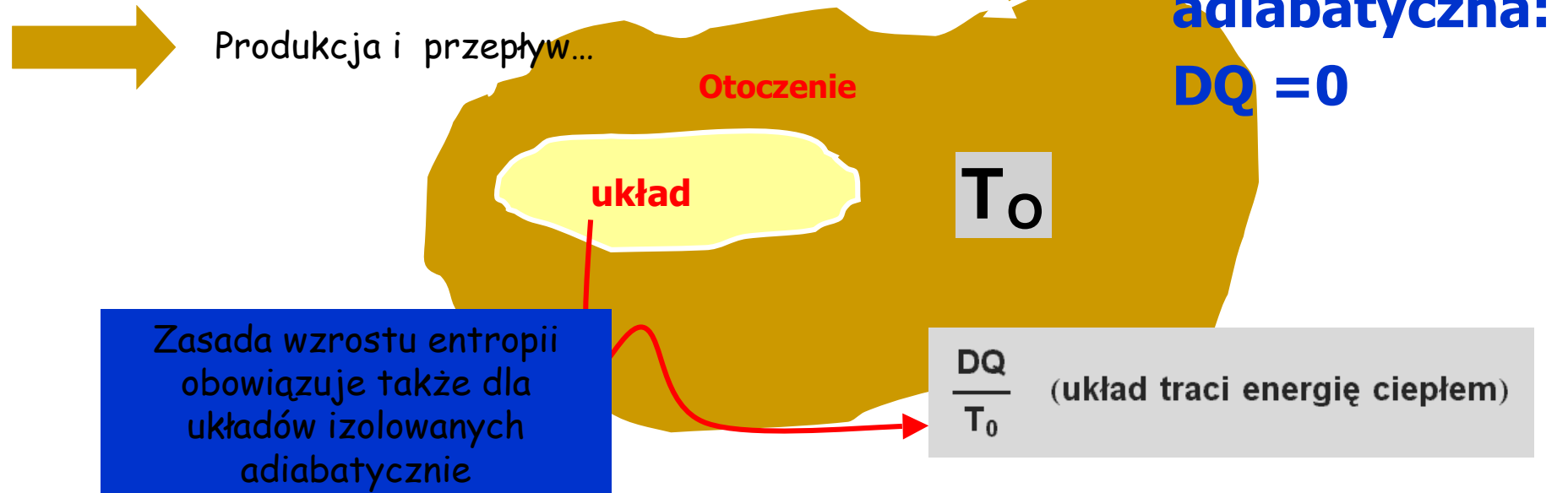


Układy otwarte



(a) w przypadku adiabatycznej izolacji układu :

$$\Delta S_U |_{DQ=0} = \Delta S_{\text{wyprodukowana}} \geq 0$$

(b) po usunięciu izolacji układ traci dodatkowo energię ciepłem

$$\int \frac{DQ}{T_0}$$

stąd, dla dowolnego procesu

$$\Delta S_U = \Delta S_{\text{wyprodukowana}} \geq 0 + \int \frac{DQ}{T_0} \geq \int \frac{DQ}{T_0}$$

$$T_0 dS \geq DQ$$

$$dU = DQ + DW + DZ$$



$$dU - T_0 dS - DW - DZ \leq 0$$

Jest to ogólna zasada wariacyjna dla układu otwartego, mówiąca że:

- **Dla wszystkich procesów zachodzących samorzutnie wielkość po lewej stronie jest nierosnąca; dla procesów w równowadze zachodzi równość**
- **Specyficzne wersje nierówności otrzymamy wprowadzając dodatkowe więzy**

$$\boxed{dU - T_0 dS - DW - DZ \leq 0}$$

(1) $U = \text{const}, S = \text{const}, DZ = 0$

$$-DW \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{DW \geq 0}$$

(Zasada pracy maksymalnej)

(2) $S = \text{const}, DW = 0, DZ = 0$

$$\boxed{DU \leq 0}$$

(Zasada minimum U)

(3) $U = \text{const}, DW = 0, DZ = 0$

$$-T_0 dS \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{DS \geq 0}$$

(Zasada maksimum entropii)

Zasady wariacyjne dla potencjałów termodynamicznych otrzymanych po transformacji Legendre'a

$$dU - T_0 dS - DW - DZ \leq 0$$



$-D\bar{W}$

$$dU - T_0 dS + p_0 dV - \sum_i X_{i,0} dx_i - \sum_j \mu_{j,0} dN_j \leq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

$-DW$

$-DZ$

Najogólniejsza zasada wariacyjna dla proc. infinitesimalnych

Założmy obecnie, że proces przebiega przy ustalonej temperaturze
 $T_0 = T_U \equiv T = \text{const}$

wtedy

$$dU - TdS - DW - DZ \leq 0$$

$$d(U - TS) = dF$$

$$\Rightarrow dF - DW - DZ \leq 0$$



Jeśli $dW = 0$, $DZ = 0$, $T = \text{const}$

$dF \leq 0 \Rightarrow$ w równowadze $F = \text{min}$

•Analogicznie:

(a) dla $p_0 = p_U = p = \text{const}$

$$d(U + pV) - T_0 dS - D\bar{W} - DZ \leq 0$$

dH

\Rightarrow dla procesu $p = \text{const}$, $S = \text{const}$, $D\bar{W} = 0$, $DZ = 0$

$dH \leq 0 \Rightarrow$ w równowadze $H = \text{min}$

(b) $T_0 = T_U = T = \text{const}$

$p_0 = p_U = p = \text{const} \Rightarrow d(U - TS + pV) - D\bar{W} - DZ \leq 0$

dG

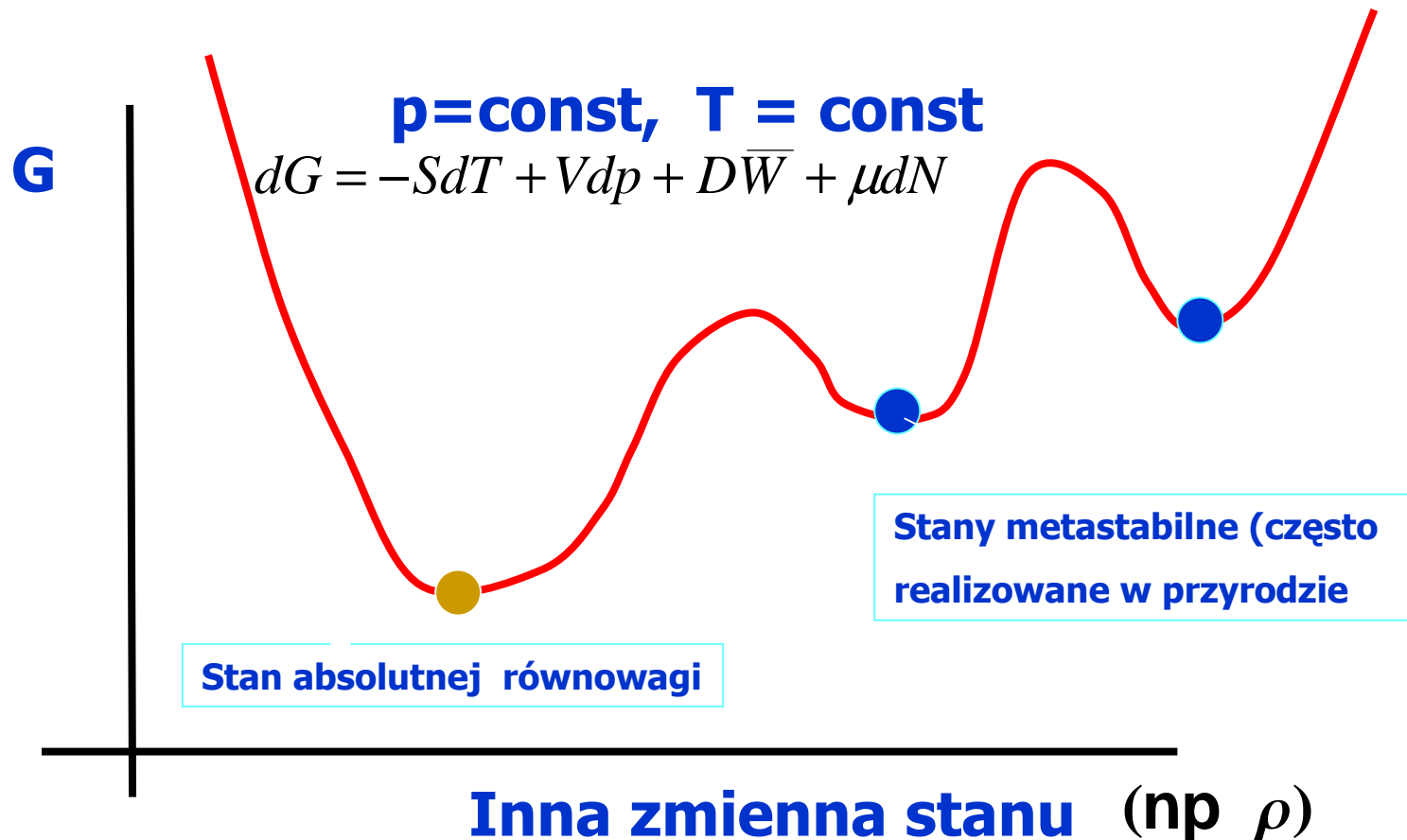
$$dG - D\bar{W} - DZ \leq 0$$

$$dG - D\bar{W} - DZ \leq 0$$

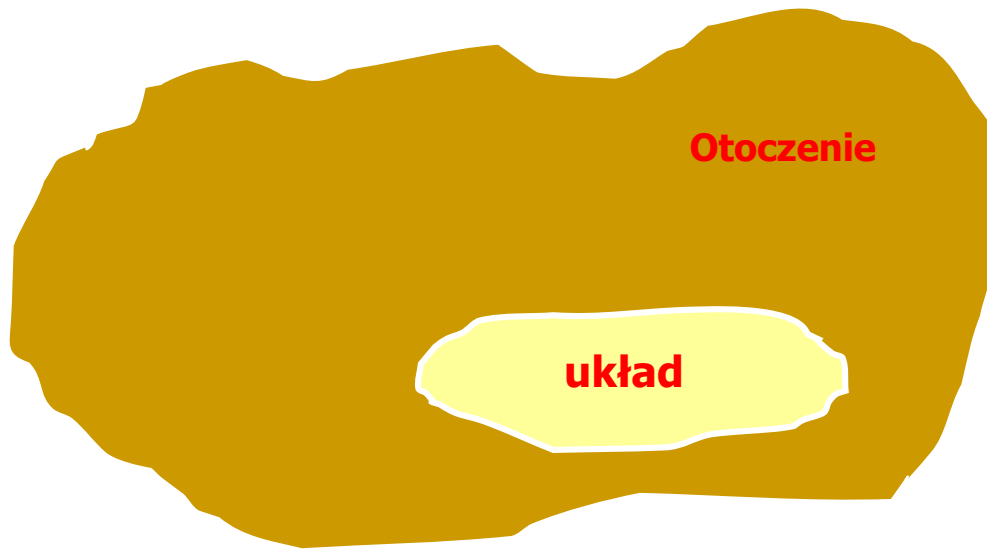
$$dG = -SdT + Vdp + D\bar{W} + \mu dN$$

Zatem jeśli dodatkowo $D\bar{W} = 0$, $DZ = 0$ ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$)

$\Rightarrow dG \leq 0 \Rightarrow$ w równowadze $G = \min$



Dla dowolnych procesów infinytezymalnych



**izolacja
adiabatyczna:
 $DQ = 0$**

$$dU - T_0 dS + p_0 dV - \sum_i X_{i,0} dx_i - \sum_j \mu_{j,0} dN_j \leq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

$$U = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

$$dU - T_0 dS + p_0 dV - \sum_i X_{i,0} dx_i - \sum_j \mu_{j,0} dN_j \leq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

Założmy, że układ jest w równowadze z otoczeniem (lub drugim podukładem) o temp. T_0 , ciśnieniu p_0 , potencjale chemicznym j -tego składnika $\mu_{j,0}$, oraz względem działających na niego sił $\{X_{i,0}\}$. Równowaga oznacza, że wyrażenie powyżej osiągnęło absolutne minimum.



$$\delta U + \frac{1}{2!} \delta^2 U + \dots - T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j > 0$$

przy czym

$$\delta U - T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j = 0$$

$$\underbrace{\left[\delta U - T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j \right]}_{=0 \text{ warunek konieczny na minimum}} + \underbrace{\frac{1}{2!} \delta^2 U + \dots}_{>0} > 0$$

Uwaga:

- Rozwinięcie jest konsekwencją wybrania zespołu zmiennych niezależnych
- Gdyby druga wariacja zniknęła wtedy trzeba rozważać wyższe wariacje

Implikacje warunku koniecznego

$$\begin{aligned} & \delta U - T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j \\ &= \frac{\partial U}{\partial S} \delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \delta V + \sum_i \frac{\partial U}{\partial x_i} \delta x_i + \sum_i \frac{\partial U}{\partial N_i} \delta N_i \\ & - T_0 \delta S + p_0 \delta V - \sum_i X_{i,0} \delta x_i - \sum_j \mu_{j,0} \delta N_j = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} - T_0 \right) \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p_0 \right) \delta V + \dots \\ &= (T - T_0) \delta S + (p - p_0) \delta V + \sum_i (X_i - X_{i,0}) \delta x_i \\ &\quad + \sum_j (\mu_j - \mu_{j,0}) \delta N_j = 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow T = T_0, \quad p = p_0, \quad \{X_i = X_{i,0}\}, \quad \{\mu_j = \mu_{j,0}\}$$

**(warunki konieczne równowagi 2 podukładów,
lub układu i otoczenia)**

Aby stan spełniający powyższe warunki był rzeczywiście stanem równowagi druga wariacja (bądź pierwsza nieznikająca parzysta) musi być dodatnia

$$\delta^2 U > 0$$

- **Ten warunek jest niezbędny dla stabilności stanu równowagi**

•KONSEKWENCJE

wprowadźmy upraszczającą notację :

$$(S, V, x_1, x_2, \dots, N_1, N_2, \dots) = (y_1, y_2, \dots)$$

natomiast zmienne sprzężone oznaczmy :

$$(T, -p, X_1, X_2, \dots, \mu_1, \mu_2, \dots) = (Y_1, Y_2, \dots)$$

$$\Rightarrow Y_i = \frac{\partial U}{\partial y_i}$$

stąd

$$\begin{aligned} \delta^2 U &= \sum_i \sum_k \frac{\partial^2 U}{\partial y_i \partial y_k} \delta y_i \delta y_k \\ &= \sum_i \left[\sum_k \frac{\partial Y_i}{\partial y_k} \delta y_k \right] \delta y_i = \sum_i \delta Y_i \delta y_i > 0 \end{aligned}$$

Ta forma musi być dodatnio określona tzn. wszystkie główne minory muszą być dodatnio określone

•Warunek niezbędny dla stabilności stanu równowagi

$$\delta^2 U > 0 \iff \sum_i \delta Y_i \delta y_i > 0$$

lub, wracając do oryginalnych zmiennych :

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V + \sum_i \delta X_i \delta x_i + \sum_i \delta \mu_i \delta N_i > 0$$

•Konsekwencje dla potencjałów termodynamicznych

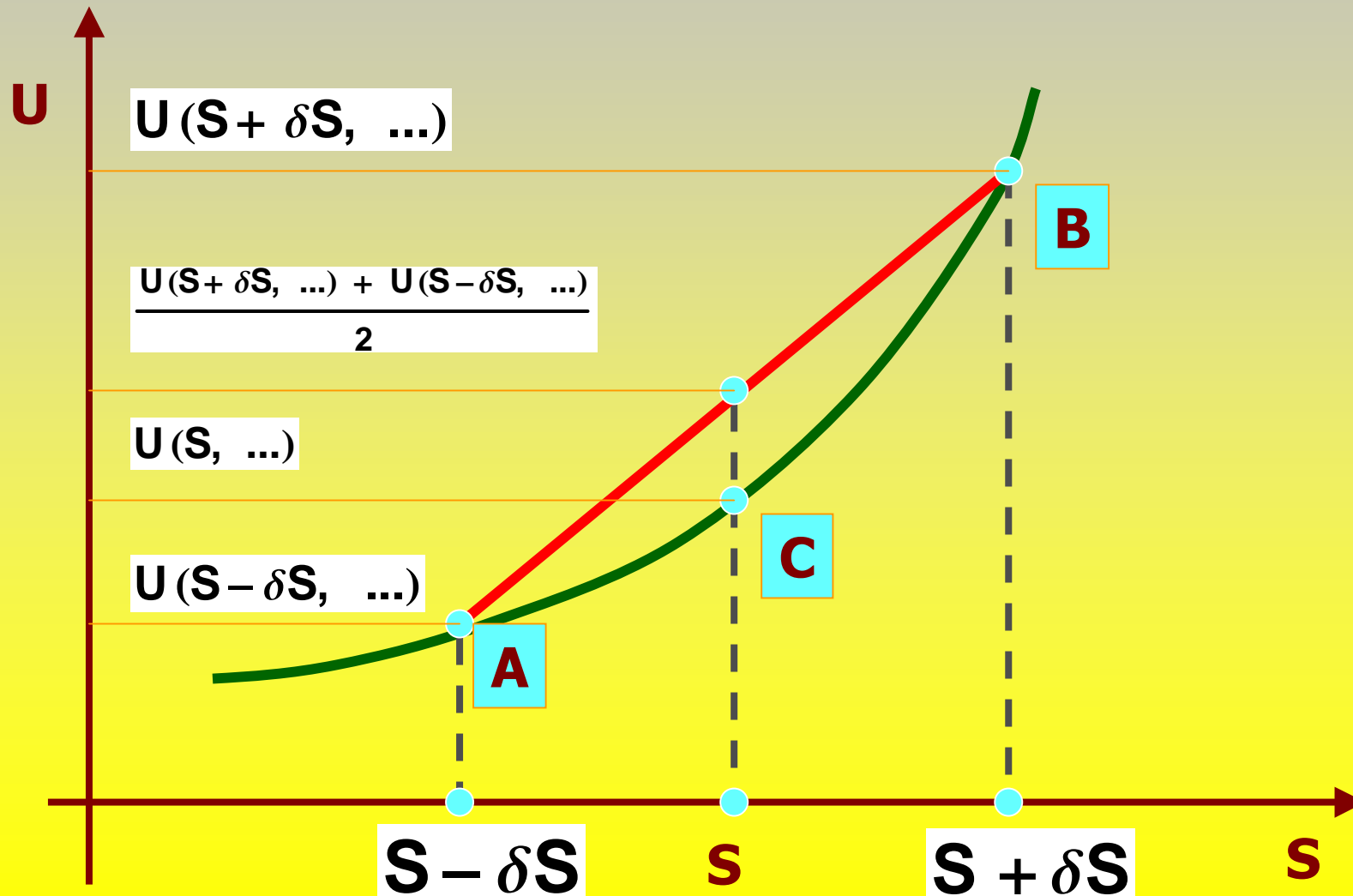
Zauważmy, że warunek:
jest równoważny
następującemu warunkowi geometrycznemu

$$\delta^2 U > 0 \iff \sum_i \delta Y_i \delta y_i > 0$$

$$U(S + \delta S, V + \delta V, \dots) + U(S - \delta S, V - \delta V, \dots) > 2U(S, V, \dots) \\ \forall \delta S, \delta V, \dots$$

- Wystarczy rozwinąć w szereg Taylora aby się przekonać o prawdziwości powyższego tw.

$$\frac{U(S + \delta S, \dots) + U(S - \delta S, \dots)}{2} > U(S, \dots)$$



$$dU - T_0 dS + p_0 dV - \sum_i X_{i,0} dx_i - \sum_j \mu_{j,0} dN_j \leq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

Jeśli jako zmienne niezależne przyjąć $U, V, \{x_i\}, \{N_j\}$
i podzielić stronami przez T_0 (oraz pomnożyć przez -1),
to otrzymamy:

$$dS - \frac{dU}{T_0} - \frac{p_0}{T_0} dV + \sum_i \frac{X_{i,0}}{T_0} dx_i + \sum_j \frac{\mu_{j,0}}{T_0} dN_j \geq 0 \quad \forall \text{ procesu}$$

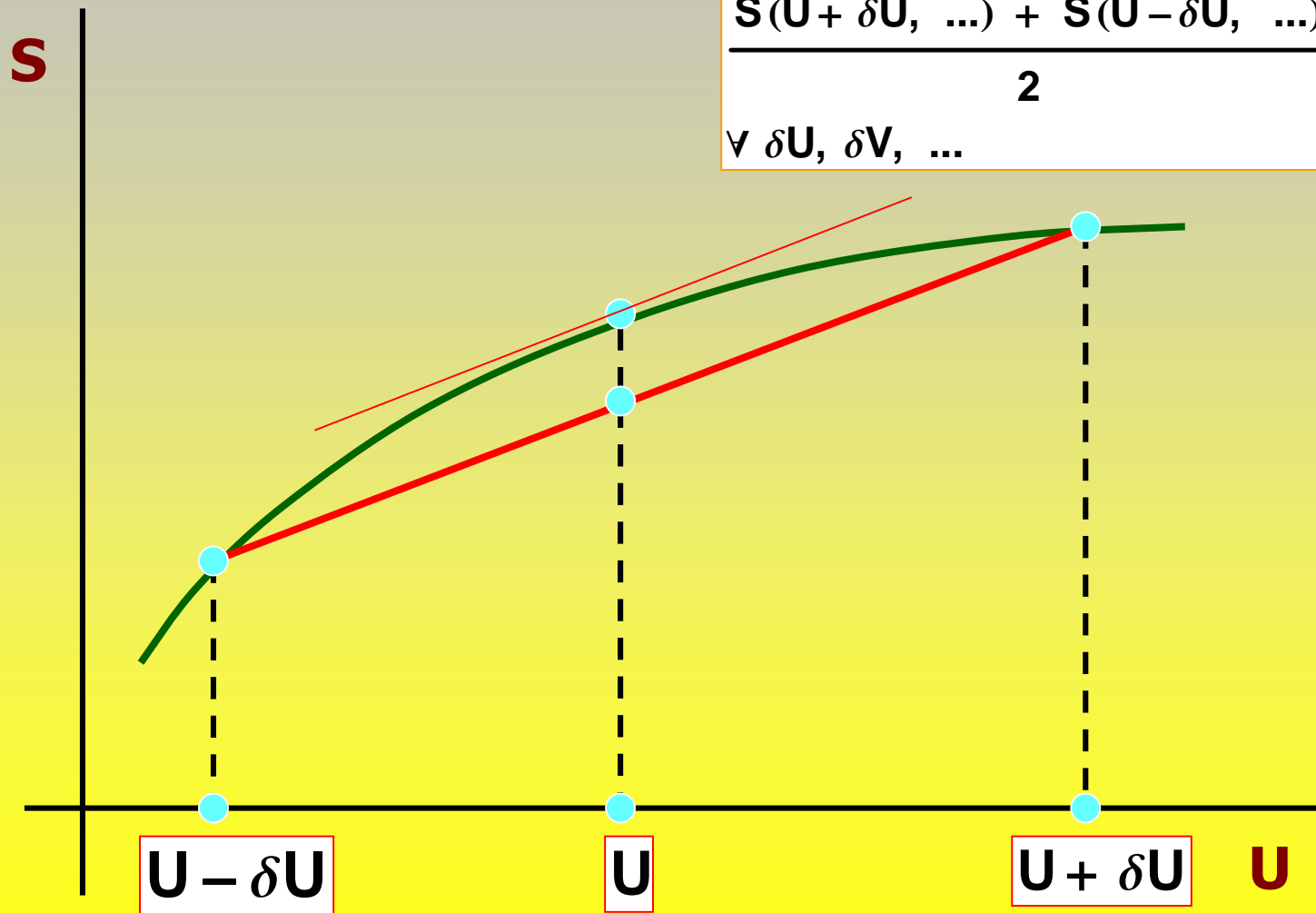
$$\delta^2 U > 0$$

$$\delta^2 S < 0$$

Hiperpowierzchnia entropii leży wszędzie poniżej rodziny stycznych hiperpowierzchni...

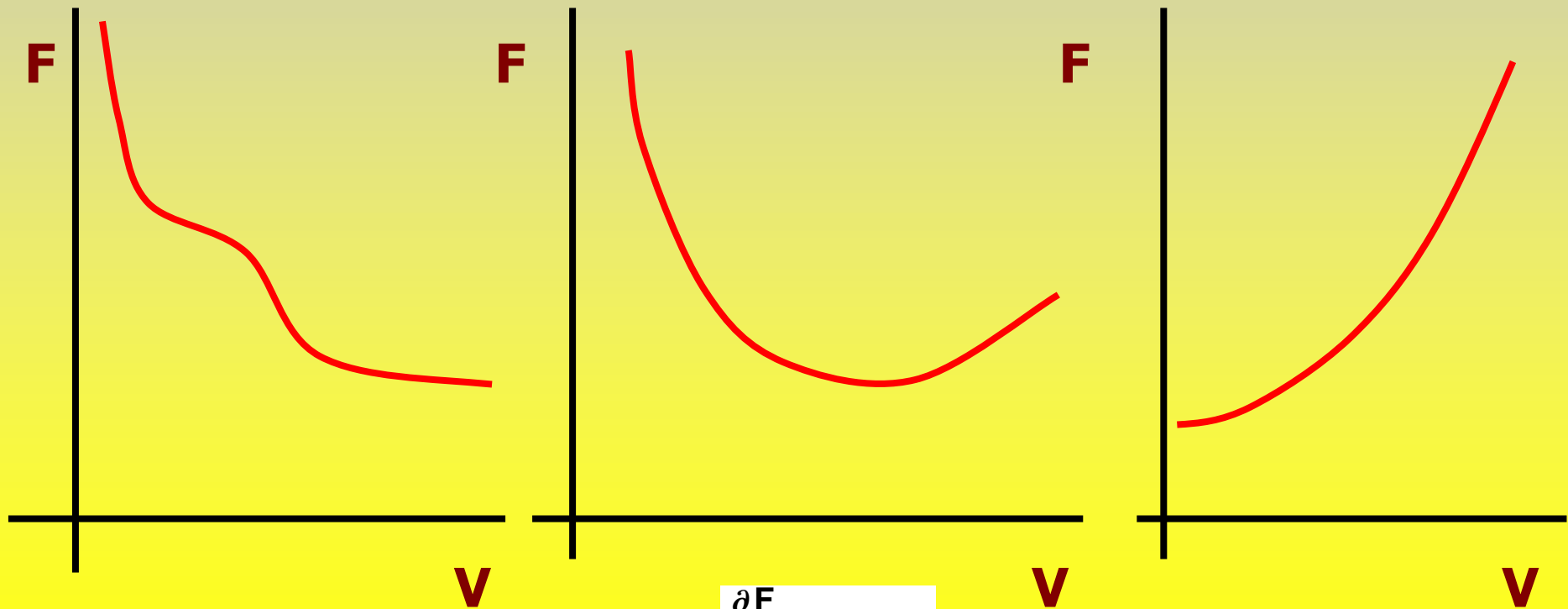
$$\frac{U(S + \delta S, \dots) + U(S - \delta S, \dots)}{2} > U(S, \dots) \\ \forall \delta S, \delta V, \dots$$

$$\frac{S(U + \delta U, \dots) + S(U - \delta U, \dots)}{2} < S(U, \dots) \\ \forall \delta U, \delta V, \dots$$

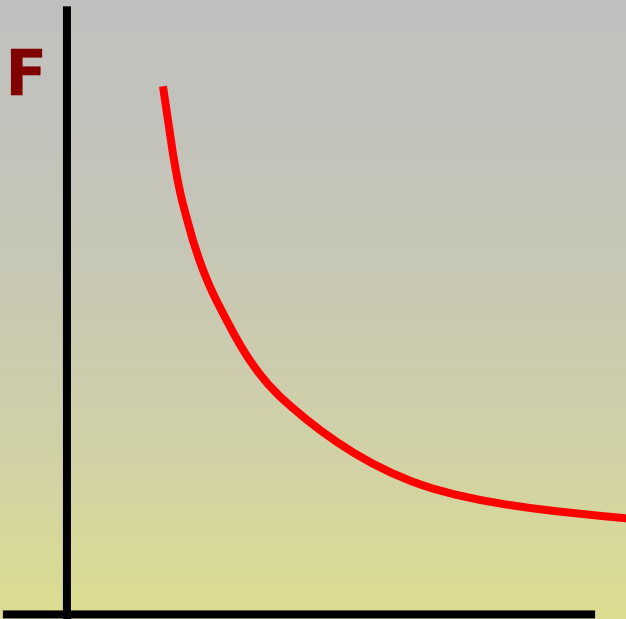




•Potencjał $F(T,V)$

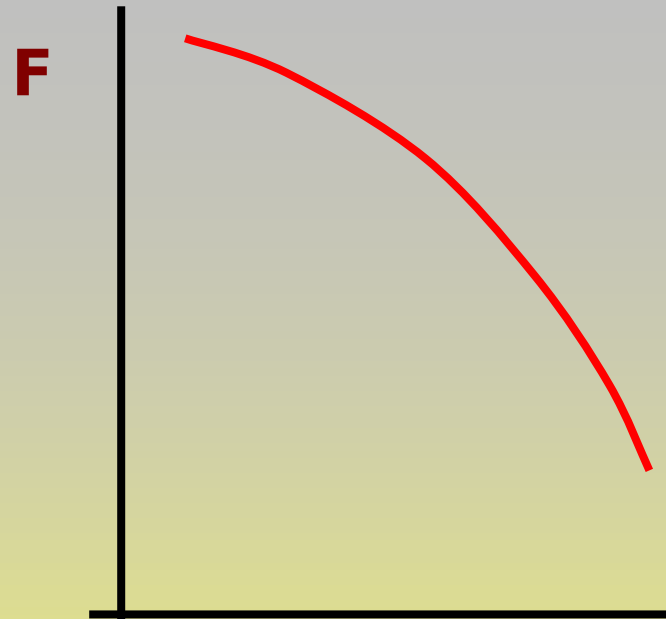


$$\frac{\partial F}{\partial V} = -p < 0$$



$$\frac{\partial F}{\partial V} = -p < 0$$

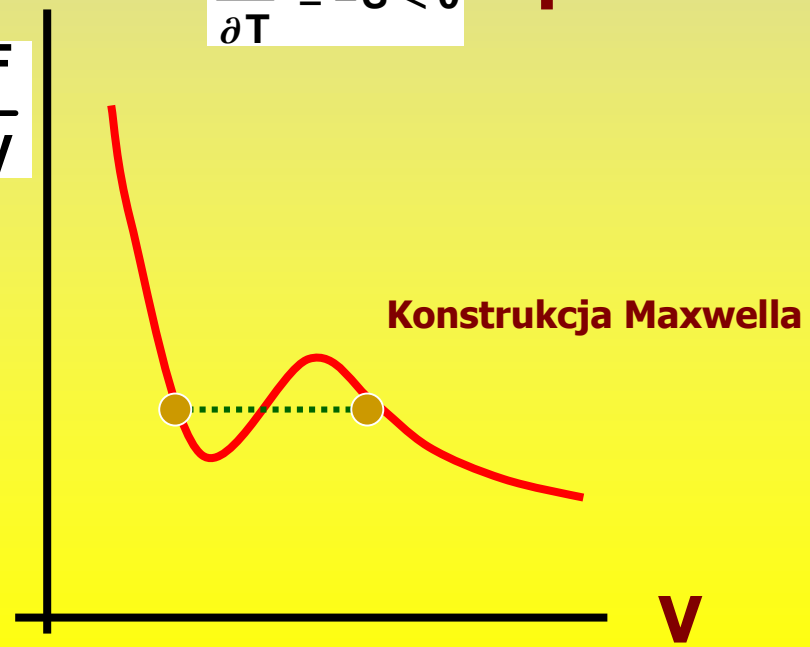
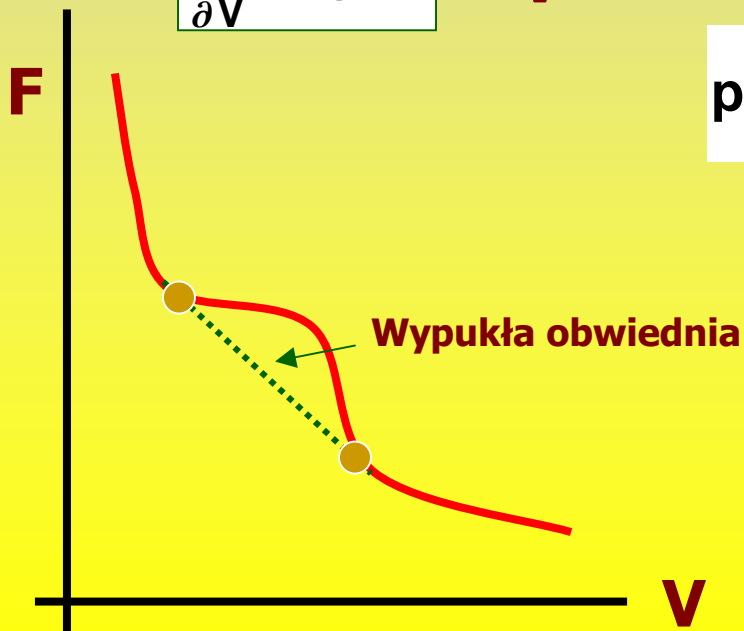
V



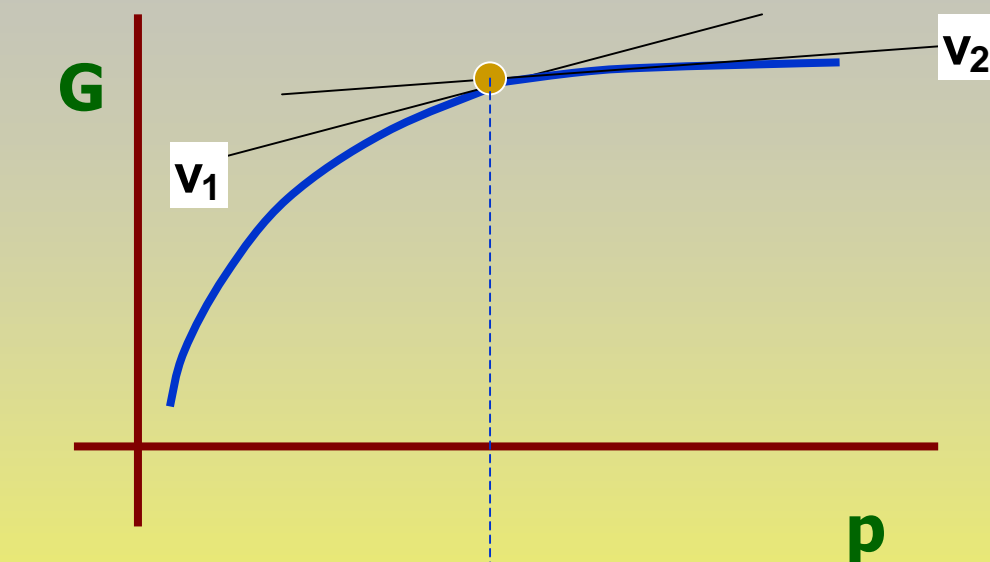
$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S < 0$$

T

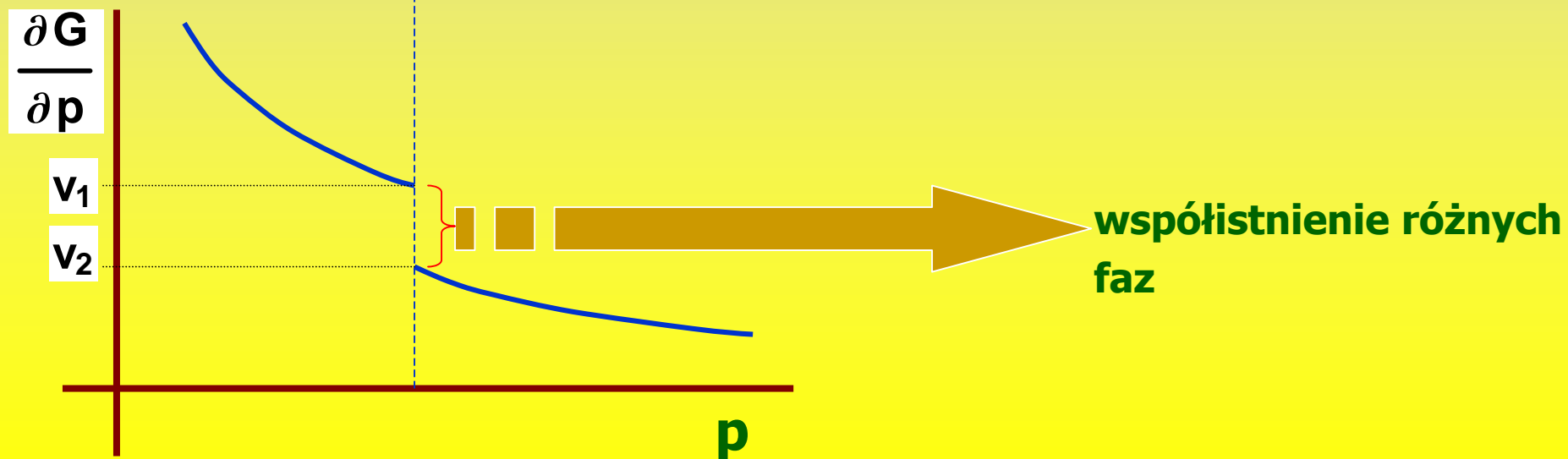
$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$



Potencjały termodynamiczne mogą być osobliwe (przejścia fazowe)



•Przejścia I-szego rodzaju



G (lub F)

$-S_1$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$-S_2$

S

T

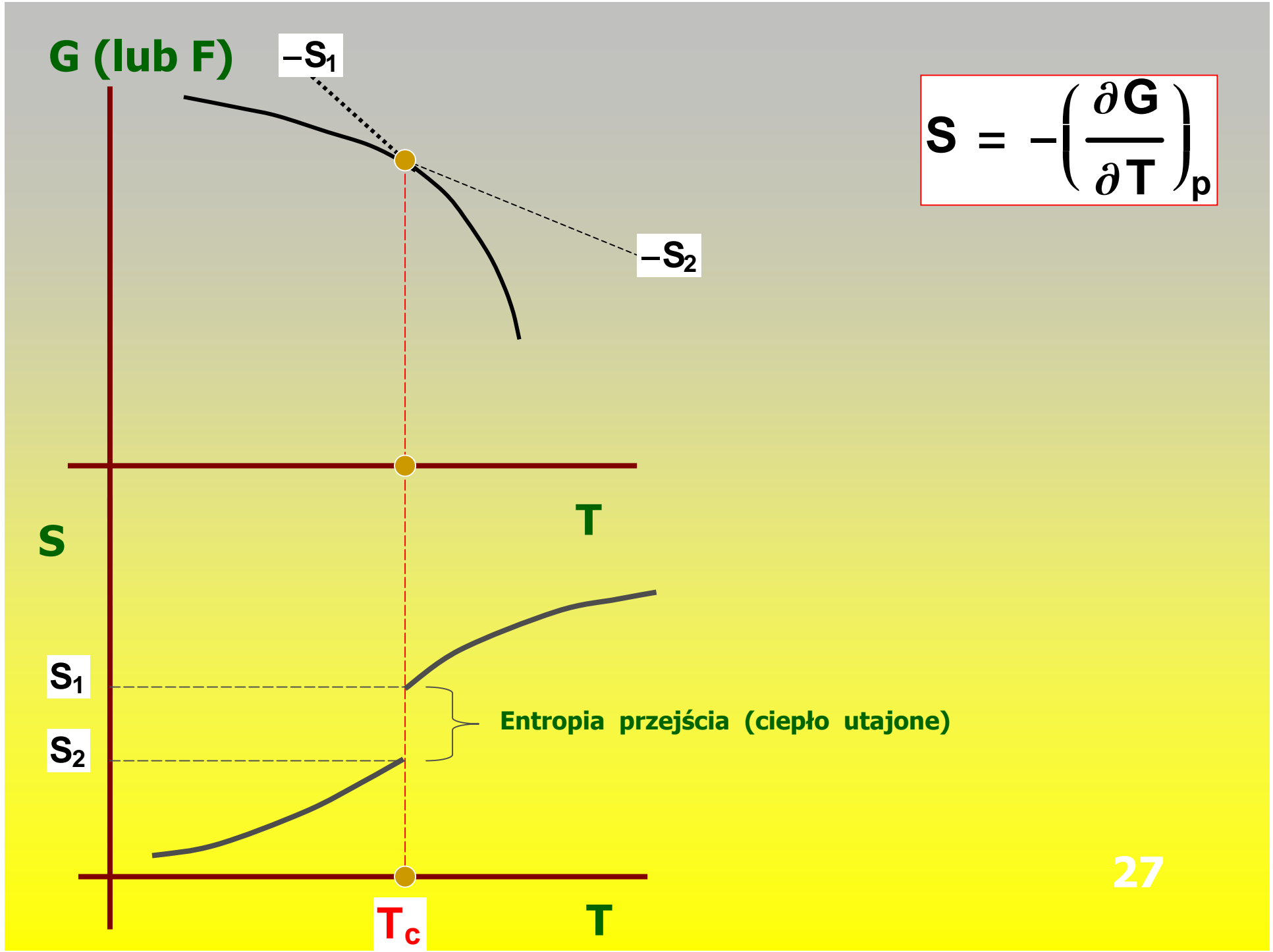
S_1

S_2

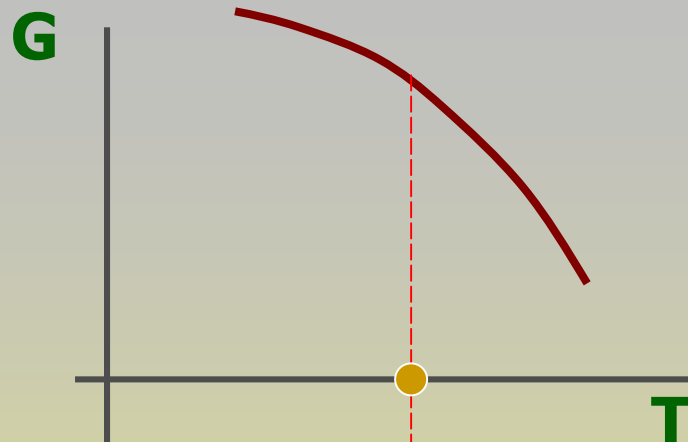
Entropia przejścia (ciepło utajone)

T_c

T

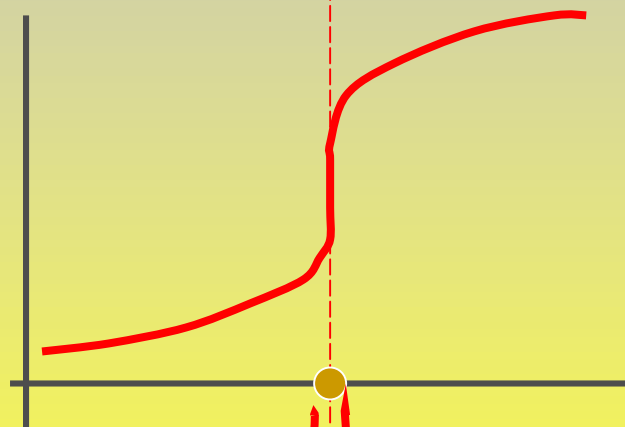


•Ciągłe przejścia fazowe



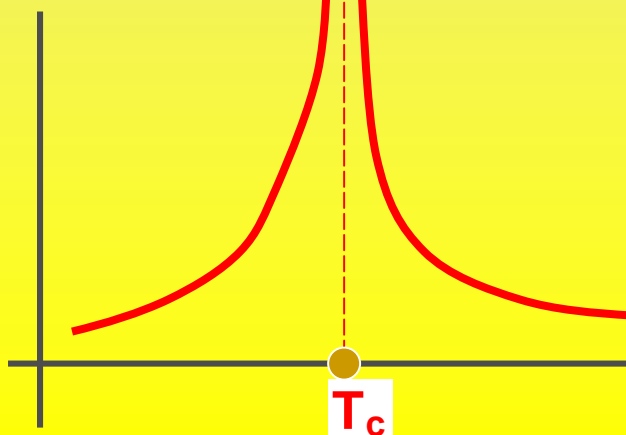
W punkcie przejścia obie fazy są identyczne

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$



W punkcie przejścia fazowego ciągłego obserwujemy "prawdziwe" osobliwości w drugich (bądź wyższych) pochodnych potencjałów termodynamicznych.

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$



**•Fizyczne konsekwencje stabilności
(na przykładzie)**

$$\delta^2 U \geq 0 \iff \sum_i \delta Y_i \delta y_i \geq 0$$

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V + \sum_i \delta X_i \delta x_i + \sum_i \delta \mu_i \delta N_i \geq 0$$

Założmy, że nie ma prac nieobjętościowych oraz że nie ma wymiany materii z otoczeniem : $\delta x_i \equiv 0$, $\delta N_j \equiv 0$. Wtedy

$$\delta T \delta S - \delta p \delta V \geq 0$$

(gdzie tylko połowa zmiennych jest niezależna)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta T \delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \delta T \delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 \geq 0$$

ale z $dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ (T.K.)

oraz $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{DQ}{dT}\right)_V = \frac{C_V}{T}$

$$\Rightarrow \frac{C_V}{T} (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 \geq 0$$

$$\Rightarrow C_V \geq 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \leq 0$$

•Reakcje chemiczne

- Związek Eulera: $U-TS+pV-\mu n=0$
- Stąd $G=U-TS+pV= \mu n$
- Relacja Gibbsa Duhema dla $n=1$ (jeden składnik)
- $d\mu=-sdT+vdp$ (różniczka zupełna)
- Jeśli dodatkowo $pV=RT$, to po scałkowaniu

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

$$\mu(p,T) = \mu_0(T) + RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$



Równ. Gibbsa-Duhema m. in. służy do wyprowadzania różnych zależności (“praw”) szczegółowych. Przykład zastosowania:

Równ. Clausiusa-Clapeyrona. Dwie fazy (def.fazy: por. niżej) jednoskładnikowe, np. ciecz i para (c, p), w równowadze (przesuwanej jako proces quasistatyczny odwracalny). Dla każdej z faz mamy:

$$S_c dT - V_c dp + N_c d\mu = 0,$$

$$S_p dT - V_p dp + N_p d\mu = 0.$$

Dzielimy stronami przez N_j (małe litery: na jednostkę masy):

$$s_c dT - v_c dp + d\mu = 0,$$

$$s_p dT - v_p dp + d\mu = 0,$$

co odjęte stronami daje *zmianę prężności pary nasyconej przy zmianie temperatury*:

$$\Delta s dt - \Delta v dp = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{q}{T \Delta v}$$

Komentarze: 1. pary nasyconej, bo cały układ w równowadze; 2. trzeba podzielić przez liczby cząstek (moli) faz, żeby $d\mu$ się skróciło – stąd w prawie C-C występują wielkości na jednostkę masy (na mol); 3. $\Delta s = q/T$, $q = s_p - s_c$: ciepło wymienione (quasistatycznie odwracalnie) w procesie *ciecz* \rightarrow *para* przy zmianie temperatury (quasistatycznie odwracalnie) o dT , a więc ciepło parowania (ciepło, które trzeba *dostarczyć*, aby odparować jednostkę masy > 0), $\Delta v = v_p - v_c > 0$, v – obj. właściwa (molowa) $\Rightarrow dp/dT > 0$ (dlatego dp/dT , a nie $\partial p/\partial T$, bo nie ma żadnych założeń o zmiennych niezależnych – por. reguła faz niżej).

Układy wielofazowe

Faza: 1) wyraźnie odgraniczona przestrzennie 2) w nieobecności pól zewn. przestrzennie jednorodna, w obecności pola zewn.: własności zmieniają się w sposób ciągły w przestrzeni (Uwaga: powyższe dla stanów równowagi)

Warunki dyfuzji z fazy do fazy i war. ówn. dyfuzyjnej

Warunki równowagi międzyfazowej

Dwie fazy stykające się ze sobą. Układ jako całość: izolowany. Wobec tego

$$0 = \delta S = \delta S_1 + \delta S_2 \quad (4.18)$$

czyli

$$\frac{\delta U_1}{T_1} + \frac{\delta U_2}{T_2} + \frac{p_1}{T_1} \delta V_1 + \frac{p_2}{T_2} \delta V_2 - \sum_i^{(1)} \frac{\mu_{i1}}{T_1} \delta N_{i1} - \sum_i^{(2)} \frac{\mu_{i2}}{T_2} \delta N_{i2} = 0 \quad (4.19)$$

Prawa zachowania:

$$\delta U_1 + \delta U_2 = 0, \quad \delta V_1 + \delta V_2 = 0 \quad (4.20)$$

dają

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2 \quad (4.21)$$

(znane). Prawo zachowania masy ma postać:

a) dla składników które mogą przejść przez granicę faz:

$$\delta N_{i1} + \delta N_{i2} = 0 \Rightarrow \mu_{i1} = \mu_{i2} \quad (4.22)$$

b) dla składników, dla których granica między fazami jest nieprzepuszczalna:

$$\delta N_{k1} = 0, \quad \delta N_{k2} = 0 \Rightarrow \mu_{i1}, \mu_{i2} \text{ dowolne} \quad (4.23)$$

Uwaga: porównać powyższe wyniki z Zerową Zasadą Termodynamiki.

Warunki dyfuzji z fazy do fazy: Analogiczne rachunki jak powyższe, dla $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$, ale dla procesu: $dS > 0$, da ostatecznie, że warunkiem przejścia składnika z fazy do fazy jest różnica (gradient) potencjału chemicznego tego składnika – składnik wędruje z fazy o wyższym μ_i do fazy o niższym μ_i .

UWAGA: podobne rozumowanie można powtórzyć dla jednej fazy niejednorodnej (o różnych wart. μ_i w różnych miejscach przestrzennych). Otrzyma się m. in., że warunkiem równowagi jest jednorodność układu, a w obecności pól zewn. zrównoważenie pomiędzy polem i μ_i (równość np. tzw. *potencjałów elektrochemicznych*).

Reguła faz Gibbsa

S : liczba stopni swobody =^{df} liczba param. intensywnych, które można zmieniać niezależnie, tak aby liczba faz w układzie nie ulegała zmianie (w stanie równowagi).

Niech układ zawiera α składników i składa się z β faz. Wtedy

$$S = \alpha - \beta + 2 \quad (4.24)$$

Dowód: Dla każdej z faz jest $\alpha + 2$ parametrów intensywnych. W równowadze każda z tych faz jest opisana przez te same wartości $\alpha + 2$ parametrów intensywnych. Dla każdej z faz (β) z osobna obowiązuje równ. Gibbsa-Duhema (4.16). Stąd wynika (4.24).

Uwaga: jeśli w układzie trzeba uwzględnić m prac nieobjętościowych, to

$$S = \alpha - \beta + 2 + m. \quad (4.24a)$$

Potencjał Ω

Definiujemy

$$\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i N_i \quad (4.25)$$

czyli

$$d\Omega = -SdT - pdV - \sum_i N_i d\mu_i$$

$$\Omega = \Omega(T, V, \{\mu_i\}) = F - G = -pV \quad (4.26)$$

Tutaj $p = p(T, V, \{\mu_i\})!$

W obecności prac nieobjętościowych

$$\Omega = \sum \xi_k X_k \quad (4.26a)$$

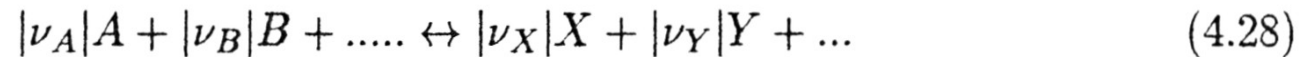
Ω jest potencjałem dla równowag izotermicznych przy stałych μ_k , tzn. jest wygodny dla opisu układów, w których liczby cząstek mogą się zmieniać. *Mozna zdefiniować uwarunek, skumulowany*

REAKCJE CHEMICZNE

(m. in. pokazuje efekt nałożenia więzów na parametry: $\{N_i\}$ nie są liniowo niezależne).

Zmiany dN_i : a) przez wymianę z otoczeniem, b) przez reakcję chemiczną.

Ogólnie:



$\nu_i < 0$: substraty, $\nu_i > 0$: produkty reakcji.

Jeśli dN_i tylko na skutek reakcji chem, to

$$\sum \nu_i N_i = 0 \quad (4.29)$$

(dN_i nie są niezależne !)

DEFINIUJEMY

A- powinowactwo, ξ - liczba postępu reakcji

$$dN_i = \nu_i d\xi$$
$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i$$

Definiujemy ξ, A :

$$dN_i = \nu_i d\xi, \quad A = - \sum_i \nu_i \mu_i \quad (4.30)$$

ξ : liczba postępu reakcji, A : powinowactwo chemiczne. Jest więc

$$dU = TdS - pdV - Ad\xi$$

.....

$$(4.31)$$

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\xi$$

Warunek samorzutności reakcji (przebiegu z lewej na prawą w (4.28), czyli warunek, że $\xi > 0!$)

$$A > 0 \quad (A > -\bar{W}_{el}) \quad (4.32)$$

(dla $(S, V), (S, p), (T, v), (T, p) = \text{const}$, odpowiednio). $A = 0$: równowaga chemiczna.

Jest też: a)

$$A = - \sum \nu_i \mu_i = \sum_{\text{substr}} \mu_i |\nu_i| - \sum_{\text{prod}} \mu_i |\nu_i| = G_s - G_{pr} = -(\Delta G)_{p,T}. \quad (4.34)$$

b) $\Delta\xi = 1$: reakcja (4.28) zaszła całkowicie z lewej strony na prawą. Np. całkowity efekt cieplny Q_p jest

$$Q_p = \int_{\xi=0}^{\xi=1} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (4.35)$$

III ZASADA TERMODYNAMIKI

Z (1.6) entropię można wyznaczyć tylko z dokładnością do stałej całkowania, np. do $S(T = 0)$. III Z.T.: sposób wyznaczenia $S(T = 0)$.

1) Miara samorzutności reakcji chemicznej:

$$A = -(\Delta G)_{p,T} > 0 \quad (4.36)$$

2) Z obserwacji: a) istnieją reakcje egzoenergetyczne ($-Q_p > 0$: energia jest wydzielana w czasie reakcji) jak i endoenergetyczne ($-Q_p < 0$). b) W miarę obniżania temperatury, w fazach skondensowanych, reakcje chem. mają skłonność do zachodzenia w takim kierunku, aby wydzielać energię (jest to tzw. reguła przekory). Wobec tego w dostatecznie niskich temperaturach miarą samorzutności reakcji staje się jej egzotermiczność.