объем}} \right\}$$

В отличие от градиента температуры, химическое сродство A - скаляр. Оно не зависит от пространственных координат. Неравновесная система, в которой отсутствуют градиенты, называется *однородной*. Это простейшая неравновесная система.

Линейная связь между силами и потоками.

Вблизи равновесия, при малых значениях сил, т.е. когда малы градиенты и разности между интенсивными параметрами в системе, разумным выглядит предположение о линейной связи между потоками и силами.

Можно представить «поток», как функцию «силы», и разложить его в ряд Маклорена

$$J_i = J_i(F_i = 0) + \left(\frac{dJ_i}{dF_i} \right) F_i + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 J_i}{dF_i^2} \right) F_i^2 + \dots \quad (14)$$

При нулевой силе поток обращается в нуль. Это – состояние равновесия. Первое слагаемое в правой части равно нулю. Вблизи равновесия можно пренебречь всеми членами ряда в правой части, кроме второго, т.е. можно записать

$$J_i = \left(\frac{dJ_i}{dF_i} \right) F_i. \quad (15)$$

Мысль о линейной связи между потоками и силами вблизи равновесия основана, однако, не на умозрительном уравнении (15), а на экспериментальных данных для различных процессов.

Для теплопроводности существует закон Фурье:

$$\frac{\delta Q_1}{\Omega dt} = -\alpha_T \times grad(T) \quad (16)$$

где α_T - коэффициент теплопроводности, не зависящий от градиента (разности) температур.

Размерность α_T - $\left\{ \frac{\text{энергия}}{\text{температура} \times \text{время} \times \text{длина}} \right\}$

Уравнение (16) – пример экспериментального линейного закона.

В общем виде линейную связь между «потоками» и «силами» можно выразить соотношением

$$J_i = L_i * F_i \quad (17)$$

L_i называют феноменологическим коэффициентом.

Соединяя соотношение (8) и (17) получаем, если действует одна сила:

$$\sigma = L_i F_i^2 \quad (18)$$

В случае теплопроводности, объединяя (11) и (16), получим

$$\frac{\delta Q_1}{\Omega dt} = -\alpha_T \times grad(T) = -T^2 \alpha_T \times \frac{grad(T)}{T^2}; \quad (19)$$

$$L_Q = T^2 \alpha_T$$

$$\sigma = \alpha_T \times grad(T) \frac{grad(T)}{T^2} = \alpha_T \times \left(\frac{grad(T)}{T} \right)^2 = L_Q \times \left(\frac{grad(T)}{T^2} \right)^2 \quad (20)$$

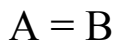
Другие примеры экспериментальных линейных законов.

Химическая реакция.

Скорость производства энтропии в этом случае выражена соотношением (13).

Поток представляет собой обычную скорость химической реакции Γ , равную разности скоростей прямой (Γ_1) и обратной (Γ_{-1}) реакций.

Найдем связь между потоком и силой в случае химической реакции. Рассмотрим простейшую реакцию в идеальной газовой смеси



и получим выражение для скоростей с помощью *кинетического закона действующих масс* (это тот экспериментальный закон, на который мы опираемся в данном случае!):

$$r_1 = k_1 c_A; r_{-1} = k_{-1} c_B; K = \frac{c_B}{c_A} = \frac{p_B}{p_A} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (21)$$

k_1, k_{-1} - константы скорости прямой и обратной реакций, соответственно. K - константа равновесия.

Из определения химического сродства A следует, что

$$A = -\Delta G = -\Delta G_T^0 - RT \ln Q = RT \ln K - RT \ln \frac{c_B}{c_A} \quad (22)$$

Подставляя выражения для K из (21), получаем:

$$RT \ln \left(\frac{k_{-1} c_B}{k_1 c_A} \right) = RT \ln \left(\frac{r_{-1}}{r_1} \right) = -A = \Delta G$$

$$\Gamma = r_1 - r_{-1}$$

$$\frac{r_{-1}}{r_1} = e^{-\frac{A}{RT}} = e^{\frac{\Delta G}{RT}}$$

и

$$\frac{d\xi}{dt} \times \frac{1}{V} = r = r_1 - r_{-1} = r_1 \times \left(1 - e^{-\frac{A}{RT}} \right) = r_1 \times \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right) \quad (23)$$

Уравнение (23) показывает, что между силой и потоком в случае химической реакции *нет* линейной связи. Только при малых значениях сродства ($A \ll RT$) можно записать:

$$r = r_1 \left(1 - 1 - \frac{\Delta G}{RT} \right) = -r_1 \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) = r_1 \left(\frac{A}{RT} \right) = \frac{r_1}{R} \left(\frac{A}{T} \right) \quad (24)$$

$$L_{chem} = \frac{r_1}{R}$$

Для того, чтобы выполнялось соотношение (24) необходимо, чтобы сродство химической реакции при температурах 300К было меньше 2.5 кДж/моль.

Обсуждение уравнения (23) и (24). Кинетический и термодинамический контроль за ходом химической реакции. Сравнение линейных уравнений (19) и (24).

В результате уравнение для скорости производства энтропии в химической реакции можно записать как

$$\sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = \frac{A}{T} \times \frac{d\xi}{Vdt} = \frac{r_1}{R} \times \left(\frac{A}{T} \right)^2 = L_{chem} \left(\frac{A}{T} \right)^2 \quad (25)$$

Два правых равенства выполняются только в линейном приближении.

На примере уравнений (24) видно, что феноменологический коэффициент не является константой. Величина r_1 — это скорость прямой реакции, которая должна меняться при движении системы к равновесию.

Перекрестные эффекты.

Пусть в системе есть две силы и два связанных с ними потока, соответственно,

$$J_1, F_1 \text{ и } J_2, F_2.$$

В этом случае сила провоцирует не только «свой» поток (т.е. F_1 - поток J_1), но и поток сопряженный (F_1 – поток J_2) и т.п. Возникают *перекрестные эффекты*. Для линейных процессов можно записать:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} * F_1 + L_{12} * F_2 \\ J_2 &= L_{21} * F_1 + L_{22} * F_2 \end{aligned}$$

$$L_{11}, L_{22} > 0 \quad (26)$$

Перекрестные эффекты – экспериментальный факт.

Например, если в системе есть градиенты температуры (сила F_1) и химического потенциала (сила F_2), то возникнет поток тепла, вызванный разностью химических потенциалов (эффект Дюфура) и поток вещества, вызванный разностью температур (термодиффузия).

Феноменологические коэффициенты L_{12} , L_{21} называются *перекрестными*.

Соотношения Онсагера и принцип Кюри.

Соотношения Онсагера накладывают ограничения на перекрестные феноменологические коэффициенты:

$$L_{12} = L_{21} \text{ (соотношение Онсагера)} \quad (27)$$

и тогда

$$\sigma = L_{11} * F_1^2 + L_{22} * F_2^2 + 2L_{12} * F_1 * F_2 \quad (28)$$

Соотношения Онсагера следуют из принципа микроскопической обратимости.

Согласно *принципу Кюри*, для возникновения перекрестных эффектов силы должны иметь одинаковую тензорную размерность, т.е. должны быть обе либо скалярами, либо векторами, либо тензорами. Силы разной тензорной размерности не могут вызвать перекрестных эффектов. Для них

$$L_{12} = L_{21} = 0 \quad (29)$$

Например, химическое сродство - скаляр, а градиент температуры - вектор, поэтому, в этом случае перекрестных эффектов не возникает. Градиенты температуры и химического потенциала – векторы. В этом случае выполняется соотношение (27), но не (29).

Принцип минимального производства энтропии и теорема Пригожина.

Равновесная термодинамика построена на экстремальных принципах. Второй закон представляет собой экстремальный принцип. В линейной термодинамике необратимых процессов был сформулирован принцип минимального производства энтропии в стационарных состояниях.

В стационарном состоянии производство энтропии достигает минимального значения, совместимого с наложенными на систему ограничениями.

Стационарными называются такие состояния системы, в которых

- а) переменные состояния не меняются со временем,
- б) некоторые силы F_i искусственно поддерживаются на заданном уровне, то есть внутри системы принудительно сохраняются градиенты некоторых интенсивных параметров.

Условие б) объясняет, почему система не может достичь равновесия и останавливается в стационарном состоянии. Если снять принуждение и сделать силы F_i «свободными», система со временем перейдет в равновесное состояние.

В стационарном состоянии (в отличие от равновесного!) производство энтропии не прекращается.

На систему кроме сил F_i действуют и силы F_k , которые могут меняться свободно. Докажем следующую теорему:

Для того, чтобы производство энтропии в стационарном состоянии было минимальным относительно возможных изменений свободных сил F_k , необходимо и достаточно, чтобы потоки J_k , сопряженные этим силами, были равны нулю.

Доказательство проведем для простейшего случая, когда на систему действуют только две силы. Одну из них (F_1) поддерживают постоянной. Пусть производная от производства энтропии по свободной силе F_2 обращается в нуль

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial F_2} \right)_{F_1} = 0 \quad (30)$$

Покажем, что в этом случае в системе выполняется условие

$$J_2 = 0 \quad (31)$$

Пусть перекрестные эффекты возможны.
Тогда

$$\sigma = L_{11} F_1^2 + 2L_{12} F_2 F_1 + L_{22} F_2^2$$

и

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial F_2} \right)_{F_1} = 2L_{22} F_2 + 2L_{12} F_1 = 0 \quad (32)$$

или

$$F_2 = -\frac{L_{12}}{L_{22}} F_1 \quad (33)$$

Для потоков получаем

$$J_1 = L_{11}F_1 + L_{12}F_2 = \left(L_{11} - \frac{(L_{12})^2}{L_{22}} \right) F_1 \quad (34)$$

$$J_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2 = \left(L_{21} - L_{22} \frac{L_{12}}{L_{22}} \right) F_1 = 0 \quad (35)$$

Проведя рассуждение в обратном направлении, докажем *необходимость* условия (30).

Примеры выполнения теоремы Пригожина.

Статистическая термодинамика.

Е. стр.175-177, стр.187-193.

Необходимо связать понятия феноменологической термодинамики с атомно-молекулярными теориями.

В узком смысле - задача состоит в том, чтобы выразить термодинамические величины через молекулярные параметры.

Макросостояние системы - характеризуется термодинамическими параметрами: температурой, давлением, объемом. Макросостоянию соответствуют внутренняя энергия, энтропия, энергия Гиббса и т.д.

Чтобы задать *микросостояние системы* нужно точно охарактеризовать мгновенное состояние каждой из частиц, входящих в систему (импульсы, координаты каждой частицы).

Одному макросостоянию может соответствовать множество микросостояний. Обозначим количество микросостояний данного макросостояния буквой W .

W - *термодинамическая вероятность состояния*. В отличие от обычной вероятности, термодинамическая вероятность не нормирована, т.е. $W \geq 1$.

Качественная связь между энтропией и количеством микросостояний системы.

Увеличение количества микросостояний – это увеличение хаоса. Интуитивно ясно, что хаос растет при равновесном плавлении, испарении и сублимации. Газообразное состояние более хаотично и т.п. Мы знаем, что энтропии плавления и испарения, рассчитанные по формулам феноменологической термодинамики – величины положительные. Итак, увеличение хаоса – это, как правило, увеличение числа микросостояний и увеличение энтропии.

Энтропия как функция W . Какой вид имеет функциональная зависимость $S = f(W)$?

Пусть наша система состоит из двух слабосвязанных частей (например, кусок железа и над ним - газ неон). Энтропия системы в целом будет суммой энтропий двух частей. Термодинамическая вероятность системы в целом будет равна произведению термодинамических вероятностей подсистем, поскольку любое микросостояние железа может соединиться с любым из микросостояний неона. Итак:

$$S = f(W),$$

$$S_{Ne} + S_{Fe} = f(W_{Fe}) + f(W_{Ne}) = f(W_{Ne} \times W_{Fe}) = S_{Fe+Ne} \quad (1)$$

Соотношение (1) будет выполнено, если функция f - логарифм. Поэтому

$$S = f(W) = k \ln W \quad (2)$$

$$k = \frac{R}{N_A} - \text{множитель, имеющий размерность энтропии.}$$

Уравнение (2) определяет величину, которую можно назвать *статистическим аналогом энтропии*. Выбор k в качестве множителя должен обеспечить совпадение статистического аналога с *феноменологической энтропией*, определенной в лекции 4.

Рассмотрим систему при постоянных энергии, числе частиц (раньше мы говорили “числе молей”) и постоянном объеме. Система не достигла равновесия, но она движется к нему. В момент равновесия энтропия должна достигнуть максимума. Равновесному состоянию должно соответствовать максимальное число микросостояний. Для подсчета количества микросостояний необходима модель системы.

Метод ячеек Больцмана.

Е. стр. 193-200

В системе из N частиц задана полная энергия U и объем V .

У системы есть r уровней энергии, на которых могут располагаться частицы. Значения энергии частиц на уровнях, ε_i , заданы. Энергия системы, U , складывается из энергий отдельных частиц:

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots n_r$$

$$E = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + n_3 \varepsilon_3 + \dots n_r \varepsilon_r \quad (3)$$

$$V = \text{const}$$

Макросостояние задается указанием количества частиц на каждом из уровней энергии. Микросостояние задается указанием номеров частиц, находящихся на каждом уровне. В методе Больцмана частицы *различимы*, и каждой можно присвоить номер. Посчитаем число микросостояний для системы из трех частиц, находящихся на трех уровнях энергии,

$$E = 6, \varepsilon_1 = 1, \varepsilon_2 = 2, \varepsilon_3 = 4. \text{ Рассмотрим макросостояния } 1$$

$$(n_1 = 2, n_2 = 0, n_3 = 1) \text{ и } 2 (n_1 = 0, n_2 = 3, n_3 = 0) \text{ (см. рис. 1)}$$

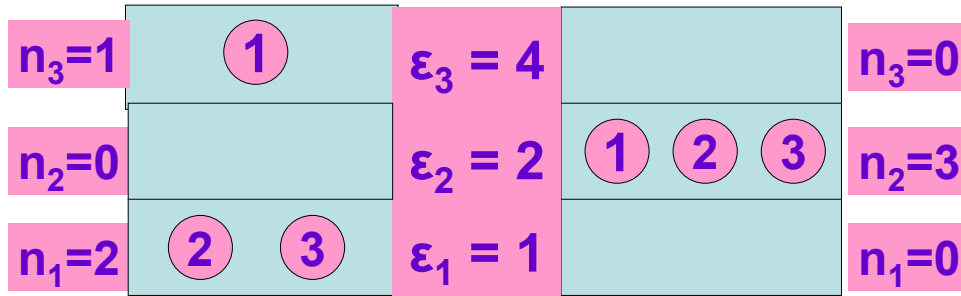
Количество микросостояний (термодинамическую вероятность макросостояния) можно подсчитать по формуле:

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3!}, \quad W(1) = 3, \quad W(2) = 1 \quad (4)$$

У первого макросостояния - три микросостояния, у второго - одно.

Общая формула для подсчета количества микросостояний (N частиц, r уровней)

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_r!}$$



$$W = \frac{3!}{1!0!2!} = 3$$

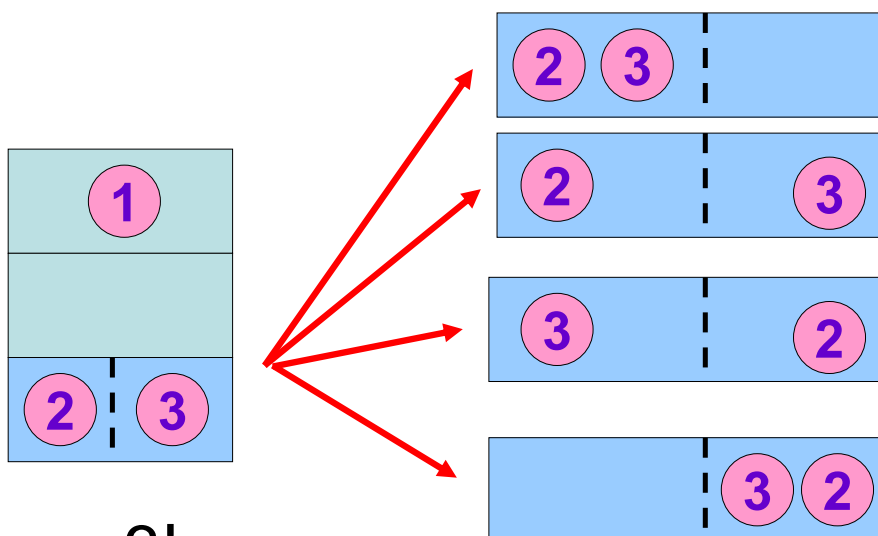
$$W = \frac{3!}{0!3!0!} = 1$$

Рис. 1. Подсчет числа микросостояний в методе ячеек Больцмана.

Учет вырожденности.

Вырожденность уровня (число!) – это количество уровней с одинаковой энергией. Пусть в нашем примере вырожденность уровня 1 равна 2. Уровень 1 как бы разбивается на два отделения с одинаковой энергией ϵ_1 . Тогда каждое из прежних микросостояний макросостояния 1 разобьется на 4 (см. рис.2) :

$$z^{n_1} = 4 \quad (z - \text{вырожденность, } n_1 - \text{число частиц на уровне}).$$



$$W = \frac{3!}{1!0!2!} \times 2^2 = 12$$

Рис.2. Подсчет числа микросостояний с учетом вырожденности.

Общая формула для W :

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!} \times \prod_{i=1}^r z_i^{n_i} \quad (5)$$

$$\ln W = \ln(N!) - \ln(n_1!) - \ln(n_2!) \dots - \ln(n_r!) + \sum_{i=1}^r n_i \ln z_i \quad (6)$$

Найдем максимум W при изменении величин n_i и выполнении условий (3). Энергетическая структура системы задана. Меняется количество частиц на уровнях. Максимум W (состояние с максимальным количеством микросостояний) должен соответствовать максимуму энтропии, т.е. равновесному состоянию системы. Используем формулу Стирлинга (она справедлива для больших N):

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2 \dots - n_r \ln n_r + \\ &+ \sum_{i=1}^r n_i + \sum_{i=1}^r n_i \ln z_i \end{aligned} \quad (8)$$

Найдем максимум $\ln W$, считая переменными числа частиц на уровнях n_i

$$d \ln W = 0$$

$$\begin{aligned} d \ln W &= -(\ln n_1 + 1)dn_1 - \dots - (\ln n_r + 1)dn_r + \sum_{i=1}^r \ln z_i dn_i = \\ &- (\ln n_1 + 1 - \ln z_1)dn_1 - \dots - (\ln n_r + 1 - \ln z_r)dn_r = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Поскольку $\sum_{i=1}^r dn_i = dN = 0$, единицы в скобках исчезают.

Получаем

$$-(\ln n_1 - \ln z_1)dn_1 - \dots - (\ln n_r - \ln z_r)dn_r = 0 \quad (10)$$

Необходимо найти набор n_i , удовлетворяющих соотношению (10) и дополнительным условиям (3). В дифференциальной форме условия (3) имеют вид

$$\sum_{i=1}^r dn_i = 0 \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^r \varepsilon_i dn_i = 0 \quad (12)$$

Находим *условный экстремум* $\ln W$ *методом Лагранжа*. Умножим уравнение (10) на (-1), условие (11) - на константу (α), а условие (12) - на (β) и сложим (10), (11) и (12):

$$\begin{aligned} & (\ln n_1 + \alpha + \beta\varepsilon_1 - \ln z_1) dn_1 + (\ln n_2 + \alpha + \beta\varepsilon_2 - \ln z_2) dn_2 + \\ & \dots (\ln n_r + \alpha + \beta\varepsilon_r - \ln z_r) dn_r = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

Предположим, что экстремум достигнут, и значения переменных n_1, n_2 в первых двух скобках ему соответствуют.

Подберем константы α и β таким образом, что бы первые две скобки обратились в ноль. Это всегда можно сделать, поскольку констант – две, и скобок (уравнений) - тоже две. Остальные скобки *обязаны* равняться нулю, поскольку остальные n_i – независимые переменные.

Теперь дополнительные условия (3) учтены, $(r-2)$ переменные можно рассматривать, как независимые и для равенства левой части нулю необходимо равенство нулю каждой из $(r-2)$ скобок

$$(\ln n_i + \alpha + \beta\varepsilon_i - \ln z_i) = 0 \quad n_i = z_i e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} \text{ для любого } i.$$

Просуммируем n_i :

$$\sum_{i=1}^r n_i = N = \sum_{i=1}^r z_i e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} = e^{-\alpha} \sum_{i=1}^r z_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (14)$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{i=1}^r z_i e^{-\beta\varepsilon_i}} = \frac{N}{Q}; \quad Q = \sum_{i=1}^r z_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (15)$$

$$n_i = \frac{N}{Q} z_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (16)$$

Величина Q называется *суммой по состояниям* для отдельной частицы или *молекулярной суммой по состояниям*. Суммирование ведется по всем уровням, доступным нашей

частице. В показателе степени у экспонент – энергии уровней, ε_i . Величину

$$\rho_i = \frac{n_i}{N} = \frac{z_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{Q} \quad (17)$$

или

$$\rho_i = \frac{n_i}{N} = \frac{z_i}{N} \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}} \quad (18)$$

назовем *вероятностью* нахождения частицы на уровне i . На этом мы заканчиваем рассмотрение метода ячеек Больцмана. Заметим, однако, что путь для расчета термодинамической вероятности и энтропии открыт. Подставив выражения (16) для n_i в формулу (8) для $\ln W$, получим выражение, связывающее энтропию с суммой по состоянию:

$$S = k \ln W = -k \sum_i n_i \ln(e^{-\beta \varepsilon_i}) + kN \ln Q = k\beta E + kN \ln Q \quad (19)$$

В лекции 17 мы получим похожее выражение для энтропии, используя модель канонического ансамбля Гиббса (см. уравнение 24 лекции 17).

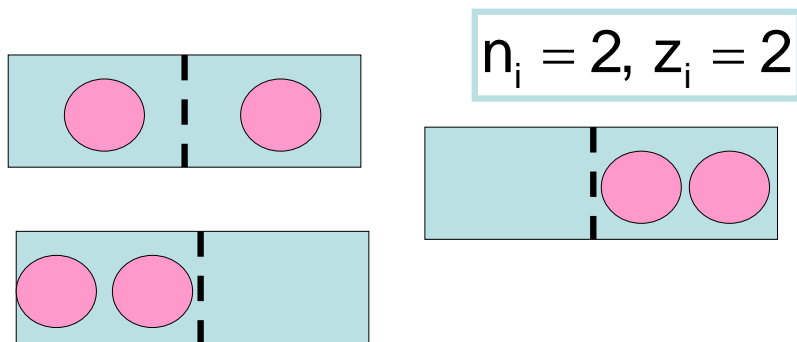
Модель Больцмана может быть применена только к идеальному газу (система невзаимодействующих частиц).

Недостатки статистики Больцмана: различимость частиц, использование формулы Стирлинга, невозможность применения к системам со взаимодействующими частицами.

Статистика Бозе-Эйнштейн.

В этой модели используется способ подсчета числа микросостояний, отличающийся от формулы (5). Учитываются законы квантовой физики.

Частицы неразличимы (устраняется недостаток статистики Больцмана). Обмен между уровнями не приводит к появлению новых микросостояний. Разные микросостояния возникают за счет вырожденности на одном уровне. Нужно разложить n_i частиц по z_i ящикам. Пример: $n_i=2$, $z_i=2$. $W_i=3$ (см. рисунок 3).



$$W_i = \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i! (z_i - 1)!} = 3$$

Рис. 3. Подсчет числа микросостояний на одном уровне по Бозе-Эйнштейну.

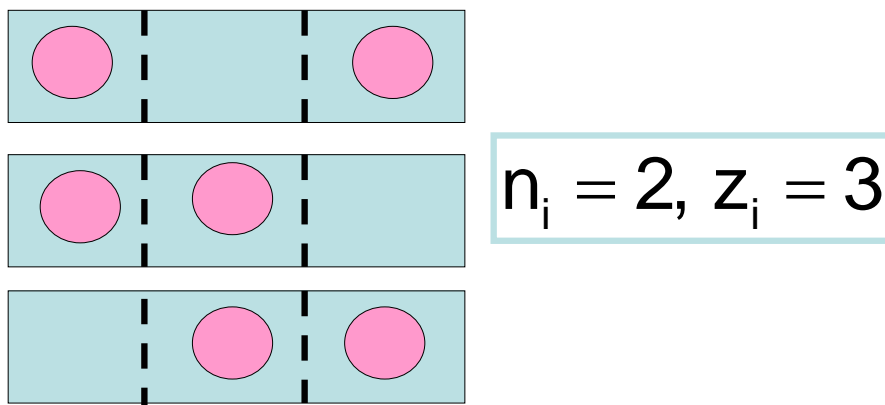
Число микросостояний системы $W = \prod_i W_i$

Статистика Ферми-Дирак.

Ещё один вариант квантовой статистики.

Частицы неразличимы (устраняется недостаток статистики Больцмана). Разные микросостояния возникают за счет вырожденности. Нужно разложить n_i частиц по z_i ящикам. В каждом ящике может быть только 1 или 0 частиц (ограничение, накладываемое принципом Паули!).

Для решения задачи нужно выбрать n_i занятых ящиков из общего числа z_i . В нашем примере $n_i = 2, z_i = 3$, (см. Рис. 4):



$$W_i = \frac{z_i!}{n_i! (z_i - n_i)!} = 3, \quad z_i > n_i$$

Рис. 4. Подсчет числа микросостояний по Ферми-Дираку.

$$\text{Число микросостояний системы } W = \prod_i W_i$$

Для статистик Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака можно найти максимум $\ln W$ (максимум энтропии системы при постоянных U, V, N) и определить значения n_i , соответствующие состоянию равновесия. Метод нахождения максимума – такой же, как в случае статистики Больцмана (см. уравнения (7)-(18)).

Сравнение формул для n_i в статистиках

Больцмана:

$$n_i = \frac{Z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}} \quad (20)$$

Бозе:

$$n_i = \frac{Z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} \quad (21)$$

Ферми – Дирака

$$n_i = \frac{Z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} \quad (22)$$

При больших значениях экспоненты ($e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \gg 1$) формулы (20)-(22) неразличимы.

Фазовое пространство.

Е. стр. 177-179, П. стр. 187-191.

Для статистического описания системы, Гиббс ввел понятие *фазового пространства*. *Фазовое гамма-пространство* (Γ) - это воображаемое пространство огромной размерности. Координатами в нем служат пространственные координаты (q) и импульсы (p) всех частиц входящих в систему, по f пространственных координат и f импульсов на каждую частицу в системе. Если частица может двигаться только, как целое, то $f = 3$. Для многоатомных молекул, кроме того, возможны вращения, колебания и т.д., и $f > 3$.

Одна точка в фазовом пространстве описывается $2fN$ координатами. Если нет *внутренних* степеней свободы, то необходимы $6N$ координат.

Точка в фазовом пространстве - это микросостояние системы. Множество точек - макросостояние, оно должно описываться макропараметрами системы. Такое множество точек называется ансамблем. Ансамбль - это огромное число копий нашей системы.

Каждая копия соответствует одному микросостоянию данного макросостояния.

По-прежнему, равновесное макросостояние при заданных условиях имеет максимальное число микросостояний.

Фазовое пространство должно описывать поведение реальной системы во времени. С течением времени, система внутри ансамбля должна переходить из одного микросостояния в другое.

Введем понятие *плотности вероятности* $\rho(p, q)$ в фазовом пространстве Γ :

$$dw = \rho(p, q)dpdq \quad (23)$$

dw - вероятность того, что наша система находится в малом объеме фазового пространства $d\Gamma = dpdq$.

$\rho(p, q)$ – непрерывная функция всех координат и импульсов в фазовом пространстве.

Свойства плотности вероятности $\rho(p, q)$ как математической функции, и как функции, описывающей поведение термодинамической системы.

Плотность вероятности $\rho(p, q)$ неотрицательна, непрерывна, как функция координат и импульсов, нормирована по всему фазовому пространству:

$$\rho(p, q) \geq 0, \quad \int_{\Gamma} \rho(p, q)dpdq = 1 \quad (24)$$

Очевидно, что $0 \leq w \leq 1$, а плотность вероятности может принимать любое неотрицательное значение. (см. продолжение в лекции 17).

Движение точки по фазовому пространству.

П. стр. 192-197

Движение системы в фазовом пространстве подчиняется законам механики.
Энергия системы имеет вид Гамильтониана

$$H = T(p_i) + U(q_i), \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right)_{q,p_j} = \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = \dot{q} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right)_{p,q_j} = - \left(\frac{\partial p_i}{\partial t} \right) = -\dot{p} \quad (1)$$

Заполним фазовое пространство копиями нашей системы в различных микросостояниях, и будем наблюдать за ней во времени. Рассмотрим элемент объема $\Delta\Gamma$ размерности «два». Проследим за изменением плотности вероятности внутри этого объема со временем.

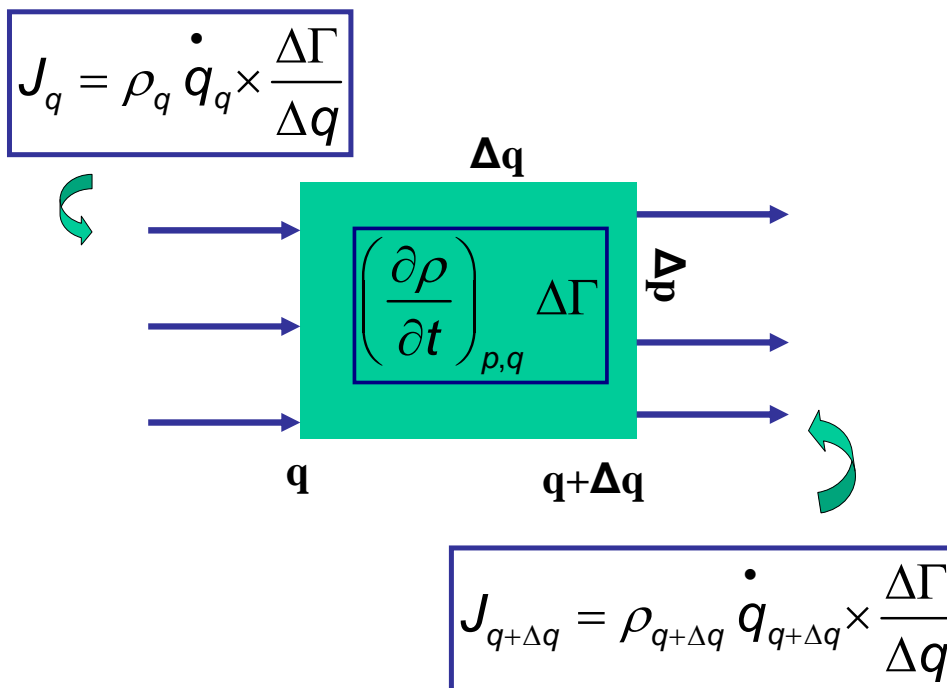


Рис. 1. К доказательству теоремы Лиувилля.

$\Delta\Gamma$ - это площадь квадрата, изображенного на рисунке 1. Сколько точек войдет и выйдет из квадрата через вертикальные стороны квадрата в единицу времени?

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_p \Delta \Gamma = \left\{ \left(\rho \dot{q}\right)(p, q) - \left(\rho \dot{q}\right)(p, q + dq) \right\} \frac{\Delta \Gamma}{dq} \quad (2)$$

В правой части уравнения – разность потоков, входящего и выходящего через боковые стороны квадрата, умноженная на длину боковой стороны. В левой части изменение числа частиц внутри единицы объема. Преобразуем уравнение, получим

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_p = - \frac{\partial \left(\rho \dot{q}\right)_p}{\partial q} \quad (3)$$

Такое же уравнение можно записать и для точек, входящих в квадрат (выходящих из квадрата) через верхнюю и нижнюю его стороны

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_q = - \frac{\partial \left(\rho \dot{p}\right)_q}{\partial p} \quad (4)$$

Полное изменение плотности в единицу времени, это

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} + \left\{ \frac{\partial \left(\rho \dot{q}\right)_p}{\partial q} + \frac{\partial \left(\rho \dot{p}\right)_q}{\partial p} \right\} = 0 \quad (5)$$

или

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} + \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} \right\} + \rho \left\{ \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} \right\} = 0 \quad (6)$$

Пользуясь свойствами Гамильтониана H , получим

$$\frac{\partial H}{\partial q} = -\dot{p}, \quad \frac{\partial H}{\partial p} = \dot{q}; \quad \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} = \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p}; \quad \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} = -\frac{\partial \dot{q}}{\partial q}$$

Последняя скобка в уравнении (6) обращается в ноль. В результате

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} + \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} \right\} = 0 \quad (7)$$

Соотношение (7) называется *теоремой Лиувилля*. Нас интересуют пространства, в которых

плотность вероятности в каждой точке не будет зависеть от времени, т.е. $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} = 0$

Для выполнения этого условия необходимо и достаточно, чтобы второе слагаемое в левой части (7) было равно нулю.

Покажем, что это произойдет в том случае, когда плотность вероятности ρ будет однозначной функцией энергии (гамильтониана) H . Тогда второе слагаемое можно переписать в виде

$$\left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} \right\} = \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p} \right\} = \frac{\partial \rho}{\partial H} \left\{ -\ddot{p}q + \dot{q}\ddot{p} \right\} = 0 \quad (8)$$

Обсуждение теоремы Лиувилля и соотношения (8)

Итак, плотность вероятности, не зависящая от времени, имеет вид

$$\rho = \rho(p, q) = \rho(H(p, q)) = \rho(E(p, q)) \quad (9)$$

(Вместо гамильтониана H используем привычное обозначение энергии, букву E).

Согласно соотношению (9), в точках с равной энергией плотность вероятности одинакова. При этом плотность вероятности не зависит от времени. Можно использовать гипотезу о равных априорных вероятностях для микросостояний с равной энергией. Тогда условие

$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} = 0$ будет непосредственно следовать из теоремы Лиувилля.

Плотность вероятности ρ позволяет рассчитывать средние значения функций, зависящих от p, q

$$\langle F(p, q) \rangle = \int_{\Gamma} F(p, q) \rho(p, q) dpdq \quad (10)$$

Эргодная гипотеза.

Е. стр. 183-185

Построенное нами фазовое пространство позволяет описывать поведение равновесной системы во времени. За определенное (очень большое!) время система должна пройти все точки фазового пространства, побывать во всех своих микросостояниях, причем время нахождения в элементе объема $dpdq$ будет пропорционально плотности вероятности в данной точке. В результате: *среднее по времени* должно быть равно *среднему по ансамблю*:

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} F(t) dt}{t_2 - t_1} = \frac{\sum_i^n F(n)}{n} = \int_{\Gamma} F(p, q) \rho(p, q) dpdq \quad (11)$$

Соотношение (1) называют *эргодной гипотезой*.

Квазиклассическое приближение.

«Модернизируем» функцию плотности вероятности $\rho(p, q)$ в фазовом пространстве. Согласно определению, две точки фазового пространства, различающиеся только номерами частиц, следует считать *разными*, т.е. точки с координатами

$(p_1q_1 p_2q_2 p_3q_3 \dots)$ и $(p_2q_2 p_1q_1 p_3q_3 \dots)$

представляют разные микросостояния. Это означает, что одинаковые частицы, входящие в систему, различимы. Подобное предположение с физической точки зрения бессмысленно.

Мы существенно завышаем число микросостояний. Избавимся от этого, поделив

элементарный фазовый объем $dpdq$ на $N!$. Это – формальный прием.

Кроме того, разделим объем фазового пространства на ячейки, размером

$$\left(\prod_{i=1}^{Nf} \Delta q \Delta p \right) = h^{Nf} \quad (12)$$

Это – ещё один формальный прием. Деление на h^{Nf} позволяет сделать элемент объема *безразмерным*, и, с другой стороны, как бы начать вводить квантовые представления, уйти от непрерывного распределения частиц по координатам и импульсам. Микросостояния теперь – это не точки, непрерывно распределенные по фазовому пространству, а ячейки с «фазовым объёмом» h^{Nf} . В результате получаем

$$\frac{\Delta p \Delta q}{N! h^{Nf}} = \frac{\Delta \Gamma}{N! h^{Nf}} = \Delta \Omega \quad (13)$$

$\Delta \Omega$ - количество микросостояний в элементе фазового объёма $\Delta p \Delta q$.

Преобразуем выражение для элемента вероятности в Γ -пространстве

$$dw = \rho_c d\Gamma = N! h^{Nf} \rho_c \frac{dpdq}{N! h^{Nf}} = \rho_{cc} d\Omega \quad (14)$$

Функция

$$N! h^{Nf} \rho_c = \rho_{cc}$$

называется плотностью вероятности в квазиклассическом приближении. В дальнейшем мы будем пользоваться только ρ_{cc} и обозначать её буквой ρ .

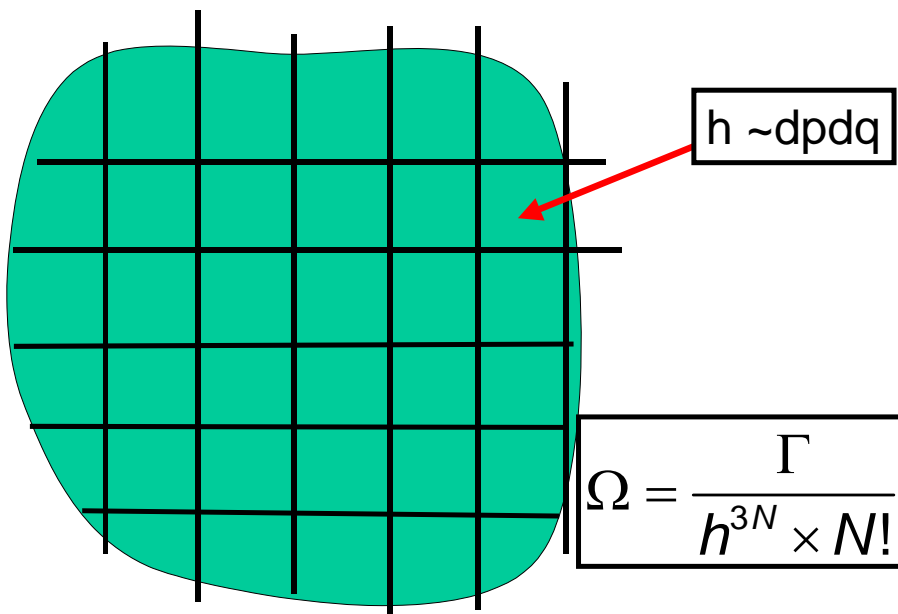


Рис. 2. Переход к квазиклассическому приближению. Деление фазового пространства на ячейки.

Ансамбли.

Ансамбль – это множество точек в фазовом пространстве с заданной плотностью вероятности. Ансамбль в целом описывает макросостояние системы, точки (ячейки) в фазовом пространстве - микросостояние.

Рассмотрим *микроканонический ансамбль*.

Этот ансамбль описывает микросостояния системы с постоянной энергией E_0 . Это модель состояния равновесия изолированной системы, т.е. системы, которая не может обмениваться

энергией с окружающей средой. Предполагается, что энергия системы может меняться в узком интервале от E_0 до $E_0 + \Delta E$ (условие нестрогой изоляции).

Плотность вероятности для всех микросостояний в микроканоническом ансамбле одинакова

$$\rho(p, q) = \rho(E_0 \leq E(p, q) \leq E_0 + \Delta E) = \text{const} \quad (15)$$

Следовательно, все микросостояния системы (ячейки в фазовом пространстве) в микроканоническом ансамбле равновероятны..

Поскольку интеграл от плотности вероятности по фазовому пространству равен единице, в этом случае получаем

$$\int_{p, q} \rho(p, q) d\Omega = 1 = \rho(p, q) \int_{p, q} d\Omega = \rho(p, q) \Omega \quad (16)$$

Энтропию такого ансамбля определим с помощью формулы Больцмана

$$S = k \ln W = k \ln \Omega = -k \ln \rho(p, q) \quad (17)$$

Последнее (самое правое!) равенство следует из (16).

Введем функцию плотности вероятности по энергии:

$$f(E) = \rho(p, q) \frac{d\Omega}{dE} \quad (18)$$

$f(E)$ зависит не от координат и импульсов, а прямо от энергии системы, E . Тогда

$$dw(E) = f(E) dE \quad (19)$$

где $dw(E)$ - вероятность того, что энергия системы находится в интервале от E до $E + dE$.

Для микроканонического ансамбля график зависимости $f(E)$ от E приводится на рис.

3. $f(E)$ постоянна в узком интервале от $E_0 - \Delta E$ до $E_0 + \Delta E$, при остальных значениях энергии она равна нулю.

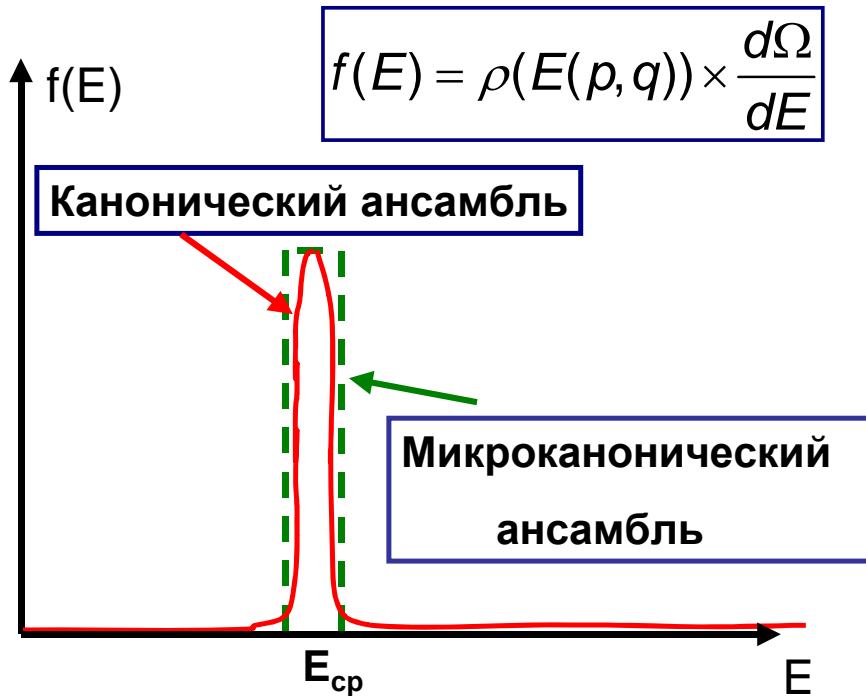


Рис.3 . Плотность вероятности по энергии для микроканонического ансамбля (пунктирная зеленая линия) и канонического ансамбля (красная линия).

Канонический ансамбль.

У. Гиббс предложил рассмотреть ансамбль, где плотность вероятности является линейной функцией энергии

$$\ln \rho(E(p, q)) = -\alpha - \beta E(p, q) \text{ или}$$

$$\rho(E(p, q)) = e^{-\alpha - \beta E(p, q)} \tag{19}$$

Обратим внимание, что точно такое же выражение получается в методе ячеек Больцмана. Там оно соответствует состоянию с максимальной энтропией (максимальным W) при $E, N, V - \text{const}$.

Сумма по состояниям канонического ансамбля и т/д функции.

Пронормируем плотность вероятности (19):

$$\int_{\Omega} \rho(E(p, q)) d\Omega = 1 = \int_{\Omega} e^{-\alpha - \beta E(p, q)} d\Omega$$

$$1 = e^{-\alpha} \int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)} d\Omega; \quad \frac{1}{e^{-\alpha}} = e^{\alpha} = \int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)} d\Omega = Z$$

$$\rho(E(p,q)) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(p,q)} \quad (20)$$

Z - это *интеграл по состояниям* канонического ансамбля, т.е. термодинамической системы. В показателе степени экспонент - энергии системы *в целом* в различных микросостояниях. Предполагается, что энергия в различных микросостояниях может принимать значения от нуля до бесконечности.

В наших рассуждениях мы часто будем подменять интеграл Z бесконечной суммой Z , т.е. переходить от классического или квазиклассического случая (энергия системы меняется непрерывно) – к более общему, квантовому (энергия системы меняется «квантами»). Интеграл по состояниям - это

$$Z = \int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)} d\Omega \quad (21)$$

а сумма по состояниям -

$$Z = \sum_{\Omega} z_i e^{-\beta E_i} \quad (22)$$

Здесь $E(i)$ - энергия определенного уровня в системе, Z_i - вырожденность этого уровня.

Энтропия в каноническом ансамбле.

П. стр. 210-214; С. 77-81

Энтропия связана с количеством микросостояний системы. В микроканоническом ансамбле, когда плотность вероятности для всех микросостояний одинакова, эта связь определяется соотношением (17). В каноническом ансамбле плотность вероятности для разных микросостояний (ячеек фазового пространства) различна. Для определения энтропии Гиббс предложил сохранить соотношение (17), подставив туда *средний по ансамблю логарифм плотности вероятности*, $\langle \ln \rho(E(p,q)) \rangle$:

$$S = k \ln W = -k \langle \ln \rho(E(p,q)) \rangle \quad (23)$$

Подставим в (23) выражение (19) для плотности вероятности и рассчитаем среднее значение с помощью стандартной формулы из статистики :

$$S = -k \langle \ln \rho(p, q) \rangle = -k \int_{\Omega} \rho(p, q) \ln \frac{1}{Z} e^{-\beta E(p, q)} d\Omega = \quad (24)$$

$$= k \ln Z + \beta k \langle E(p, q) \rangle$$

(Напомним, что среднее значение функции $f(x)$ определяется соотношением

$$\langle f(x) \rangle = \int_X f(x) \rho(x) dx$$

$\langle E \rangle$ - это средняя энергия системы, аналог внутренней энергии системы U . В феноменологической термодинамике предполагалось, что макроскопические параметры системы (например, температура T , объём V и числа молей компонентов n_i) однозначно задают U в состоянии равновесия. В каноническом ансамбле при заданных значениях макроскопических параметров возможны различные значения энергии. Внутренняя энергия U - это среднее значение энергии по ансамблю. Правда, отклонения от среднего очень маловероятны.

Плотность вероятности $f(E)$ для канонического ансамбля изображена на рис.4.

Она представляет собой произведение функции $\rho(E(p, q))$ и производной $\frac{d\Omega}{dE}$ (см.

уравнение (18)). $\rho(E(p, q))$ - быстро убывающая функция энергии, а $\frac{d\Omega}{dE}$ -наоборот,

функция быстро возрастающая. В результате $f(E)$ имеет острый максимум по энергии (см. Рис. 3 и 4).

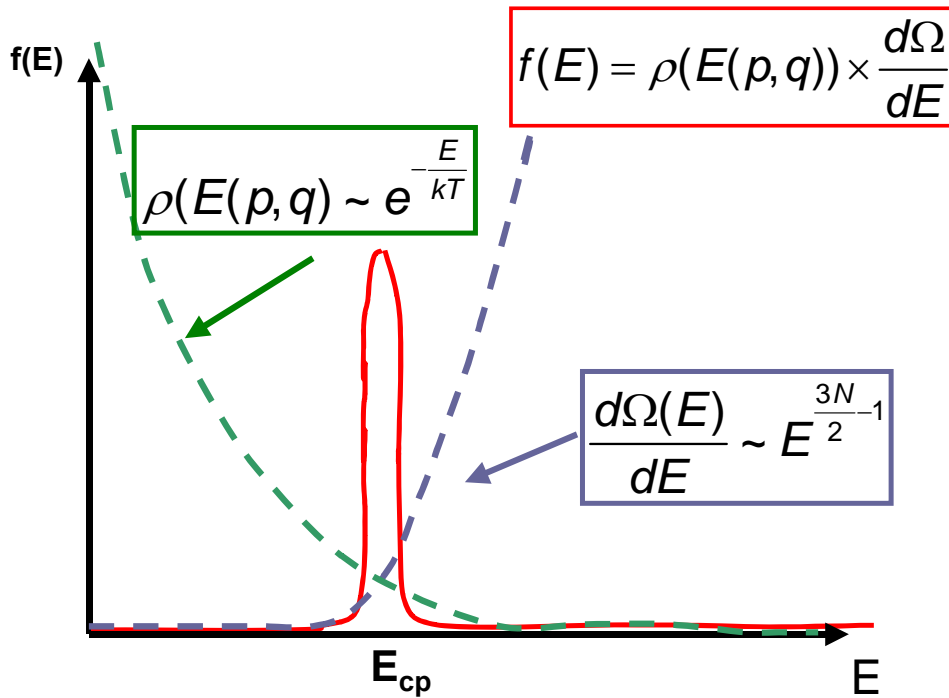


Рис. 4. Плотность вероятности по энергии в каноническом ансамбле, $f(E)$ (красная сплошная линия), как произведение двух функций.

Практически можно сказать, что в каноническом ансамбле реализуется только одна, средняя энергия, а остальные значения энергии - крайне маловероятны. Тогда

$$\rho(\langle E(p, q) \rangle) \Delta \Omega_{эфф} \approx 1 \quad (25)$$

$\Delta \Omega_{эфф}$ — это множество микросостояний системы, в которых она обладает своей средней энергией. Канонический ансамбль практически все время находится в микросостояниях, принадлежащих $\Delta \Omega_{эфф}$. В этом - смысл соотношения (25).

Считается, что $\Delta \Omega_{эфф}$ является хорошей оценкой для полного числа микросостояний системы, Ω .

Из (25) следует, что

$$-\ln \rho(\langle E(p, q) \rangle) = \ln \Omega_{эфф} \approx \ln \Omega$$

Это и оправдывает формулу (23).

Сравним наше выражение (24) для энтропии с формулой, известной из термодинамики:

$$F = U - TS; \quad S = -F/T + U/T \quad (26)$$

Формулы совпадают, если предположить, что:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad F = -kT \ln Z, \quad U = \langle E(p, q) \rangle \quad (27)$$

Итак, получаем выражение для свободной энергии Гельмгольца через сумму по состояниям:

$$F = -kT \ln Z \quad (28)$$

Отсюда легко получить выражение, связывающее энтропию и Z :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad S = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (29)$$

теплоемкость и Z

$$\begin{aligned} c_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V = \\ &= 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned} \quad (30)$$

и аналогичные выражения для любой другой термодинамической функции.

Можно ли рассчитать абсолютные значения термодинамических функций?

Формула (28) позволяет рассчитать энергию Гельмгольца F с точностью до энергии нулевого уровня системы E_0 :

$$\begin{aligned}
F &= -kT \ln Z = -kT \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} d\Omega = -kT \ln e^{-\frac{E_0}{kT}} \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = \\
&= -kT \times \left(-\frac{E_0}{kT} \right) - kT \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega; \\
F - E_0 &= -kT \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = -kT \ln Z^*
\end{aligned} \tag{31}$$

Третий закон.

Для энтропии вблизи абсолютного нуля:

$$\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -\left(\frac{\partial (F - E_0)}{\partial T} \right)_V = k \ln Z^* + kT \left(\frac{\partial \ln Z^*}{\partial T} \right)_V = \\
&k \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega + kT \left(\frac{\partial \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega}{\partial T} \right)_V
\end{aligned} \tag{32}$$

В квантовом приближении можно заменить интеграл на бесконечную сумму:

$$k \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = k \ln \sum_i z_i e^{-\frac{E_i-E_0}{kT}} = k \ln \left(z_0 + z_1 e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}} + \dots \right) \tag{33}$$

Суммирование ведется по всем уровням, начиная с нулевого. У нулевого уровня показатель степени экспоненты равен нулю. У остальных при $T \Rightarrow 0$ показатель степени стремится к «минус бесконечности», следовательно, каждая из экспонент, начиная с $i = 1$ стремится к нулю, и их сумма стремится к нулю. Получаем

$$k \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = k \ln z_0 \quad (34)$$

Понятно, что производная по температуре от функции (34) равна нулю при $T \rightarrow 0$.

В результате получаем:

$$S = k \ln Z + kT (\partial \ln Z / \partial T)_v = k \ln z_0 \quad (35)$$

при $T \rightarrow 0$.

Итак, если вырожденность основного уровня равна единице, то соблюдается 3-й закон в форме Планка.

Дополнительное обсуждение статистической трактовки Третьего закона термодинамики.

Переход от Z к Q.

К сожалению, рассчитать Z для реальной системы очень трудно. Однако, представим себе систему невзаимодействующих частиц. Здесь энергия E системы является суммой энергий входящих в нее частиц. Энергия системы зависит от всех координат и импульсов в Γ – пространстве. Энергия каждой частицы зависит каждая только от f «своих» координат и импульсов. В простейшем случае $f = 6$. Поэтому

$$E(p_{1,x}; q_{1,x} \dots p_{i,y}; q_{i,y} \dots p_{N,z}; q_{N,z}) = \varepsilon_1(p_{1,x}; q_{1,x} \dots p_{1,z}; q_{1,z}) + \dots + \varepsilon_i(p_{i,x}; q_{i,x} \dots p_{i,z}; q_{i,z}) + \dots \varepsilon_N(p_{N,x}; q_{N,x} \dots p_{N,z}; q_{N,z}) \quad (36)$$

Энергия E в левой части уравнения зависит от координат и импульсов всех частиц в системе, а каждое слагаемое в правой части – только от шести координат и импульсов данной частицы. Это условие независимости позволяет представить интеграл Z в виде произведения N одинаковых интегралов, относящихся к отдельным частицам:

$$\begin{aligned} Z &= \iiint_{\Omega} e^{-E_i(p,q)/kT} \frac{d\Gamma}{N! * h^{fN}} \\ &= \frac{1}{N!} \int_{\Omega} e^{-\varepsilon_1(p_1, q_1)} \frac{dp_{1,x} dq_{1,x} \dots dp_{1,z} dq_{1,z}}{h^f} * \dots \int_{\Omega} e^{-\varepsilon_N(p_N, q_N)} \frac{dp_{N,x} dq_{N,x} \dots dp_{N,z} dq_{N,z}}{h^f} = \frac{Q^N}{N!} \end{aligned} \quad (37)$$

Здесь

$$Q = \int_{\Omega} e^{-\varepsilon_i(p_i, q_i)} \frac{dq_{i,x} dp_{i,x} \dots dq_{i,z} dp_{i,z}}{h^f} - \text{молекулярная сумма по состоянию (любой!)}$$

i – ой частицы.

Наконец, энергию отдельной частицы можно себе представить, как сумму отдельных видов энергии: поступательного, вращательного, колебательного, электронного.

$$\begin{aligned} \varepsilon_i(p_{i,x}; q_{i,x} \dots p_{i,вр}; q_{i,вр} \dots) &= \varepsilon_{i,пост}(p_{i,x}; q_{i,x} \dots p_{1,z}; q_{1,z}) + \\ \varepsilon_{i,вр}(p_{i,вр}; q_{i,вр} \dots) &+ \varepsilon_{i,кол}(p_{i,кол}; q_{i,кол}) + \varepsilon_{i,эл}(p_{i,эл}; q_{i,эл}) \end{aligned} \quad (38)$$

Если предположить, что различные виды движения не влияют друг на друга, т.е. частица может, например, иметь при заданной поступательной энергии любую из своих возможных вращательных, колебательных и электронных энергий, можно получить выражение, аналогичное (37), т.е. представить молекулярную сумму по состояниям частицы i как произведение сумм (интегралов!) по состоянию отдельных видов движения:

$$Q_i = Q_{пост} \cdot Q_{вр} \cdot Q_{кол} \cdot Q_{эл} \quad (39)$$

Поскольку все частицы одинаковы, индекс i в левой части можно опустить.

Объединяя (37) и (39), получаем

$$Z = \frac{Q^N}{N!} = \frac{(Q_{пост} Q_{вр} Q_{кол} Q_{эл})^N}{N!} \quad (40)$$

Лекция 18.

Рассчитаем суммы по состояниям для различных *видов движения* (видов энергии!).

Молекулярная сумма по состояниям для поступательного движения.

П. стр. 215-220; Е. стр. 221-224.

Эту сумму можно посчитать в классическом приближении. Энергия поступательного движения прямо зависит от импульсов, и не зависит от координат:

$$E(p) = \frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2}$$

$$Q_{\text{пост}} = \iiint_{p,q} \exp\left(-\frac{E(p,q)}{kT}\right) \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} =$$

$$\iiint_{p,q} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT} - \frac{p_y^2}{2mkT} - \frac{p_z^2}{2mkT}\right) \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} =$$

$$\frac{V}{h^3} \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z \quad (1)$$

Экспонента в (1) не зависит от координат q_x, q_y, q_z . Интегрирование по координатам

проводится в пределах, заданных реальным объемом системы, т.е. от 0 до $(V)^{\frac{1}{3}}$ по

q_x, q_y, q_z . В результате интегрирования получаем объем V . Иногда записывают

$$Q_{\text{конф}} = V,$$

где $Q_{\text{конф}}$ - конфигурационный интеграл.

Интегралы по импульсам берутся от минус до плюс бесконечности.

Для расчета используем табличный интеграл :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Следовательно, получаем:

$$\alpha = \frac{1}{2mKT}; \quad \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} = (2\pi mKT)^{\frac{1}{2}}; \quad \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} = (2\pi mKT)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

В результате при интегрировании (1), будет

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{конф}} = (2\pi mKT)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{h^3} \quad (4)$$

Эта величина – безразмерная.

Такой же результат мы получим, если используем квантовомеханическое выражение для энергии поступательного движения. Импульс квантуется, поэтому:

$$p = \frac{h}{2l} \times n; \quad E = \frac{h^2}{4l^2 2m} \times n^2 \quad n = 1, 2 \quad (5)$$

Параметр l – линейный размер ящика, в котором находится наш идеальный газ. Выражение для молекулярной суммы по состояниям имеет вид

$$Q = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{4l^2 2mkT} n^2} \quad (6)$$

Суммирование идет по числу n от 1 до бесконечности. Посмотрим на показатель степени. Он должен быть безразмерным.

$$\frac{h^2}{4l^2 2mkT} \times n^2$$

Поэтому,

$$\theta_{\text{пост}} = \frac{h^2}{8l^2 mk} \quad (7)$$

имеет размерность температуры и называется характеристической температурой поступательного движения. Типичные значения этой величины 10^{-8} К

Характеристическая поступательная температура мала, поэтому при изменении n на единицу экспонента в выражении (6) меняется практически непрерывно, и можно суммирование заменить интегрированием:

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{4l^2 2mkT} x^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} * \left(\frac{\pi 2mkT 4l^2}{h^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} * l$$

Получаем для Q тот же самый результат, что и в (4):

$$Q_{\text{пост}} Q_{\text{конф}} = \left(2\pi mKT \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{h^3}$$

Используем Q для расчета Z и термодинамических функций:

$$Z = \frac{Q^N}{N!} = \frac{\left(2\pi mkT \right)^{\frac{3N}{2}} * V^N}{h^{3N} * N!};$$

$$\ln Z = N \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + N \ln V - N \ln N + N \ln e =$$

$$N \ln \frac{\left(2\pi mkT \right)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N}$$

Для свободной энергии Гельмгольца поступательного движения получаем:

$$F = -kT \ln Z = -kTN \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N}$$

Для энтропии поступательного движения получаем:

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

Это - формула Закура-Тетроде.

Для теплоемкости при постоянном объеме получаем:

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V = 3R - 3/2R = 3/2R$$

Для давления получаем:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T =$$

$$kTN \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N} \right)}{\partial V} \right)_V = \frac{RT}{V}$$

Для энергии Гиббса одного моля идеального газа (химический потенциал μ !) получаем

$$G = \mu = F + pV = F + RT =$$

$$-kTN \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V * e}{h^3 * N} + RT \ln e = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V}{h^3 * N}$$

Стандартное значение химического потенциала:

$$\mu^0 = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * V}{h^3 * N} = -RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} * \left(\frac{RT}{p = 1bar} \right)}{h^3 * N}$$

(Объём считается при стандартном значении давления $p = 1bar$)

Суммирование или интегрирование?

В разных суммах по состоянию расстояние между уровнями энергии – разное.

Энергии поступательного движения образуют сплошной спектр.
Электронные уровни, наоборот, очень далеко отстоят друг от друга.

- 1) Если уровни находятся близко друг от друга, суммирование можно заменить интегрированием, как мы это делали в случае поступательного движения.
- 2) Если уровни находятся далеко друг от друга, то нужно проводить прямое суммирование. Если уровни энергии находятся очень далеко друг от друга, то соответствующие экспоненты будут практически равны нулю. При суммировании этими экспонентами можно пренебречь.
- 3) О расстоянии между уровнями будем судить по *характеристической температуре*.

Характеристическая температура рассчитывается по формуле

$$\theta_{хар} = \varepsilon / k$$

где $\theta_{хар}$ - характеристическая температура, ε - разница энергий между уровнями,
(см. рис. 1).

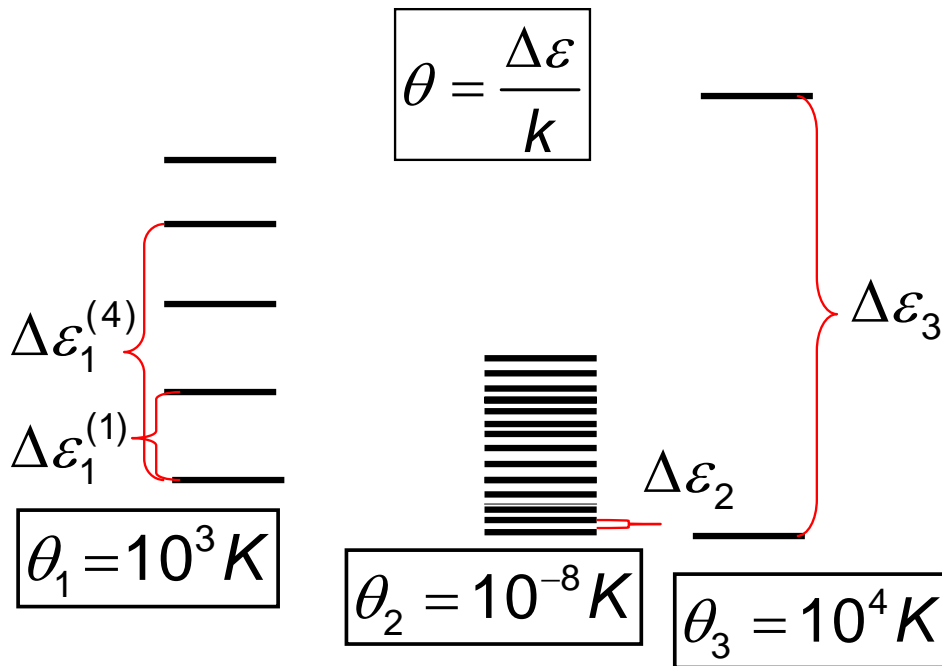


Рис.1. Типичные характеристические температуры для различных видов движения, колебательного θ_1 , поступательного θ_2 и электронного θ_3 (оценочные значения).

Электронная сумма по состояниям для молекул и атомов.

П. стр. 242-243.

Электронные уровни достаточно далеко отстоят друг от друга. Сумма по состояниям определяется суммированием. Разница между нулевым и первым уровнем настолько велика, что практически при всех расчетах в электронной сумме по состояниям достаточно ограничиться первым слагаемым под знаком суммы:

$$Q_{\text{эл}} = \sum_0^{\infty} z_i e^{-\varepsilon_i/kT} \approx e^{-\varepsilon_0/kT} * \sum_0^{\infty} z_0 + z_1 e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/kT} + \dots z_i e^{-(\varepsilon_i-\varepsilon_0)/kT} \approx z_0 * e^{-\varepsilon_0/kT}$$

$$Z_{\text{эл}} = Q_{\text{эл}}^N \quad F_{\text{эл}} - N\varepsilon_0 = F_{\text{эл}} - E_{0,\text{эл}} = -kNT \ln z_0$$

На $N!$ делить уже не нужно.

Характеристическая электронная температура, обычно 10000К и выше.

Вклад в энтропию и теплоемкость:

$$S_{\text{эл}} = R \ln z_0, \quad c_{v,\text{эл}} = 0$$

В теплоемкость электронная сумма обычно вклада не вносит.

Теплоемкость атомарного хлора.

У атома хлора характеристическая электронная температура $\theta_{эл} = 1300 \text{ K}$ для первого возбужденного электронного уровня.

В случае хлора необходимо, помимо первой, учитывать и вторую экспоненту в сумме:

$$Q_{эл} = \sum_0^{\infty} z_i e^{-\varepsilon_i/kT} = e^{-\varepsilon_0/kT} * (z_0 + z_1 e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/kT})$$

$$F_{эл} - E(0) = -kT \ln(z_0 + z_1 e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/kT})$$

$$C_{v,эл} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

На рис.2 приводится экспериментальная зависимость теплоемкости для идеального газа, состоящего из атомов хлора (нетипичный случай!) и неона (типичный случай!). В случае неона вклад в теплоемкость вносит только поступательное движение, в случае хлора – поступательное и электронное. Вспомним, что для идеальных газов всегда

$$C_p = C_V + R$$

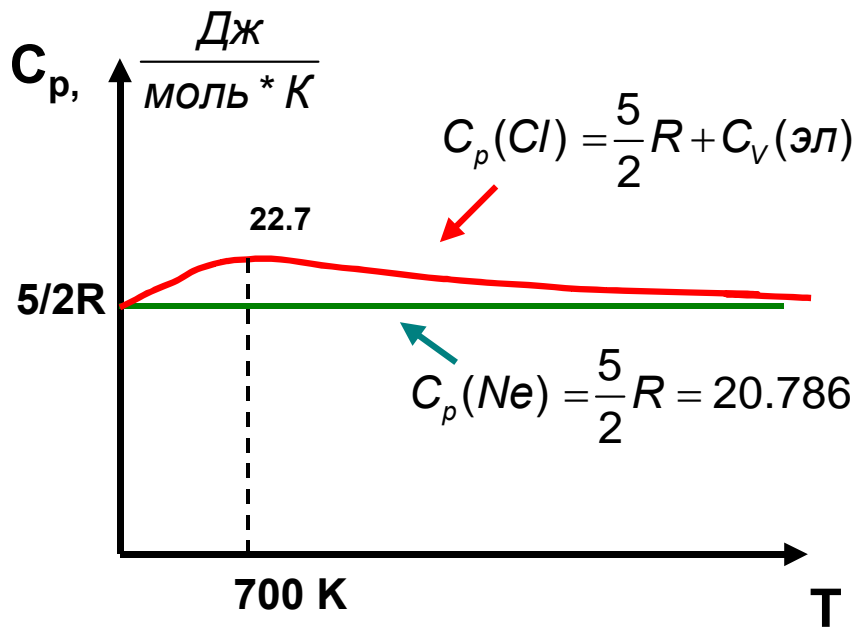


Рис. 2. Экспериментальные зависимости теплоемкостей неона и хлора от температуры. Теплоемкость неона не зависит от температуры. Максимум теплоемкости хлора при 700К связан со вкладом электронного движения.

У атомов теплоемкость есть сумма электронной и поступательной теплоемкости .

Можно сравнить энтропии одноатомных газов, рассчитанные по формулам статистической термодинамики (формула Закура - Тетроде + электронная составляющая) и измеренные через теплоемкости в рамках классической термодинамики:

Для Ne получаем : $S(298\text{K}) = 146.23$ и 146.48 Дж/моль/К, соответственно.

μ - пространство.

Е. стр. 200-207.

Запишем «квази-классический» интеграл, с помощью которого рассчитывалась $Q_{\text{пост.}}$:

$$Q_{\text{пост.}} = \iint_{p,q} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} - \frac{-p_y^2}{2mkT} - \frac{-p_z^2}{2mkT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} \quad (1)$$

$$1 = \iint_{p,q} \frac{1}{Q_{\text{пост.}}} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} - \frac{-p_y^2}{2mkT} - \frac{-p_z^2}{2mkT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} \quad (2)$$

Сравним с выражениями для канонического ансамбля

$$1 = \iint_{\Omega} \frac{1}{Z} e^{\frac{-E(p,q)}{kT}} \frac{d\Gamma}{N! h^{Nf}} \quad (3)$$

$$dW(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{\frac{-E(p,q)}{kT}} \frac{d\Gamma}{N! h^{Nf}} \quad (4)$$

и запишем новое выражение:

$$dW(\mu) = \frac{1}{Q_{\text{пост.}}} e^{\frac{-\epsilon(p,q)}{kT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} \quad (5)$$

Выражение (5) – это элемент вероятности в фазовом пространстве размерности 6. Это пространство называется μ - *пространством*. Здесь системой является одна частица. У нее нет внутренних степеней свободы. Плотность вероятности - это $\rho(p,q) = \frac{1}{Q_{\text{пост.}}} e^{\frac{-\epsilon(p,q)}{kT}}$.

Элемент вероятности $dW(\mu)$ - это вероятность того, что частица попадает в фазовый объем $d(\mu) = dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z$, т.е. имеет пространственные координаты между

q_x и $q_x + dq_x$ и т.д., и импульсы между p_x и $p_x + dp_x$ и т.д.

Энергия частиц и плотность вероятности в μ пространстве в нашем случае не зависят от координат. Поэтому, можно проинтегрировать по всем координатам

$$d w(\mu) =$$

$$\iint_q \frac{1}{Q_{\text{номн}}} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} \frac{-p_y^2}{2mkT} \frac{-p_z^2}{2mkT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} =$$

$$\frac{V}{h^3} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} \frac{-p_y^2}{2mkT} \frac{-p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z$$

$$dw(p) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} \frac{-p_y^2}{2mkT} \frac{-p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \quad (6)$$

Полученная плотность вероятности $\rho(p_x; p_y; p_z) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} \frac{-p_y^2}{2mkT} \frac{-p_z^2}{2mkT}}$

зависит от трех импульсов частицы.

Определим плотность вероятности, зависящую от скоростей частиц:

$$dw(v) = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-mv_x^2}{2kT} \frac{-mv_y^2}{2mkT} \frac{-mv_z^2}{2mkT}} dv_x dv_y dv_z \quad (7)$$

$$\rho(v_x; v_y; v_z) = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-mv_x^2}{2kT} \frac{-mv_y^2}{2mkT} \frac{-mv_z^2}{2mkT}} \quad (7a)$$

Пользуясь (7а), получим выражение для плотности вероятности, зависящей от модуля скорости в трехмерном пространстве. В (7) перейдем к сферическим координатам и проинтегрируем по всем допустимым углам φ и θ :

$$dv_x dv_y dv_z = V^2 dV \sin \varphi d\varphi d\theta$$

$$d w(V, \varphi, \theta) =$$

$$\frac{m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-mV^2}{2kT}} V^2 dV \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$V^2 dV \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = V^2 dV 2 * 2\pi = 4\pi V^2 dV \quad (\text{после интегрирования!})$$

$$d w(V) = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-mV^2}{2kT}} V^2 dV = \frac{4m^{\frac{3}{2}}}{(2kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{-mV^2}{2kT}} V^2 dV$$

$$\rho(V) = \frac{4m^{\frac{3}{2}}}{(2kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{-mV^2}{2kT}} V^2$$

Последняя плотность вероятности зависит только от модуля скорости V . Выражение для $d w(V)$ называется распределением Максвелла по скоростям (точнее – по модулю скорости!) в идеальном газе (см. рис. 1). Выражение для $d w$ определяет долю молекул в идеальном газе, имеющих модуль скорости от V до $V+dV$.

Среднюю скорость (средний модуль!) в идеальном газе можно рассчитать по формуле:

$$\langle V \rangle = \int_0^{\infty} V \rho(V) dV = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} e^{\frac{-mv^2}{2kT}} * v^3 dv$$

Несобственный интеграл равен

$$\int_0^{\infty} e^{\frac{-mv^2}{2kT}} * v^3 dv = \frac{1}{2} \times \frac{1}{\alpha^2} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{2kT}{m} \right)^2$$

$$\langle V \rangle = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \times \frac{1}{2} \times \frac{(2kT)^2}{m^2} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Средние скорости водорода и аммиака при 298К равны, соответственно, 1766 и 608 м/сек.

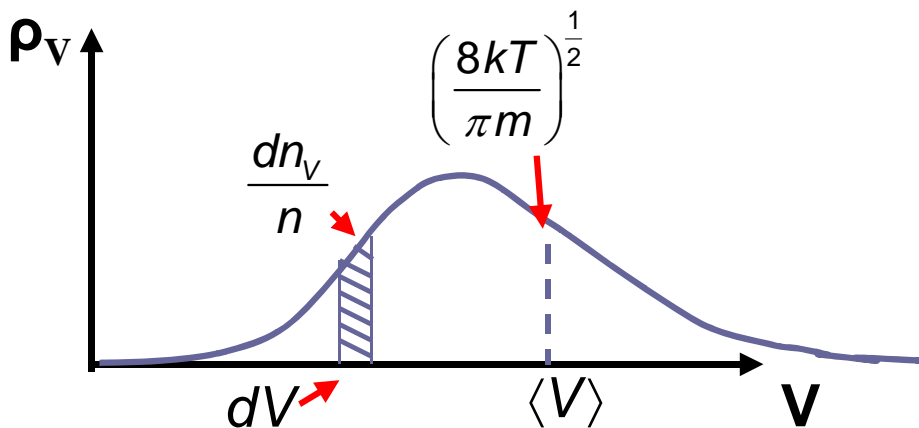


Рис.1. Распределение Максвелла по модулю скорости для молекул идеального газа. Показано среднее значение скорости. Заштрихованная площадь равна $dw(V)$.

Теперь получим плотность вероятности распределения по кинетической энергии, $f(E)$.
Выразим модуль скорости через кинетическую энергию

$$V = \left(\frac{2E}{m}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad dV = \frac{1}{2} \left(\frac{2E}{m}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{m}\right) dE = \left(\frac{1}{2Em}\right)^{\frac{1}{2}} dE$$

Заменяем в выражении для элемента вероятности модуль скорости на энергию:

$$d w(E) = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-E}{kT}} \frac{2E}{m} \left(\frac{1}{2Em}\right)^{\frac{1}{2}} dE = \frac{2}{(kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{-E}{kT}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

Следовательно,

$$f(E) = \frac{2}{(kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{-E}{kT}} E^{\frac{1}{2}}$$

Наиболее вероятная энергия это:

$$E_{н.в.} = \frac{kT}{2}$$

Средняя энергия:

$$\langle E \rangle = \frac{3kT}{2}$$

В Γ – пространстве была определена функция плотности вероятности распределения по энергии

$$f(E) = \rho(E(p, q)) \times \frac{d\Omega}{dE}$$

В пространстве μ эта функция дается соотношением

$$f(E) = \frac{2}{(kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{-E}{kT}} E^{\frac{1}{2}}$$

Для μ – пространства выпишем порознь оба сомножителя в правой части

$$\rho(E(p, q)) = \frac{1}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-E(p)}{kT}}$$

и

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega}{dE} &= \frac{dp_x dp_y dp_z}{dE} = 4\pi p^2 \frac{dp}{dE} = 4\pi p^2 \frac{d(2Em)^{\frac{1}{2}}}{dE} = \\ &= 4\pi E(2m) \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}} (2m)^{\frac{1}{2}} = 4\pi (2m)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}} m \end{aligned}$$

В “ μ ” - пространстве производная $\frac{d\Omega}{dE}$ пропорциональна квадратному корню из энергии и

с ростом энергии растет. Плотность вероятности $\rho(E(p, q))$ с ростом энергии падает.

В Γ пространстве для произвольной системы посчитать $\frac{d\Omega}{dE}$ нельзя, однако, можно

сделать оценку для идеального газа в Γ -пространстве:

$$\frac{d\Omega}{dE} \sim E^{3N/2-1} \text{ (при } N=1, \sim E^{1/2}\text{)}.$$

Плотность вероятности резко падет с ростом энергии, производная - резко растет. В Γ – пространстве возникает очень острый, симметричный максимум. Наиболее вероятная энергия совпадает со средней (см. рис.2).

В μ – пространстве максимум более пологий, средняя и наиболее вероятная энергии не совпадают.

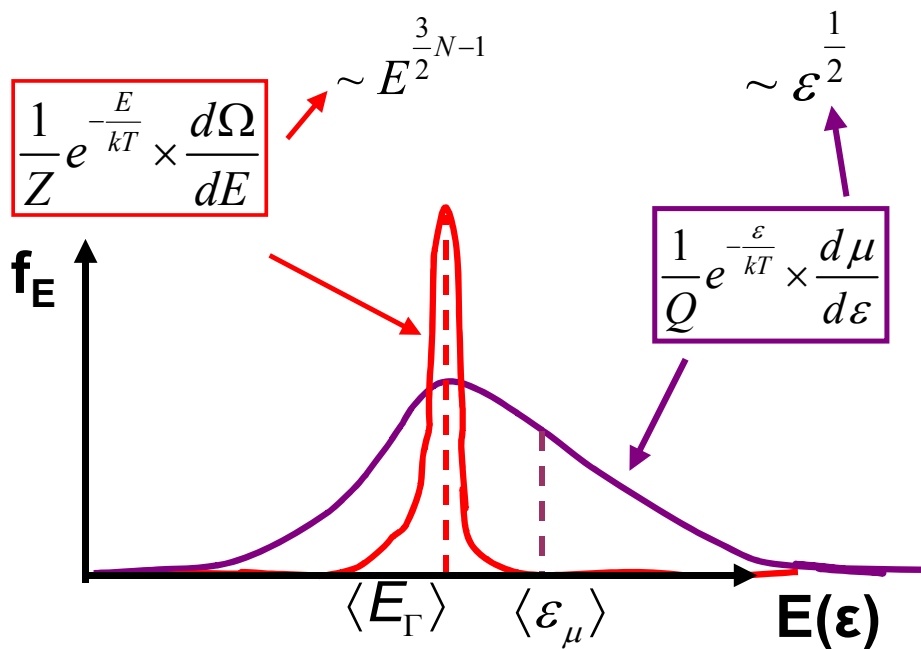


Рис.2. Плотность вероятности по энергии в Γ (красная линия) и μ (лиловая линия) пространствах.

Колебательная сумма по состояниям.

П. стр. 222-225; Е. стр. 224-227.

Колебательная энергия для двухатомной молекулы (гармонический осциллятор) зависит и от координаты и от импульса:

$$E(p,q) = kq^2 + bp^2$$

Для расчета колебательных сумм используются энергии гармонического осциллятора, рассчитанные методами квантовой механики:

$$E = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, \dots$$

$$Q = \sum_{i=0} e^{-\frac{h\nu}{kT} \left(v + \frac{1}{2} \right)}$$

Колебательная температура двухатомных молекул равна:

$$\theta_{vib} = \frac{h\nu}{k}$$

Колебательная температура для молекулы N_2 составляет 3340 К.

Расчет Q ведется методом прямого суммирования:

$$Q = e^{-\frac{h\nu}{kT} \left(\frac{1}{2} \right)} + e^{-\frac{h\nu}{kT} \left(\frac{3}{2} \right)} + e^{-\frac{h\nu}{kT} \left(\frac{5}{2} \right)} \dots$$

или

$$Q = e^{-\frac{h\nu}{kT} \left(\frac{1}{2} \right)} \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} \dots \right)$$

Тогда в скобках остается сумма бесконечной геометрической прогрессии, общий член которой, a , меньше единицы:

$$a = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

В результате получаем:

$$Q = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)$$

Это сумма по состояниям для одного колебания.

Для многоатомных молекул исходим из предположения, что различные колебания совершаются независимо, поэтому для нелинейной молекулы:

$$Q = \prod_{i=1}^{3n-6} Q_i = \prod_{i=1}^{3n-6} e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right)$$

$$\ln Z_{\text{кол}} = N \ln \prod_{i=1}^{3n-6} Q_i = -N \sum_{i=1}^{3n-6} \frac{h\nu_i}{2kT} - N \sum_{i=1}^{3n-6} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)$$

Энергия Гельмгольца колебательного движения для одного колебания:

$$F_{\text{кол}} = -kT \ln Z_{\text{кол}} = -kT \ln Q^N =$$

$$\frac{1}{2} NkT \frac{h\nu}{kT} + NkT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) = E_{0,\text{vib}} + RT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)$$

Колебательная теплоемкость (для одного колебания):

$$c_{v,\text{кол}} = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + kT \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_v =$$

$$R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} = R \left(\frac{\theta_{\text{кол}}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}} - 1 \right)^2}$$

В отличие от поступательной теплоемкости колебательная теплоемкость сильно зависит от температуры.

$c_{v,кол}$ стремиться к R при $T \rightarrow \infty$, $\frac{\theta_{кол}}{T} \rightarrow 0$

$$R \left(\frac{\theta_{кол}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{кол}}{T}}}{\left(1 + \frac{\theta_{кол}}{T} - 1 \right)^2} = R e^{-\frac{\theta_{кол}}{T}} \rightarrow R$$

$c_{v,кол}$ стремиться к 0 при $T \rightarrow 0$, $\frac{\theta_{кол}}{T} \rightarrow \infty$

$$R \left(\frac{\theta_{кол}}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_{кол}}{T}} \rightarrow 0$$

График зависимости $c_{v,кол}$ от температуры приводится на рис.3.

Рис. 3 позволяет оценивать колебательный вклад в теплоемкость одного колебания при различных температурах, и различных колебаний – при постоянной температуре.

Для многоатомной молекулы нужно просуммировать вклады различных частот в теплоемкость.

$$c_V = \sum_{i=1}^{3n-6} c_{V,i} = \sum_{i=1}^{3n-6} R \left(\frac{\theta_{кол,i}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{кол,i}}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta_{кол,i}}{T}} - 1 \right)^2}$$

Колебания разной частоты вносят разный вклад в теплоемкость. Это вклад определяется колебательной температурой.

В молекуле аммиака 6 нормальных колебаний. Наибольшая характеристическая температура составляет 4880 К, наименьшая – 1360К. При температуре 1000 К первое колебание вносит в теплоемкость 0.18 R, второе - 0.87 R (см. рис.3)

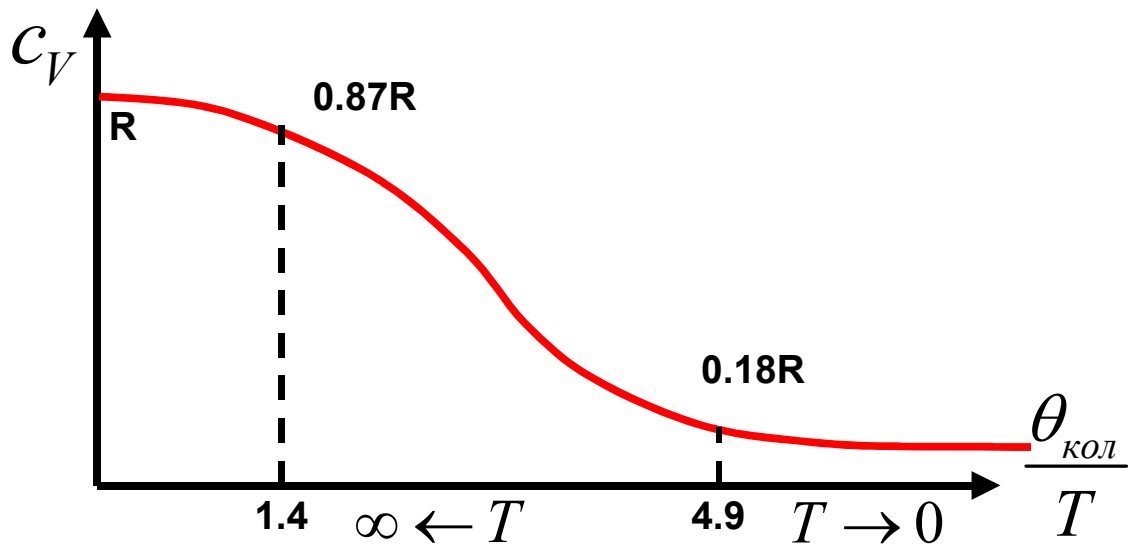


Рис. 3. Зависимость теплоемкости от характеристической температуры для одного колебания. Вклад различных колебаний в теплоемкость молекулы.

Лекция 20

Сумма по состояниям для вращательного движения.

П. стр. 228-230

Рассмотрим двухатомную молекулу, состоящую из двух разных атомов. Момент инерции такой системы:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r_0^2; \quad r_0 = r_1 + r_2; \quad m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

Момент инерции определяет вращательную энергию: $E = I\omega^2/2$, где ω - угловая скорость.

Квантовомеханическое решение задачи о жестком ротаторе определяет значения энергии вращательных уровней двухатомной молекулы:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \times J(J+1) \quad \text{где } J = 0, 1, \dots \quad (2)$$

Вырожденность уровня $g = (2J+1)$.

Так, при $J=2$ энергия уровня равна

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \times 6 \quad (3)$$

а вырожденность уровня $g = 5$; т.е. есть пять уровней с одинаковой энергией. Сумма по состояниям выражается соотношением:

$$Q = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \times e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} J(J+1)} \quad (4)$$

Вращательные уровни лежат достаточно близко друг к другу. Вращательная характеристическая температура

$$\theta_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \quad (5)$$

обычно не превышает нескольких градусов или нескольких десятков градусов. Типичные примеры:

$$\theta_{\text{вр}} (\text{H}_2) = 85\text{K}; \quad \theta_{\text{вр}} (\text{I}_2) = 0.05\text{K}$$

Суммирование при $T > \theta_{\text{вр}}$ можно заменить интегрированием по переменной J .

$$Q = \int_{J=0}^{\infty} (2J+1) \times e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} J(J+1)} dJ = \int_{J=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} J(J+1)} d(J(J+1)) \quad (6)$$

(забираем $2J+1$ под знак дифференциала!). Вводим новый аргумент $x = J(J+1)$. Можно записать:

$$Q = \int_0^{\infty} e^{-ax} dx = -(a)^{-1} \times e^{-ax} \Big|_0^{\infty} = a^{-1} \quad (7)$$

Для суммы по состояниям вращательного движения двухатомной молекулы получаем:

$$Q = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} = T / \theta_{\text{вр}} \quad (8)$$

Вращательные суммы - промежуточный случай между поступательным движением (чисто классическое интегрирование, уровни очень близкие, поступательная температура очень низкая) и колебательным движением (уровни дискретные, заменить суммирование интегрированием нельзя, колебательная температура - несколько тысяч градусов). Оценка разности между суммой и интегралом для вращательного движения двухатомной молекулы дается с помощью ряда Эйлера – Маклорена:

$$\sum_{J=0}^{J=\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} J(J+1)} - \int_{J=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} J(J+1)} dJ(J+1) = 1/3 + 1/6 \theta_{\text{вр}}/T$$

$$\sum_{J=0}^{J=\infty} (2J+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} J(J+1)} = \frac{T}{\theta_{\text{вр}}} + \frac{1}{3} + \frac{\theta_{\text{вр}}}{6T} \quad (9)$$

При высоких температурах интегрирование даст хорошую оценку, т.к.

$$T/\theta_{\text{вр}} \gg 1/3 + 1/6 \theta_{\text{вр}}/T \quad (10)$$

При низких температурах и относительно высоких характеристических вращательных температурах нужно использовать прямое суммирование. Достаточно использовать несколько первых членов ряда $J=0$; $J=1$; $J=2$:

$$Q = 1 + 3e^{-\frac{2h^2}{8\pi^2 I kT}} + 5e^{-\frac{6h^2}{8\pi^2 I kT}} + \dots \quad (11)$$

Ядерная сумма по состояниям. Двухатомные гомоядерные молекулы.

Ядра атомов вращаются, следовательно, имеют вращательную ядерную энергию, которая квантуется. Может быть рассчитана ядерная сумма (сумма по состояниям ядерного спина!)

Разница между энергиями ядерных уровней высока. Поэтому, ядерная сумма по состояниям, определяются только вырожденностью основных ядерных уровней (ср. с электронными суммами по состоянию). Для атома

$$Q_{\text{яд}} = g_{0,\text{яд}}$$

$$Q_{\text{яд}} = g_{0,\text{яд}} \quad F_{\text{яд}} - E_0 = -RT \ln g_{0,\text{яд}}; \quad S_{\text{яд}} = R \ln g_{0,\text{яд}}; \quad c_v = 0 \quad (12)$$

Для молекулы ядерная сумма по состояниям равна произведению ядерных сумм входящих в неё атомов

$$Q_{\text{яд}} = \prod_i g_{0,i,\text{яд}}, \quad F_{\text{яд}} - E_0 = -RT \sum_i \ln g_{0,i,\text{яд}}; \quad S_{\text{яд}} = R \sum_i \ln g_{0,i,\text{яд}}; \quad c_{v,\text{яд}} = 0 \quad (13)$$

Положение уровней ядерной энергии не меняется при химических и фазовых превращениях. Суммы по состояниям ядерного спина продуктов и реагентов равны. Следовательно,

$$\Delta F_{яд} = -RT \left(\ln \frac{\prod_i g_i(\text{продукты})}{\prod_i g_i(\text{реагенты})} \right) = 0; \quad \Delta S_{яд} = R \left(\ln \frac{\prod_i g_i(\text{продукты})}{\prod_i g_i(\text{реагенты})} \right) = 0 \quad (14)$$

При расчете полной суммы по состояниям молекул ядерные суммы по состояниям обычно не учитываются. Полная сумма, рассчитанная без учета вклада ядерного спина, называется *практической*.

Вращательные суммы по состояниям гомоядерной двухатомной молекулы.

При расчете вращательных сумм по состоянию двухатомной гомоядерной молекулы необходимо учитывать ограничения, накладываемые симметрией полной волновой функции.

Полная волновая функция гомоядерной молекулы Ψ обязана быть симметричной (+) или антисимметричной (-) относительно перестановки ядер. Симметричные Ψ реализуются для ядер с четной массой, а для ядер с нечетной массой, наоборот, характерны $\Psi (-)$. Полную волновую функцию можно представить в виде произведения:

$$\Psi = \psi_{\text{пост.}} \times \psi_{\text{кол.}} \times \psi_{\text{эл.}} \times \psi_{\text{яд.}} \times \psi_{\text{вр.}} \quad (15)$$

Тогда симметрия произведения функций $\psi_{\text{пост.}} * \psi_{\text{эл.}} * \psi_{\text{кол.}} * \psi_{\text{яд.}}$ определит симметрию $\psi_{\text{вр.}}$.

Волновая функция, соответствующая вращательному движению гомоядерной молекулы, должна быть симметричной или антисимметричной. Это означает, что для гомоядерной молекулы будут реализовываться, соответственно, вращательные уровни либо только с четными значениями J ($J = 0, 2, 4, \dots$), либо только с нечетными J ($J = 1, 3, 5, \dots$). В первом случае $\psi_{\text{вр}}$ будет симметричной, во втором – антисимметричной волновой функцией.

Суммы по состояниям для вращательного движения по четным $Q_{\text{врч}}$ и нечетным $Q_{\text{врч}}$ значениям квантового числа J при температурах выше характеристической вращательной температуры приблизительно равны:

$$Q_{\text{врч}} \approx Q_{\text{врч}} \approx \frac{1}{2} Q_{\text{вр}} \quad (16)$$

Это означает, что для любой гомоядерной молекулы вращательная сумма по состояниям в два раза меньше суммы, рассчитанной по формуле (8).

Рассмотрим молекулу водорода, H_2 . Ее волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановки ядер H (масса ядра H равна единице, т.е. нечетна). :

$$\Psi(-) = \psi_{\text{пост.}}(+)\times\psi_{\text{кол.}}(+)\times\psi_{\text{эл.}}(+)\times\psi_{\text{яд.}}\times\psi_{\text{вр.}} \quad (17)$$

В правой части (17) $\psi_{\text{пост.}}$, $\psi_{\text{эл.}}$ и $\psi_{\text{кол.}}$ (для основного состояния) - симметричны.

Для того, чтобы всё произведение было антисимметричным, должно быть:

- если $\psi_{\text{яд.}}$ - симметрична; то $\psi_{\text{вр.}}$ - антисимметрична, т.е. молекула может иметь только вращательные энергии, соответствующие вращательным уровням с нечетным J ;

- если $\psi_{\text{яд.}}$ – антисимметрична, то $\psi_{\text{вр.}}$ - симметрична, т.е. молекула может иметь только вращательные энергии, соответствующие вращательным уровням с четным J ;

У молекулы водорода вырожденность основного уровня ядерного спина равна $g_{\text{яд}} = 4$, т.е. существуют четыре уровня с одинаковой (самой низкой) энергией ядерного спина. Трех из них соответствует симметричная $\psi_{\text{яд.}}$, одному – антисимметричная.

В природе существуют две формы молекул водорода, отличающиеся симметрией ядерной волновой функции. Для *параводорода* (антисимметричная ядерная волновая функция) и ортоводорода (симметричная ядерная волновая функция) вырожденности равны, соответственно, $g_{\text{яд}} = 1$ (параводород) и $g_{\text{яд}} = 3$ (ортоводород).

В соответствие с условием (17) у параводорода заполняются только четные уровни вращательной энергии ($\psi_{\text{яд.}}(-)\times\psi_{\text{вр.}}(+)$), а у ортоводорода – только нечетные ($\psi_{\text{яд.}}(+)\times\psi_{\text{вр.}}(-)$).

Для молекулы водорода получаем с учетом (16, 17)

$$Q_{\text{яд}}Q_{\text{вр}} = Q_{\text{ядсим}}\times Q_{\text{врнч}} + Q_{\text{ядасим}}\times Q_{\text{врч}} = 3Q_{\text{врнч}} + Q_{\text{врч}} = 4\times\frac{Q_{\text{вр}}}{2} \quad (18)$$

У орто- и пара- водорода поступательная, колебательная и электронная суммы по состояниям одинаковы, а ядерная и вращательная суммы - разные.

Отношение полных молекулярных сумм по состояниям для пара и ортоводорода:

$$\frac{Q_{пара}}{Q_{орто}} = \frac{1}{3} \times \frac{Q_{врч}}{Q_{врнт}} = \frac{1}{3} \quad (19)$$

Термодинамические функции для вращательного движения двухатомных молекул:

$$F - E_0 = -kNT \ln Q_{вр} = -kNT \ln \frac{T}{\theta_{вр}} \quad (\text{гетероядерная молекула})$$

или

$$F - E_0 = -kNT \ln Q_{вр} = -kNT \ln \frac{T}{2\theta_{вр}} \quad (\text{гомоядерная молекула})$$

$$c_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = T \left(\frac{\partial (R \ln \frac{T}{\theta_{вр}} + R)}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial (R \ln \frac{T}{2\theta_{вр}} + R)}{\partial T} \right)_V = R \quad (20)$$

Величина теплоемкости одинакова для гомо- и гетероядерной молекулы и не зависит от температуры.

При низких температуры ($\theta_{вр} \geq T$) для подсчета вращательной суммы по состояниям нужно использовать суммирование вместо интегрирования (см. формулу (11)).

В этом случае получаются теплоемкости, отличные от R .

На рисунке 1 приведены зависимости от температуры вращательной теплоемкостей «чистых» пара- и ортоводорода и природного водорода, являющегося смесью пара- и ортоводорода в соотношении 1:3.

Для всех трех веществ, согласно (20), вращательная теплоемкость при температурах $T > \theta_{вр}$ одинакова и равна R . При низких температурах подсчет вращательной суммы по состояниям для параводорода следует вести по формуле

$$Q_{врч} = 1 + 5e^{-\frac{6h^2}{8\pi^2 I kT}} + \dots (J = 0, 2, \dots)$$

а для ортоводорода

$$Q_{\text{врнч}} = 3e^{-\frac{2h^2}{8\pi^2 I kT}} + 7e^{-\frac{12h^2}{8\pi^2 I kT}} + \dots (J = 1, 3, \dots)$$

При низких температурах основной вклад вносят первые слагаемые. Можно видеть, что $Q_{\text{врч}} > Q_{\text{врнч}}$ и вращательная теплоемкость должна быть у параводорода больше, чем у ортоводорода. (см. рисунок 1).

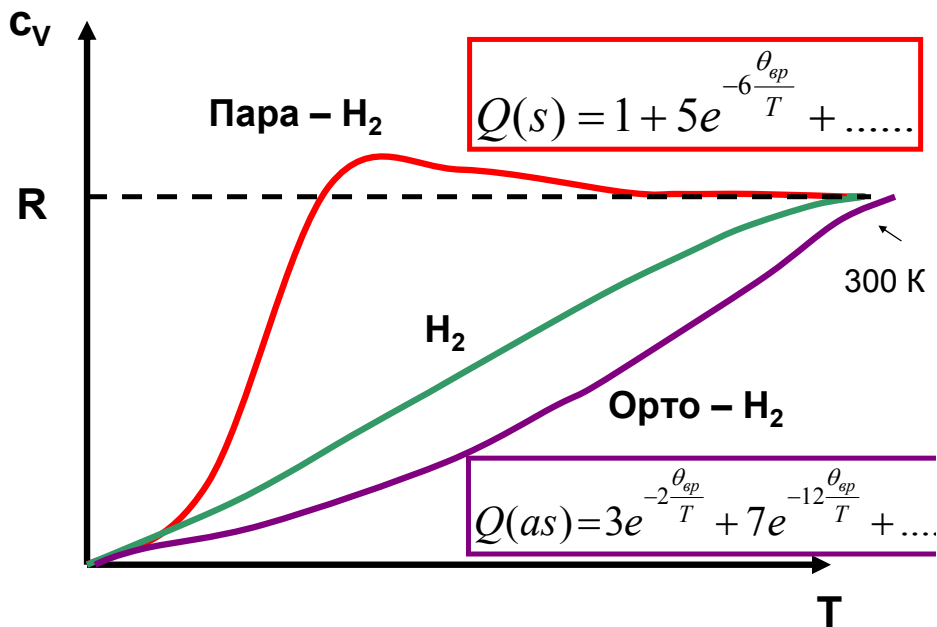


Рисунок 1. Вращательные теплоемкости пара-, ортоводорода и природного водорода H_2 .

Вращательная сумма по состояниям для многоатомной молекулы.

Сумма по состояниям для нелинейной многоатомной молекулы в хорошем приближении дается формулой:

$$Q_{\text{врч}} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

для линейной молекулы, включая двухатомную, $I_A = I_B = I$:

$$Q_{вр} = \left(\frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right) \quad (22)$$

где σ - число симметрий или число операций симметрии, которые переводят молекулу «саму в себя». Для молекулы воды $\sigma = 2$; для CH_4 $\sigma = 12$. Для любой гетероатомной двухатомной молекулы $\sigma=1$, а для гомоатомной – $\sigma = 2$.

Если учитываются ядерные функции по состояниям, то выражение (22) следует записать так

$$Q_{яд} Q_{вр} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\prod_i g_{0,яд,i} \right) \quad (23)$$

Внутреннее вращение.

Необходимо дополнительно учитывать вращение отдельных фрагментов молекулы друг относительно друга. Подобное явление называется внутренним вращением. В этом случае нужно рассчитать обычную вращательную сумму, а потом домножить ее на сумму для внутреннего вращения. Пример внутреннего вращения – движение метильных групп в этане (см. рис.2(а)).

Если подобное вращение происходит *свободно*, то

$$Q_{свв} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{вв}} \left(\frac{8\pi^2 I_{вв} kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Здесь $I_{вв}$ - момент инерции, соответствующий внутреннему вращению.

Заторможенное внутреннее вращение.

Внутреннее вращение может быть ограничено влиянием других частей молекулы. На рис. 2 (б) показано, как меняется энергия системы при вращении метильных фрагментов в этане.

Поворот на 60^0 градусов приводит к переходу от максимальной энергии к минимальной:

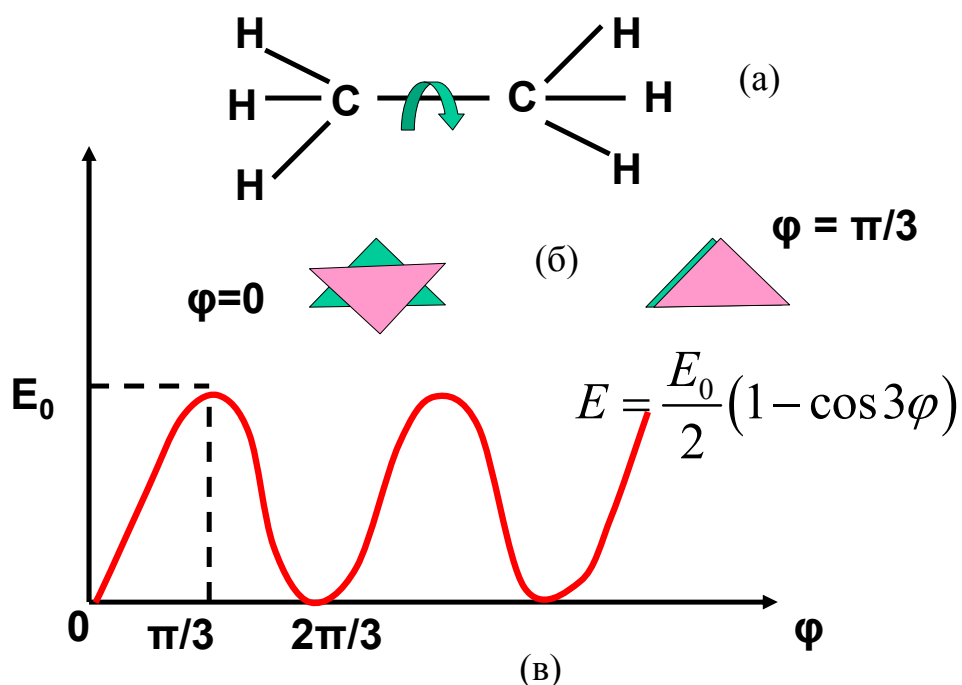


Рисунок 2. (а) Внутреннее вращение в молекуле этана: метильные группы вращаются вокруг связи С-С; (б) взаимное расположение метильных групп, соответствующее максимальной ($\varphi = \pi/3$) и минимальной ($\varphi = 0$) энергии; (в) зависимость энергии от угла поворота.

Непрерывное изменение энергии при изменении угла описывается эмпирической формулой:

$$E_{\text{звв}} = \frac{E_0}{2}(1 - \cos 3\varphi)$$

Для суммы по состояниям заторможенного внутреннего вращения получаем

$$Q_{\text{звв}} = \frac{(2\pi I_{\text{вв}} kT)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{\text{вв}} h} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{E_0}{2kT}(1 - \cos 3\varphi)} d\varphi \quad (25)$$

Если энергия торможения равна нулю, интеграл равен 2π и восстанавливается формула (24) для свободного вращения.

Степени свободы внутреннего вращения заменяют колебательные степени свободы, поэтому

$$3N = 3 \text{ пост.} + 3 \text{ вращ.} + f \text{ внут.вр.} + (3N - 6 - f) \text{ кол.} \quad (26)$$

Расчет полной молекулярной суммы по состояниям для идеального газа. Итоговое обсуждение.

Все формулы на примере H_2O (нелинейная молекула, число атомов $n = 3$; число колебаний $N = 3n - 6 = 3$).

Поступательная сумма (конфигурационную часть записываем в виде отдельного множителя!):

$$Q_{\text{пост}} \times Q_{\text{конф}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \times V$$

Вращательная сумма:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Внутреннего вращения нет.

Колебательная сумма:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^3 Q_i = \prod_{i=1}^3 \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)}$$

Электронная сумма: $g_{0,\text{эл}}$

Ядерная сумма: $g_{0,\text{яд}} = g_{0,\text{яд}}(H)g_{0,\text{яд}}(H)g_{0,\text{яд}}(O)$.

Для того, чтобы рассчитать «практическую» молекулярную сумму, необходимо знать массу, момент инерции и число симметрий, все частоты колебаний и вырожденность основного электронного уровня. Для расчета полной молекулярной суммы нужно еще знать $g_{0,\text{яд}}$. Расчет суммы для внутреннее вращение требует дополнительных сведений.

Необходимые для расчетов параметры берутся из экспериментальных данных. ИК- и КР-спектроскопия дают частоты колебаний, УФ-видимая сведения об электронных

переходах, электронография и рентгеноструктурный анализ позволяют определять структуры, а следовательно, моменты инерции молекул.

Возможен квантовомеханический расчет нужных параметров.

Формулы для расчета термодинамических функций идеального газа.

Вспомогательные соотношения:

$$Z = \frac{Q^N}{N!}; \quad \ln Z = N \ln \frac{Qe}{N}; \quad \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N \frac{\partial \ln Q}{\partial T}; \quad \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} = N \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}$$

Список формул для расчета термодинамических функций идеального газа, через Z и Q :

$$F - E_0 = -kT \ln Z = -RT \ln \frac{Qe}{N}$$

и далее, пользуясь обычными термодинамическими соотношениями:

$$S = -(\partial F / \partial T)_v = k \ln Z + kT (\partial \ln Z / \partial T)_v = R \ln \frac{Qe}{N} + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v$$

$$U - E_0 = F - E_0 + TS = kT^2 (\partial \ln Z / \partial T)_v = RT^2 (\partial \ln Q / \partial T)_v$$

$$\begin{aligned} G - E_0 &= F - E_0 + PV = -kT \ln Z + V (\partial \ln Z / \partial V)_T = -R \ln \frac{Qe}{N} + RT \ln e = \\ &= -RT \ln \frac{Q}{N} = \mu - E_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H - E_0 &= U - E_0 + PV = U - E_0 + RT = V (\partial \ln Z / \partial V)_T + kT^2 (\partial \ln Z / \partial T)_v = \\ &= RT + RT^2 (\partial \ln Q / \partial T)_v \end{aligned}$$

$$C_v = T (\partial S / \partial T)_v = 2 kT (\partial \ln Z / \partial T)_v + kT^2 (\partial^2 \ln Z / \partial T^2)_v =$$

$$= 2 RT (\partial \ln Q / \partial T)_v + RT^2 (\partial^2 \ln Q / \partial T^2)_v$$

Пример расчета энтропии.

Для H₂O (это нелинейная молекула!) получим:

$$S^0 = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V e}{h^3 N} + \frac{3}{2} R +$$

$$R \ln \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$+ \frac{3}{2} R + R \sum_{i=1}^3 \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right) + R \sum_{i=1}^3 \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT} \right) e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)} + R \ln g_{эл}^0 + R \ln g_{яд}^0$$

Выражение для поступательной энтропии (первое слагаемое) называется *формулой Закура – Тетроде*. Поступательная сумма по состояниям стандартизована. Объем соответствует давлению $p = 1$ бар.

Точность расчета .

При 398 К, H₂O (газ)

Термодинамическое определение:

$$S^0 = \int_0^{273K} \frac{c_p (мв)}{T} dT + \Delta S_{пл} + \int_{273K}^{373K} \frac{c_p (жс)}{T} dT + \Delta S_{исп}$$

$$+ \int_{373K}^{400K} \frac{c_p (газ)}{T} dT = 198.5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}$$

Статистический расчет дает

$$S^0 = 198.681 \text{ Дж/моль К}$$

П. Стр. 247 - 248

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса химической реакции уравнением изотермы:

$$\Delta G^0 = (\nu\mu^0)_{\text{прод}} - \Sigma (\nu\mu^0)_{\text{реак}} = -RT \ln K$$

Участники реакции – идеальные газы.

Выражение для химического потенциала через суммы по состояниям имеет вид:

$$\begin{aligned} \mu - E_0 = & -RT \ln \frac{Q}{N} = -RT \ln \frac{Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд}}}{N} = \\ & -RT \ln \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \times \frac{V}{N} \right\} \\ & -RT \ln \left\{ \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \times \frac{(8\pi^2 I_x kT)^{\frac{1}{2}} (8\pi^2 I_y kT)^{\frac{1}{2}} (8\pi^2 I_z kT)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \right\} \\ & -RT \ln \prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right)^{-1} - RT \ln g_{\text{эл}}^0 - RT \ln g_{\text{яд}}^0 \end{aligned} \quad (1)$$

Q – молекулярная сумма по состояниям, $Q_{\text{пост}}$, $Q_{\text{вр}}$, $Q_{\text{кол}}$, $Q_{\text{эл}}$, $Q_{\text{яд}}$ – поступательная, вращательная, колебательная, электронная, ядерная суммы по состояниям.

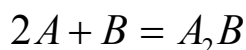
В термодинамическом уравнении для константы равновесия стоят стандартные химические потенциалы. Выражение (1) необходимо стандартизовать. Это означает, что мы должны рассчитать химический потенциал при стандартном давлении $p=1$ бар. От давления зависит только одна сумма по состояниям – поступательная (точнее – конфигурационная):

$$\frac{Q_{\text{пост}}}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \times \frac{V}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \times \frac{RT}{pN} \quad (2)$$

Для стандартного значения поступательной суммы по состояниям $Q_{\text{пост}}^0$ получаем

$$\frac{Q_{\text{пост}}^0}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \times \frac{RT}{p = 1 \text{ бар}} \quad (3)$$

Подставляем (3) в (1), рассчитываем стандартное значение химического потенциала. Теперь можно воспользоваться выражением (1) и рассчитать константу равновесия химической реакции. Рассмотрим реакцию



Для константы равновесия получаем

$$K = \frac{\frac{Q_{A_2B, \text{пост}}^0}{N} Q_{A_2B, \text{вр}} Q_{A_2B, \text{кол}} Q_{A_2B, \text{эл}} (g_A^0)^2 g_B^0}{\left(\frac{Q_{A, \text{пост}}^0}{N} Q_{A, \text{вр}} Q_{A, \text{кол}} Q_{A, \text{эл}} \right)^2 \frac{Q_{B, \text{пост}}^0}{N} Q_{B, \text{вр}} Q_{B, \text{кол}} Q_{B, \text{эл}} (g_A^0)^2 g_B^0} \times e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \quad (4)$$

В числителе – произведение сумм по состоянию для продукта реакции A_2B . В знаменателе – произведение сумм по состоянию реагентов A и B . Суммы по состояниям A возведены в квадрат (стехиометрический коэффициент 2). Последние два сомножителя в числителе и знаменателе дроби, $(g_A^0)^2 g_B^0$, - ядерные суммы по состояниям. Они одинаковы, и их можно сократить. Такое сокращение возможно при подсчете константы равновесия любой химической реакции. Поэтому, ядерные суммы по состояниям обычно не включают в расчет термодинамических функций. В показателе степени экспоненты

$$\Delta E_0 = \Delta H_0^0 = E_0(A_2B) - 2E_0(A) - E_0(B)$$

Это – разность нулевых энергий участников реакции, энтальпия реакции при абсолютном нуле.

С помощью соотношения (4) мы можем получить численное значение K при любой температуре. Для этого необходимо сначала рассчитать суммы по состояниям для продукта A_2B и реагентов A и B , и определить ΔE_0 . Расчет сумм по состоянию требует знания параметров молекул продуктов и реагентов (см. Лекцию 20). Особую трудность представляет определение ΔE_0 . В последние годы появилась возможность квантовомеханического расчета всех параметров, необходимых для использования (4).

Константа равновесия K в выражении (4) – это термодинамическая, безразмерная константа. Для реакций с участием идеальных газов существуют размерные константы

$$K_p = K \times (p = 1 \text{ бар})^{\Delta n}, \quad \text{Размерность: (давление)}^{\Delta n} \quad (5)$$

и

$$K_c = K \times \left(\frac{p = 1 \text{ бар}}{RT} \right)^{\Delta n}, \quad \text{Размерность: (концентрация)}^{\Delta n} \quad (6)$$

Δn - изменение числа молей при химической реакции. K_p численно равна K .

Для нашей реакции можно записать

$$K_p = K \times (p = 1 \text{ бар})^{-2}, \quad \text{Размерность: (давление)}^{-2}$$

и

$$K_c = K \times \left(\frac{p = 1 \text{ бар}}{RT} \right)^{-2}, \quad \text{Размерность: (концентрация)}^{-2}$$

Посмотрим, как выглядят выражения для K_p и K_c через суммы по состояниям. В выражении (3) нужно внести поправку во все поступательные суммы по состояниям, используя (5) и (6).

В формуле для K все поступательные суммы имеют вид $Q_{\text{пост}}^0$ (см. (3)) Для расчета

K_p каждую сумму нужно умножить на давление $p = 1 \text{ бар}$:

$$\frac{Q_{p,\text{пост}}^0}{N} = \frac{Q_{\text{пост}}^0}{N} \times (p = 1 \text{ бар}) = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \times RT \quad (7)$$

а для расчета K_c — на $\frac{p = 1 \text{ бар}}{RT}$

$$\frac{Q_{c, \text{пост}}^0}{N} = \frac{Q_{\text{пост}}^0}{N} \times \left(\frac{p = 1 \text{ бар}}{RT} \right)^3 = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \quad (8)$$

Запишем выражение для константы равновесия K_c нашей реакции через суммы по состояниям

$$K_c = \frac{\frac{Q_{c, A_2B, \text{пост}}^0}{N} Q_{A_2B, \text{вр}} Q_{A_2B, \text{кол}} Q_{A_2B, \text{эл}}}{\left(\frac{Q_{c, A, \text{пост}}^0}{N} Q_{A, \text{вр}} Q_{A, \text{кол}} Q_{A, \text{эл}} \right)^2 \frac{Q_{c, B, \text{пост}}^0}{N} Q_{B, \text{вр}} Q_{B, \text{кол}} Q_{B, \text{эл}}} \times e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \quad (9)$$

Все $Q_{c, \text{пост}}^0$ определяются соотношением (8).

Выражение (9) для константы K_c используется в химической кинетике при выводе основного уравнения Теории Активированного комплекса.

Замечание о константах равновесия.

Мы не включаем ядерные суммы по состояниям в расчет констант, однако, для расчета равновесного соотношения между орто- и пара- водородом нужно это сделать.

Это соотношение определяется ядерными суммами по состоянию, поскольку остальные суммы для параводорода (антисимметричная волновая функция) и ортоводорода (симметричная волновая функция) одинаковы. Ядерные суммы равны вырожденности основных ядерных уровней, поэтому

$$\frac{P_{пара}}{P_{орто}} = \frac{g_{пара}^0}{g_{орто}^0} = \frac{1}{3}$$

Это - константа равновесия, выражение эквивалентное (4). Энтальпия реакции «орто = пара» превращения близка к нулю.

Теплоемкости.

На рисунке 1 дана зависимость C_V идеального газа от температуры для нелинейной многоатомной молекулы. Рост теплоемкости обусловлен ростом ее колебательной составляющей. Поступательная и вращательная теплоемкость не зависят от температуры. Здесь не учитывается возможный вклад электронной составляющей в теплоемкость (случай C1).

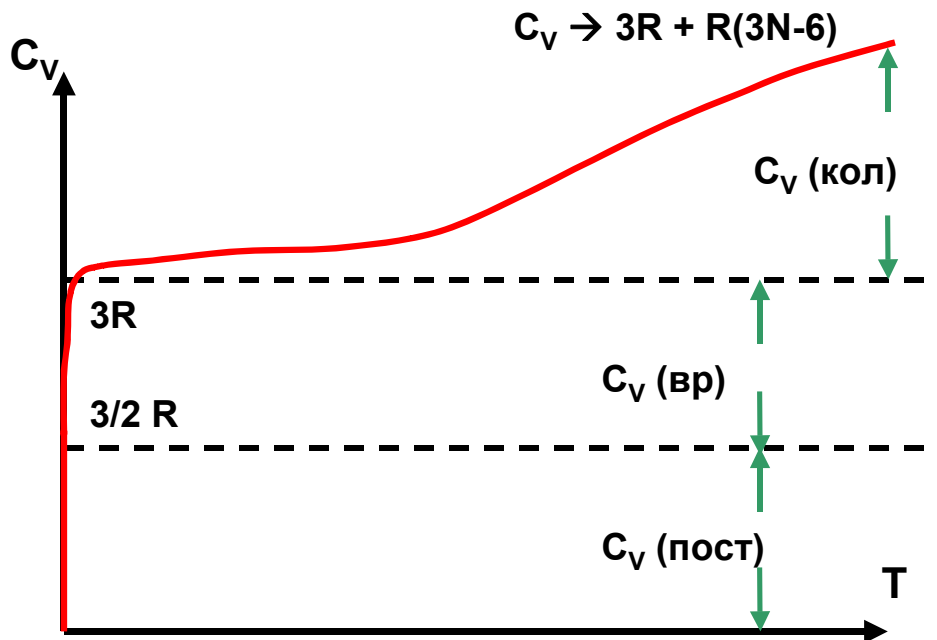


Рис. 1. Зависимость теплоемкости многоатомного идеального газа от температуры. Показаны вклады от различных видов движения.

Закон равного распределения энергии по степеням свободы.

П. стр. 226-227.

При расчете сумм по состояниям энергия выражалась *квадратичными слагаемыми*, т.е. выражение для энергии имело вид

$$E = bp^2 \text{ (например, для поступательного движения, три составляющих импульса } p_x, p_y, p_z, \text{ три квадратичных слагаемых)}$$

При небольших характеристических температурах суммы заменялись интегралами. Возникал несобственный интеграл вида

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{b}{kT}p^2} dp = \left(\frac{\pi kT}{b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

При расчете теплоемкости на основании интеграла (17) получаем

$$C_v = T (\partial S / \partial T)_v = 2 RT (\partial \ln Q / \partial T)_v + RT^2 (\partial^2 \ln Q / \partial T^2)_v = 2RT \times \frac{1}{2T} + RT^2 \times \frac{1}{2}(-1) \times \frac{1}{T^2} = R - \frac{1}{2}R = \frac{1}{2}R \quad (18)$$

Теплоемкость в (18) не зависит от температуры и равна $1/2 R$. Каждое квадратичное слагаемое в выражении для энергии (каждая *степень свободы!*) внесет точно такой же вклад в теплоемкость. Вклад во внутреннюю энергию составит

$$U - E_0 = \int_0^T c_v dT = \frac{1}{2}RT \quad (19)$$

Теплоемкость и внутренняя энергия равномерно (одинаково) распределяться по степеням свободы.

Закон равномерного распределения выполняется, если

- энергия выражается квадратичными слагаемыми;
- подсчет Q можно проводить путем интегрирования, т.е. характеристическая температура меньше температуры системы;
- различные виды энергии не зависят друг от друга, т.е. можно перемножать Q для различных видов движения при подсчете Z , и складывать соотношения (18), (19) для

различных видов движения при подсчете полной теплоемкости и внутренней энергии системы.

Поступательная сумма по состояниям дает вклад $\frac{3}{2}R$ в теплоемкость практически при 0 К

(три импульса, три квадратичных слагаемых в выражении для энергии, три степени

свободы). Вращательная сумма вносит $\frac{3}{2}R$ в теплоемкость нелинейной молекулы или R в

теплоемкость молекулы линейной уже при низких температурах. Колебательная сумма по состояниям не может быть рассчитана по уравнению (17), поскольку колебательная характеристическая температура обычно выше температуры системы. Закон равнораспределения для колебательного движения в этих условиях не выполняется. При $T \rightarrow \infty$ закон начинает работать, и теплоемкость в расчете на одно колебание стремится к R (см. рис 1.), поскольку в выражении для колебательной энергии есть *два квадратичных слагаемых*.

Расчет сумм по состояниям и теплоемкость атомных кристаллов.

П. 227-228

В кристаллах атомы лишены возможности совершать поступательные движения. Каждый атом имеет три колебательных степени свободы. Эти три колебания независимы и могут иметь разные частоты, поэтому

$$Q = \prod_{i=1}^3 Q_i = \prod_{i=1}^3 e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right) \quad (20)$$

Сумма по состояниям для колебательного движения рассчитывается по обычной формуле для гармонического осциллятора (см. Лекцию 19).

Различные атомы колеблются независимо и с разными частотами, следовательно, ление на $N!$ отменяется.

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} Q_i \quad (21)$$

т.е. перемножаются колебательные суммы по всем $3N$ возможным частотам. Позиции атомов в кристалле различимы, поэтому деление на $N!$ здесь не нужно.

Модель Эйнштейн.

Эйнштейн предложил для атомных кристаллов считать все частоты колебаний одинаковыми! Тогда возможно посчитать сумму по состояниям для атомного кристалла

$$Z = Q^{3N}; \quad \ln Z_{vib} = 3N \ln e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right) =$$

$$-\frac{3h\nu}{2kT} N - 3N \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \quad (22)$$

Обычные формулы позволяют рассчитать энергию Гельмгольца и теплоемкость.

$$F_{кол} = -kT \ln Z = \frac{3}{2} N h \nu + 3kNT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)$$

$$c_V = 2kT \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \right)_V = 3R \left(\frac{\theta_{кол}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{кол}}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta_{кол}}{T}} - 1 \right)^2} \quad (23)$$

Модель Эйнштейна не дает способа расчета V или $\theta_{кол}$.

Выражение (23) при $T \rightarrow \infty$ дает правило Дюлонга-Пти, которое соблюдается для атомных кристаллов:

$$T \rightarrow \infty, \quad c_V \rightarrow 3R \quad (24)$$

При $T \rightarrow 0$ согласно (23) теплоемкость $c_V \rightarrow 0$

При низких и средних температурах модель неудовлетворительно описывает экспериментальные значения теплоемкости.

Модель Дебая.

Модель Эйнштейна предполагает наличие одной частоты колебаний для всех атомов в кристалле. В модели Дебая считается, что существует непрерывный спектр частот колебаний, ограниченный снизу – нулем, а сверху - максимальной частотой ν_{max} , которая связана

характеристическую температуру Дебая, $\theta_{\text{Дебая}}$. Максимальная частота определяется механическими (упругими) свойствами кристалла :

$$v_{\text{max}} = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} c \quad (25)$$

а характеристическая температура Дебая

$$\theta_{\text{Дебая}} = \frac{h v_{\text{max}}}{k} = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{hc}{k} \quad (26)$$

c — скорость звука в кристалле, V — мольный объем.

$3N$ колебаний атомов в кристалле выбираются из непрерывного спектра. задается плотность вероятности распределения частот

$$q(v) = 9N (v^2 / v_{\text{max}}^3) \quad (27)$$

причем

$$\int_0^{v_{\text{max}}} q(v) dv = 3N \quad (28)$$

$q(v)$ — ненормированная плотность вероятности; $q(v) dv$ — количество молекул, имеющих частоту от v до $(v + dv)$

Сумма по состояниям атомного кристалла рассчитывается по обычной формуле

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} Q_i, \quad \ln Z = \sum_{i=1}^{3N} \ln Q_i \quad (29)$$

и

$$\ln Z = \int_0^{v_{\text{max}}} q(v) \ln \left(\frac{e^{-\frac{hv}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{hv}{kT}}} \right) dv \quad (30)$$

Для расчета $\ln Z$ в (30) используются $3N$ средних $\ln Q$. Усреднение проводится по непрерывному спектру частот от 0 до v_{max} .

Из соотношения (30) можно получить формулу для расчета термодинамических функций атомного кристалла.

При низких температурах вблизи абсолютного нуля в модели Дебая получается выражение

$$C_v = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_{\text{Дебая}}} \right)^3 \quad (31)$$

Кубическая зависимость теплоемкости от температуры в этом интервале подтверждается экспериментом (см. рисунок 2).

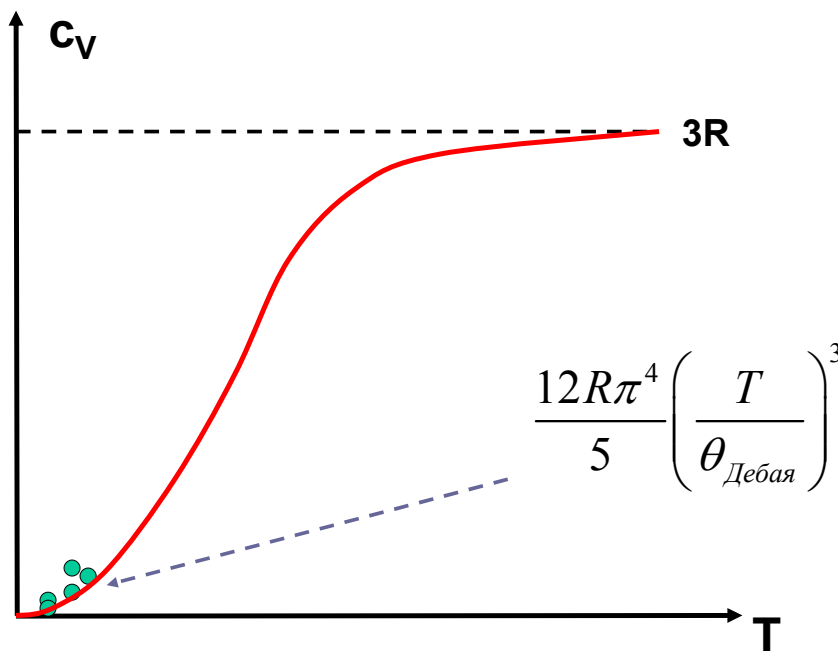


Рис. 2. Зависимость теплоемкости от температуры по Дебаю (красная линия). Экспериментальные данные (зеленые кружки) хорошо описываются уравнением Дебая при $T \rightarrow 0$.

В настоящее время модель Дебая рассматривается как эмпирическая. Соотношение (26) не используется. В литературе для описания температурной зависимости теплоемкости кристаллов чаще всего используют эмпирические степенные ряды.

У молекулярных кристаллов при расчете суммы по состояниям, помимо решеточных колебаний, необходимо учесть внутренние колебания и вращение молекулы как целого в узле решетки:

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} Q_i Q_{\text{кол}}^N Q_{\text{вр}}^N \quad (32)$$

Конфигурационный интеграл. Расчет Z_V для жидкостей и неидеальных газов.

Энергию системы (гамильтониан!) можно представить, как сумму двух энергий: одна только зависит от импульсов, p , (кинетическая энергия), другая – только от координат частиц, q , входящих в систему (потенциальная энергия):

$$E(p,q) = E(p) + E(q) \quad (33)$$

Если энергия не зависит от координат, как это было в случае идеального газа, мы получаем:

$$\begin{aligned} Z &= Z_p Z_q = \iint_{p,q} e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} \frac{dpdq}{h^{fN} N!} = \iint_{p,q} e^{-\frac{E(p)+E(q)}{kT}} \frac{dpdq}{h^{fN} N!} = \\ &= \int_p e^{-\frac{E(p)}{kT}} \frac{dp}{h^{fN}} \times \int_p e^{-\frac{E(q)}{kT}} \frac{dq}{N!} = \frac{V^N}{N!} \int_p e^{-\frac{E(p)}{kT}} \frac{dp}{h^{fN}} \end{aligned} \quad (34)$$

$$Z_q = Z_V = \frac{V^N}{N!} = \int_q e^{-\frac{E(q_{1,x,\dots})}{kT}} \frac{dq_{1,x,\dots}}{N!}; \quad E(q_{1,x,\dots}) = 0 \quad (35)$$

Если энергия системы зависит от координат, т.е. $E(q_{1,x,\dots}) \neq 0$, расчет конфигурационного интеграла существенно усложняется.

Лекция 22.

Жидкости. Решеточные модели жидкостей. Расчет конфигурационного интеграла.

Расчет конфигурационного интеграла для жидкости – сложная задача, поскольку энергия взаимодействия между молекулами (атомами) велика, и необходимо учитывать зависимость этой энергии от координат.

Рассмотрим *решеточную модель* чистых жидкостей и растворов.

Считаем, что

$$Z = Z_v(q) Z_p(p)$$

и сумму по состояниям, зависящую от импульсов, $Z_p(p)$, можно рассчитывать по формулам, которые мы вывели для идеальных газов. В $Z_p(p)$ могут быть включены поступательная, вращательная, колебательная и электронная суммы по состояниям. Все, кроме конфигурационного интеграла!

Представим себе жидкость, в которой частицы двигаются только внутри небольших клеток. Количество клеток - V/N , где V – объем, а N – число частиц в системе.

Выражение для конфигурационного интеграла имеет вид

$$\begin{aligned} Z_V &= \left(\int_0^{r_{\max}} \left\{ \exp\left(-\frac{U(r)-U(0)}{kT}\right) \times \exp\left(-\frac{U(0)}{kT}\right) \right\} dr_x dr_y dr_z \right)^N = \\ &= \exp\left(-\frac{N \times U(0)}{kT}\right) \left(\int_0^{r_{\max}} \left\{ \exp\left(-\frac{U(r)-U(0)}{kT}\right) \right\} dr_x dr_y dr_z \right)^N \end{aligned} \quad (1)$$

где $U(0)$ - энергия частицы в центре клетки. Координаты r меняются внутри клетки, расстояние r и энергия $U(r)$ отсчитывается от центра клетки (см. рисунок 1)

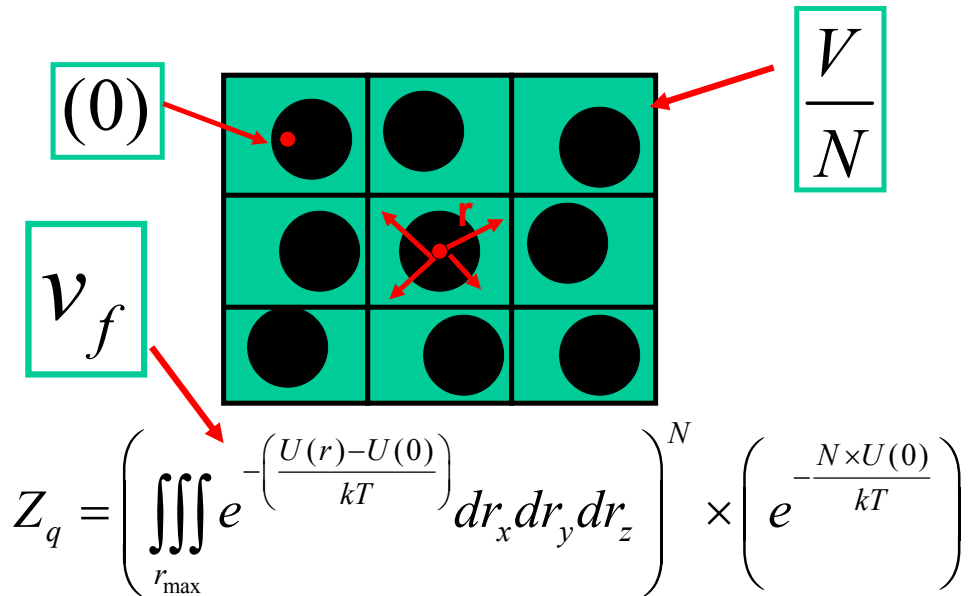


Рис.1. Решеточная модель жидкости. Показаны центр клетки, размер клетки, возможные направления вектора r . Приведены выражения для клеточного и конфигурационного интегралов.

Величина $N \times U(0)$ - это суммарная энергия частиц в центрах клеток. Энергия внутри клетки зависит только от одной пространственной координаты – вектора r . Вне клетки $U(r) - U(0) = \infty$. Вероятность найти частицу за пределами *своей* клетки равна нулю. Второй сомножитель во второй строчке (1) представляет собой конфигурационный интеграл по одной клетке или *клеточный интеграл* :

$$v_f = \left(\int_0^{r_{\max}} \left\{ \exp\left(-\frac{U(r)-U(0)}{kT}\right) * \right\} dr_x dr_y dr_z \right) \quad (2)$$

Выражение (1) не нужно делить на $N!$. Перестановка частиц из клетки в клетку соответствует возникновению нового микросостояния.

Интеграл v_f определяется энергиями взаимодействия частиц в жидкости. Его расчет – сложная задача, которую мы не будем обсуждать.

Если взаимодействия между частицами нет, то $U(r) - U(0) = 0$ в любой точке внутри клетки. В этом случае v_f совпадает с объемом клетки, т.е.

$$v_f = V/N, \quad Z_v = (V/N)^N \quad \ln Z_v = N \ln V - N \ln N \quad (3)$$

Получающийся конфигурационный интеграл в решеточной модели меньше, чем конфигурационный интеграл для идеального газа

$$(V/N)^N < (V^N/N!) \quad (4)$$

хотя эти величины должны были бы совпадать. В обоих случаях речь идет о конфигурационном интеграле для системы, состоящей из невзаимодействующих частиц. Говорят, что решеточная модель *занижает* конфигурационный интеграл для жидкости. (см. уравнение (3) и неравенство (4))

Функции смешения. Энтропия смешения в решеточных моделях.

Решеточная модель используется для расчета термодинамических функций смешения жидкостей.

Для N_A молей чистой жидкости А и N_B молей чистой жидкости В получаем:

$$Z_A = Q_{A,}^{N_A}(p) \times e^{\left(-\frac{N_A * U_A(0)}{kT}\right)} v_{f,A}^{N_A}$$

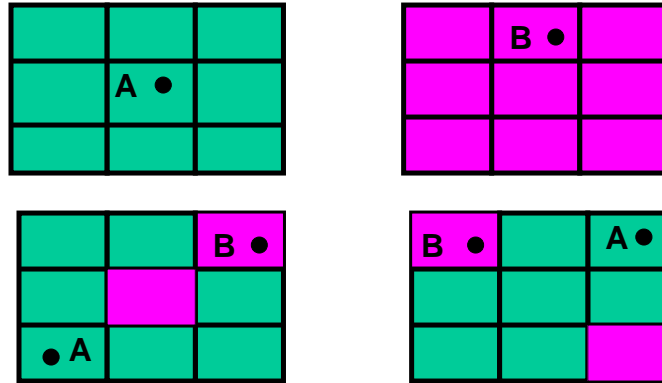
$$Z_B = Q_{B,}^{N_B}(p) \times e^{\left(-\frac{N_B * U_B(0)}{kT}\right)} v_{f,B}^{N_B} \quad (5)$$

а для раствора А и В

$$Z_{A-B} = Q_A^{N_A}(p) \times Q_B^{N_B}(p) \times \sum_S \prod_S v_{f,A,S} v_{f,B,S} \times e^{\left(\sum_{A,B} -\frac{U_{f,S}(0)}{kT}\right)} \quad (6)$$

При записи выражения (6) предполагается, что интегралы, зависящие от импульсов, $Q_A^{N_A}$ и $Q_B^{N_B}$, не меняются при переходе от чистых жидкостей к раствору.

$$Z_{A,V} = v_{f,A}^{N_A} e^{-\left(\frac{N_A U_A(0)}{kT}\right)} \quad Z_{B,V} = v_{f,B}^{N_B} e^{-\left(\frac{N_B U_B(0)}{kT}\right)}$$



$$Z_{A-B,V} = \sum_S \prod_S v_{f,A,S} v_{f,B,S} \times e^{-\left(\sum_{A,B} \frac{U_{f,S}(0)}{kT}\right)}$$

Рис. 2. Различные конфигурации, возникающие при образовании раствора из чистых жидкостей. В нижнем ряду показаны две возможные конфигурации при смешении жидкостей А и В в соотношении 7:2.

Под знаком суммы в (6) стоят величины Z_V для разнообразных конфигураций (или расположений молекул А и В по узлам решетки) в растворе. Каждой конфигурации соответствует своя сумма энергий в показателе степени экспоненты. В этом показателе складываются все энергии частиц А и В в центрах клеток при данной конфигурации. Клеточные интегралы для А и В в разных клетках могут быть разными, поскольку в растворе различным будет окружение каждой частицы.

Число конфигураций в растворе равно $(N_A + N_B)!$, однако перестановки одинаковых частиц не дают новых конфигураций. Поэтому, число слагаемых под знаком суммы в (6) равно

$$\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (7)$$

В простейшем случае можно предположить, что конфигурационные интегралы для клеток в растворе не зависят от окружения и одинаковы при любой конфигурации:

$$v_{f,A,S} = const, \quad v_{f,B,S} = const. \quad (8)$$

Можно предположить, что и энергии в центре клеток, т.е. показатели степени экспоненты, одинаковы при любом расположении А и В в решетке:

$$\sum_{A,B} \frac{U_{f,S}(0)}{kT} = N_A \frac{U_{f,A,S}(0)}{kT} + N_B \frac{U_{f,B,S}(0)}{kT} \quad (9)$$

В этом случае выражение (6) можно преобразовать к виду

$$Z_{A-B} = Q_A^{N_A}(p) \times Q_B^{N_B}(p) \times \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \times v_{f,A,S}^{N_A} v_{f,B,S}^{N_B} e^{-\frac{N_A U_{f,A,S}(0) + N_B U_{f,B,S}(0)}{kT}} \quad (10)$$

Посчитаем разность логарифмов Z для смеси и для двух чистых жидкостей (уравнения (10) и (5)). Температуры раствора и чистых компонентов одинаковы. Давления на чистые компоненты и раствор – одинаковы. Тогда

$$\begin{aligned} \ln \frac{Z_{A-B}}{Z_A Z_B} &= \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} + \ln \frac{v_{f,A,S}^{N_A} v_{f,B,S}^{N_B}}{v_{f,A}^{N_A} v_{f,B}^{N_B}} - \frac{\Delta U(0)}{kT} = \\ &= \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} + N_A \ln \frac{v_{f,A,S}}{v_{f,A}} + N_B \ln \frac{v_{f,B,S}}{v_{f,B}} - \frac{\Delta U(0)}{kT} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\Delta U(0) = N_A (U_{f,A,S}(0) - U_{f,A}(0)) + N_B (U_{f,B,S}(0) - U_{f,B}(0)) \quad (12)$$

Если энергии взаимодействия А-А, В-В и А-В одинаковы, то $\Delta U(0) = 0$.

Если к тому же равны клеточные интегралы для молекул А и В в чистых жидкостях и растворе, получаем:

$$\begin{aligned} \ln \frac{Z_{A-B}}{Z_A Z_B} &= \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = \\ &= (N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - (N_A) \ln(N_A) - (N_B) \ln(N_B) = \\ &= -N_A \ln \frac{N_A}{(N_A + N_B)} - N_B \ln \frac{N_B}{(N_A + N_B)} \end{aligned} \quad (13)$$

Для получения формулы (13) использовалась формула Стирлинга.

С помощью формулы (13) можно рассчитать энтропию смешения в расчете на один моль раствора :

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial kT \ln \frac{Z_{A-B}}{Z_A Z_B}}{\partial T} \right)_V = -k \left\{ N_A \ln \frac{N_A}{(N_A + N_B)} + N_B \ln \frac{N_B}{(N_A + N_B)} \right\}$$

$$= -R \{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \} \quad (14)$$

Построенная модель описывает идеальный раствор. Положительная энтропия смешения такого раствора связана с увеличением числа возможных конфигураций (микросостояний) при переходе от чистых жидкостей к раствору. Энергия смешения (практически равная энтальпии смешения) равна нулю.

Если смешиваются две одинаковые жидкости, формула (14) дает ту же самую энтропию смешения. Например, при смешении N_A и N_A получаем

$$\Delta S = -R \{ x_A \ln x_A + x_A \ln x_A \} = R \ln 2 \quad (15)$$

С физической точки зрения этот результат выглядит нелепо. Энтропия смешения двух порций одной и той же жидкости должна равняться нулю, однако, уравнение (15) дает другую величину. Это *парадокс Гиббса*.

Объяснение парадокса состоит в том, что при смешении одинаковых жидкостей неверна формула (7) для подсчета количества конфигураций, возникающих в растворе. В этом случае

возможна лишь одна конфигурация (все молекулы одинаковы!), а не $\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$

конфигураций. Подстановка единицы в последующие формулы приведет к правильному значению энтропии смешения в (15): $\Delta S = 0$.

Если принять предположение (13), но отказаться от предположения $\Delta U(0) = 0$ в уравнении (12), мы получим функции смешения для термодинамической модели *регулярных растворов* (см. лекцию 9). Энтропия смешения, как и в идеальном растворе, будет описываться уравнением (14), однако, энтальпия смешения не будет равна нулю.

Расчет Z_V для неидеальных газов.

Конфигурационный интеграл для идеального газа равен

$$Z_V = \frac{V^N}{N!} \quad (16)$$

Можно рассчитать давление по термодинамической формуле

$$\begin{aligned} p &= \left(-\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z_p Z_V}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z_V}{\partial V} \right)_T = \\ &= kT \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{V^N}{N!} \right)}{\partial V} \right) = \frac{RT}{V} \end{aligned} \quad (17)$$

В результате получаем уравнение Менделеева-Клапейрона.

Если энергия системы зависит от координат, т.е. $E(q_{1,x} \dots) \neq 0$, выражение для конфигурационного интеграла Z_V будет иметь более сложный вид, однако соотношение

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_V}{\partial V} \right)_T \quad (18)$$

остаётся справедливым.

Для реального газа соотношение (18) должно привести к известным уравнениям состояния: уравнению с вириальными коэффициентами, уравнению Ван-дер – Ваальса и т.д.

Энергия взаимодействия частиц в реальном газе.

Будем рассматривать газ, состоящий из незаряженных частиц. Для описания энергии взаимодействия используют, например,

$$U(r) = \frac{-a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} \quad (19)$$

или более простой потенциал Сазерленда

$$U(r) = \infty, \quad 0 \leq r < r_0, \quad U(r) = \frac{-c}{r^6}, \quad r_0 \leq r \leq \infty \quad (20)$$

a, b, c, r_0 - константы, характеризующие данный газ. Соотношения (19) и (20) описывают парные взаимодействия частиц. В обоих случаях энергия зависит только от модуля расстояния между частицами.

Лекция 23.

Расчёт конфигурационного интеграла для реального газа (продолжение). Метод Урселла-Майер.

П. стр.249-257.

Представим $E(q)$ как сумму энергий парных взаимодействий частиц. Третьи частицы не влияют на взаимодействие в одной паре:

$$E(q) = \sum_{ij} U_{ij}(q) ; \quad (1)$$

$U_{ij}(q)$ — энергия взаимодействия между частицами i и j . Эта энергия зависит от расстояния между частицами.

$$Z_V = \int_q e^{-\frac{\sum_{ij} U_{ij}}{kT}} dq = \int_q \left(\prod_{ij} e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} \right) dq \quad (2)$$

Хотя энергия U_{ij} относится к одной паре частиц, произведение экспонент зависит от всех координат в системе.

Введем обозначение $e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} = 1 + f_{ij}$, тогда

$$Z_V = \int_q \left(\prod_{ij} e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} \right) dq = \int_q \left(\prod_{ij} (1 + f_{ij}) \right) dq = \int_q \left(1 + \sum_{i,j} f_{ij} + \sum_{ij,kl} f_{ij} f_{kl} \dots \right) dq \quad (3)$$

Интеграл (3) зависит от $3N$ координат.

Ограничимся двумя первыми слагаемыми под знаком интеграла. Потенциал парных взаимодействий таков, что он очень быстро падет с расстоянием. Для того, чтобы произведение хотя бы двух f_{ij} было отлично от нуля, нужно, чтобы в двух парах частицы оказались на небольшом расстоянии. Мы предполагаем, что у нас возможны только такие микросостояния, когда в непосредственной близости друг от друга могут находиться только две частицы. Расстояния между остальными частицами - значительные. Можно считать, что такое приближение описывает очень разреженный газ.

В сумму $\sum_{i,j} f_{ij}$ входят $N \times \frac{N-1}{2} \approx \frac{N^2}{2}$ слагаемых.

Итак,

$$Z = \int_q \left(1 + \sum_{ij} f_{ij} \right) dq \quad (4)$$

Каждая f_{ij} зависит от координат только двух взаимодействующих частиц (т.е. от шести координат). В каждом f_{ij} интегрирование идет по разным координатам, но координат всегда 6 и все интегралы одинаковы!

Интегрируем (4). Первое слагаемое под интегралом, единицу, можно проинтегрировать по всем $3N$ переменным. Второе слагаемое можно проинтегрировать по $(3N - 6)$ координатам, поскольку от этих координат f_{ij} не зависит. Получаем

$$Z = \int_q \left(1 + \sum_{ij} f_{ij} \right) dq = V^N + V^{N-2} \int_q \sum_{ij} f_{ij} dq_i dq_j = \quad (5)$$

$$V^N + V^{N-2} \frac{N^2}{2} \int_q f_{ij} dq_i dq_j$$

Величина f_{ij} в (5) зависит от положения частиц i и j в пространстве, т.е. от шести координат. Понятно, что энергия взаимодействия двух частиц зависит не от их абсолютного положения в пространстве, а от расстояния между частицами. Поэтому, выберем в (5) в качестве переменных координаты частицы i и разность между координатами частиц j и i ,

$$r_{ij} = q_j - q_i; \quad dr_{ij} = dq_j$$

проинтегрируем по всем возможным координатам i . Эта математическая операция соответствует переносу начала координат в центр массы частицы i .

На самом деле f_{ij} зависит от одной единственной пространственной координаты: модуля расстояния между частицами. Перейдем к сферическим координатам и проинтегрируем по всем возможным углам:

$$\int_q f_{ij} dq_{i,x} dq_{i,y} dq_{i,z} dq_{j,x} dq_{j,y} dq_{j,z} = V \int_q f_{ij} dr_{ij,x} dr_{ij,y} dr_{ij,z} \quad (6)$$

$$dr_{ij,x} dr_{ij,y} dr_{ij,z} = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$\int_q f_{ij} dr_{ij,x} dr_{ij,y} dr_{ij,z} = \int_{r,\theta,\varphi} f_{ij} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \quad (7)$$

После интегрирования по θ (от нуля до π) и φ (от нуля до 2π) получаем:

$$r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 2 \times 2\pi r^2 dr = 4\pi r^2 dr \quad (7a)$$

Учитывая (6), (7) и (7a), перепишем (5) в виде:

$$Z = V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} \int_0^\infty f_{ij} 4\pi r^2 dr \quad (8)$$

Обозначим интеграл значком β , и получим окончательное выражения для Z и $\ln Z$:

$$Z = V^N + V^N \frac{N^2}{2V} \beta = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right) \quad (9)$$

$$\ln Z = N \ln V + \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right) = N \ln V + \frac{N^2}{2V} \beta \quad (10)$$

Предполагается, что V так велико, и β — мало, что второй логарифм можно преобразовать:

$$\ln(1+x) \approx x$$

$$\left(\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} \dots, x^2 < 1 \right)$$

Теперь появляется возможность рассчитать давление в системе и получить уравнение состояния:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} - \frac{kTN^2\beta}{2V^2}; \quad (11)$$

$$\frac{pV}{RT} = 1 - \frac{N\beta}{2V}$$

Сравним это выражение с вириальным уравнением состояния (см. Лекцию 1) :

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2}. \quad (12)$$

В правой части можно ограничиться двумя первыми слагаемыми. Второй вириальный коэффициент связан с постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$B(T) = b_w - a_w/RT \quad (13)$$

Видно, что

$$B(T) = -\frac{N\beta}{2} = -\frac{N}{2} \int_0^\infty f_{ij} 4\pi r^2 dr = 2\pi N \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{U_{ij}}{kT}}\right) r^2 dr \quad (14)$$

Второй вириальный коэффициент при статистическом рассмотрении связывается с энергией взаимодействия частиц U_{ij} , с функцией f_{ij} .

Теперь есть смысл вернуться к расчету интегралов β . Для этого используем парный потенциал в форме Сазерленда:

$$U_{ij} = \infty \text{ при } 0 \leq r < r_0 \text{ и } U_{ij} = -c/r^6 \text{ при } r_0 \leq r < \infty \quad (15)$$

(см. рисунки 1 и 2)

Частицы - твердые шарики радиуса r_0 . Следовательно,

$$U_{ij} = \infty; \exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right) = 0; f_{ij} = -1; \quad 0 \leq r < r_0 = -1 \quad (16)$$

$$f_{ij} = \exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right) - 1 = \exp\left(\frac{c}{kT * r^6}\right) - 1; \quad r_0 \leq r \leq \infty \quad (17)$$

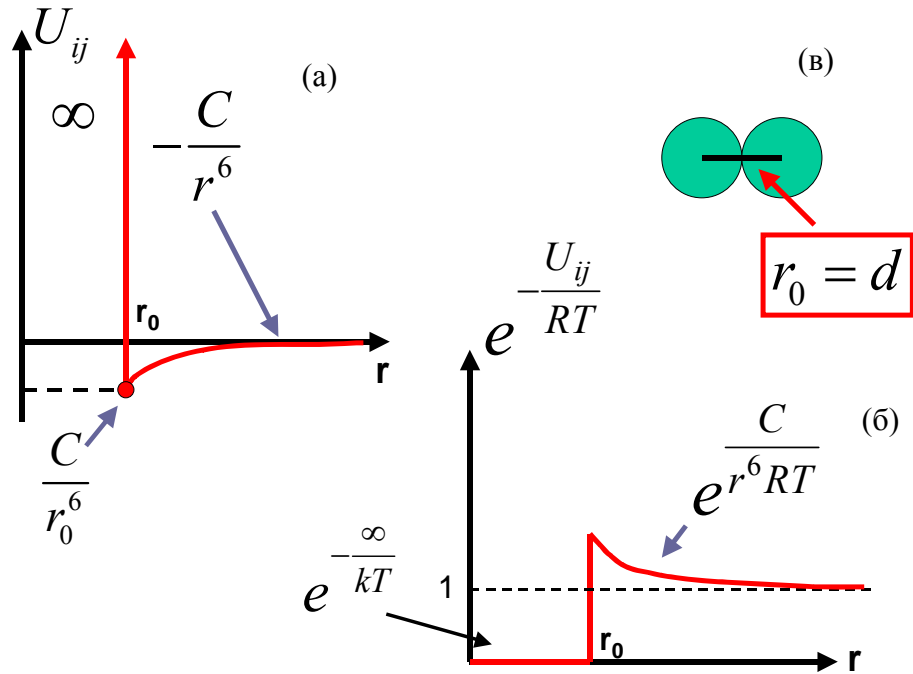


Рис. 1. Потенциал Сазерленда, (а) -зависимость энергии U_{ij} от расстояния, (б) – зависимость $e^{-\frac{U_{ij}}{RT}}$ от расстояния, (в) максимальное сближение частиц, параметр r_0

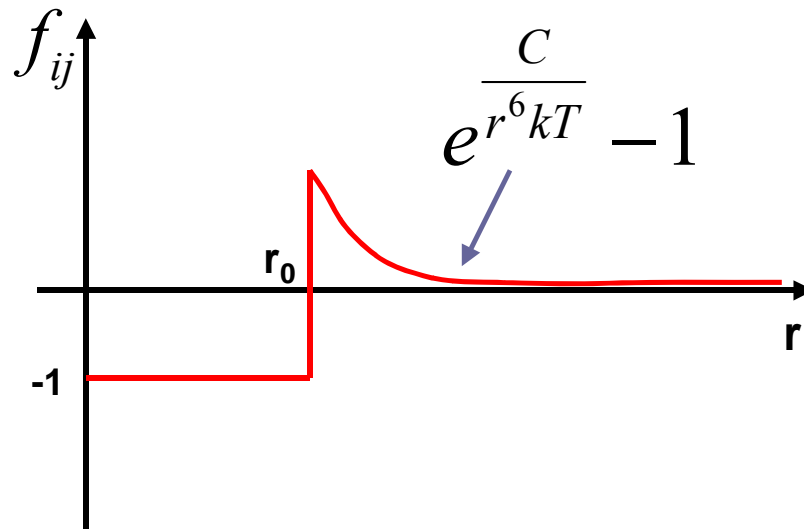


Рис. 2. Зависимость функции f_{ij} (уравнение 17) от расстояния.

Разложив экспоненту в ряд и ограничившись первыми двумя членами, получим:

$$f_{ij} = \frac{c}{kT * r^6} \quad (18)$$

Проводим интегрирование:

$$0 \leq r < r_0; \quad \int_0^{r_0} f_{ij} 4\pi r^2 dr = -\frac{4}{3} \pi r_0^3 \quad (19)$$

$$r_0 \leq r < \infty; \quad \int_{r_0}^{\infty} f_{ij} 4\pi r^2 dr = \int_{r_0}^{\infty} \frac{c \times 4\pi r^2}{r^6 \times kT} dr = \frac{4\pi c}{kT} \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^4} dr =$$

$$= -\frac{4\pi c}{kT} \frac{1}{3} \times \frac{1}{r^3} \Big|_{r_0}^{\infty} = \frac{4\pi c}{3kT} \times \frac{1}{r_0^3} \quad (20)$$

$$\beta = \int_0^{\infty} f_{ij} \times 4\pi r^2 dr = -\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \frac{4\pi c}{3kTr_0^3}$$

(21)

Итак,

$$\ln Z = N \ln V + \frac{N^2 \beta}{2V} = N \ln V + \frac{N^2 \left(-\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \frac{4\pi c}{3kTr_0^3} \right)}{2V}$$

(22)

Окончательно получаем

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_V}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} - \frac{kTN^2 \left(-\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \frac{4\pi c}{3kTr_0^3} \right)}{2V^2}$$

(23)

или в привычной форме вириального уравнения:

$$\frac{pV}{RT} = 1 - \frac{N \left(-\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \frac{4\pi c}{3kTr_0^3} \right)}{2V}$$

(24)

Второй вириальный коэффициент равен:

$$B = 2\pi N \left(\frac{r_0^3}{3} - \frac{c}{3kTr_0^3} \right)$$

(25)

Вспомним связь между вторым вириальным коэффициентом и параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$B = b_w - \frac{a_w}{RT} = 2\pi N \left(\frac{r_0^3}{3} - \frac{c}{3kTr_0^3} \right) \quad (26)$$

Отсюда получим

$$b = \frac{2\pi Nr_0^3}{3}; \quad a = \frac{2\pi N^2 c}{3r_0^3} \quad (27)$$

Уравнение Ван-дер – Ваальса можно переписать в виде

$$\left(p + \frac{2\pi c N^2}{3r_0^3 V^2} \right) \left(V - \frac{2\pi Nr_0^3}{3} \right) = RT \quad (28)$$

где объем рассчитан на один моль.

Уравнение (28) связывает параметры p, V, T . Это уравнение состояния реального газа, содержащее три размерных параметра. В данном случае, параметрами служат R (или k), r_0 и c . Две из них, r_0 и c , характеризуют конкретный газ. Это параметры парного потенциала. Если параметров всего три, то уравнение состояния можно перевести в приведенную форму (см. Лекцию 1), исключить R, r_0, c из уравнения (28) и перейти к безразмерным приведенным переменным.

Таким образом, группа реальных газов, у которых взаимодействие частиц описывается потенциалом одного и того же вида с тремя параметрами (обязательно три параметра!) будут подчиняться одному и тому же приведенному уравнению состояния. Это и есть статистическая трактовка закона соответственных состояний!