

Kilka ważnych tożsamości

Poznaliśmy wcześniej tożsamość termodynamiczną:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Chcemy teraz skorzystać z faktu, że energia wewnętrzna jest funkcją ekstensywną.

Oznacza to, że:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_i, \dots) = \lambda U(S, V, n_1, \dots, n_i, \dots)$$

Obliczmy różniczkę obydwu stron:

$$dU(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_i, \dots) = d(\lambda U) = \lambda dU + U d\lambda$$

lewa strona:

$$\begin{aligned} dU &= T d(\lambda S) - p d(\lambda V) + \sum_i \mu_i d(\lambda n_i) \\ &= \lambda \left(T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i \right) + d\lambda \left(TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \right) \end{aligned}$$

Porównując strony widzimy, że musi zachodzić:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i$$

Otrzymaliśmy:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \quad \longrightarrow \quad G = \sum_i \mu_i n_i \quad (U + pV - TS = G)$$

obliczmy różniczkę U :

$dU = T dS + S dT - p dV - V dp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$
jednocześnie musi zachodzić:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

z czego wynika, że:

$$S dT - V dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

równanie Gibbsa – Duhema

Gdy mamy tylko jeden składnik to

$$G = n\mu \quad d\mu = -\frac{1}{n}(S dT - V dp)$$

➤ W przypadku jednego składnika, to potencjał chemiczny jest po prostu równy energii swobodnej Gibbsa przypadającej na jeden mol substancji.

Przypomnijmy różniczkę funkcji G (dla $n = \text{const.}$):

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

Drugie pochodne funkcji stanu nie zależą od kolejności różniczkowania:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \quad L = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \right]_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

$$P = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Wynika z tego, że:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{jest to jedna z wielu } \mathbf{tożsamości\ Maxwella}$$

Biorąc różniczkę funkcji F :

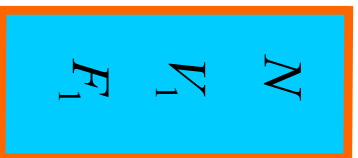
$$dF = -SdT - pdV \quad \longrightarrow \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad -P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

Wynika z tego inna tożsamość Maxwella:

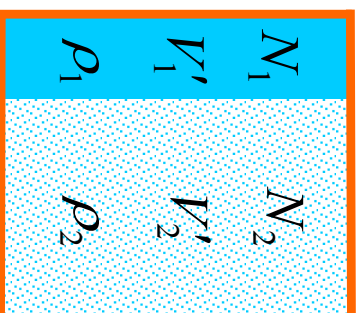
$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Jaką interpretację ma prosta styczna do wykresu energii swobodnej w dwóch punktach i leżąca poniżej między nimi?

Rozważmy układ N cząstek, które mogą występować w dwóch fazach, o dużej gęstości $\rho_1 = N/V_1$ i o energii swobodnej F_1 oraz o małej gęstości $\rho_2 = N/V_2$ i energii swobodnej F_2

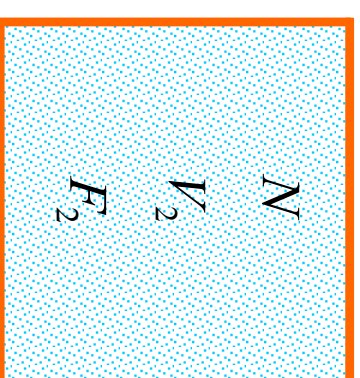


$$\rho_1 = \frac{N}{V_1}$$



$$N_1 + N_2 = N$$

$$V_1' + V_2' = V$$



$$\rho_2 = \frac{N}{V_2}$$

Gdy objętość wynosi $V_1 < V < V_2$ obie fazy są rozdzielone. Jaka jest wtedy energia swobodna układu w funkcji V ?

Funkcja F jest ekstensywna, zatem: $F = F_1 N_1/N + F_2 N_2/N$

Łatwo też sprawdzić, że

$$\frac{N_1}{N} = \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1} \quad \frac{N_2}{N} = \frac{V - V_1}{V_2 - V_1}$$

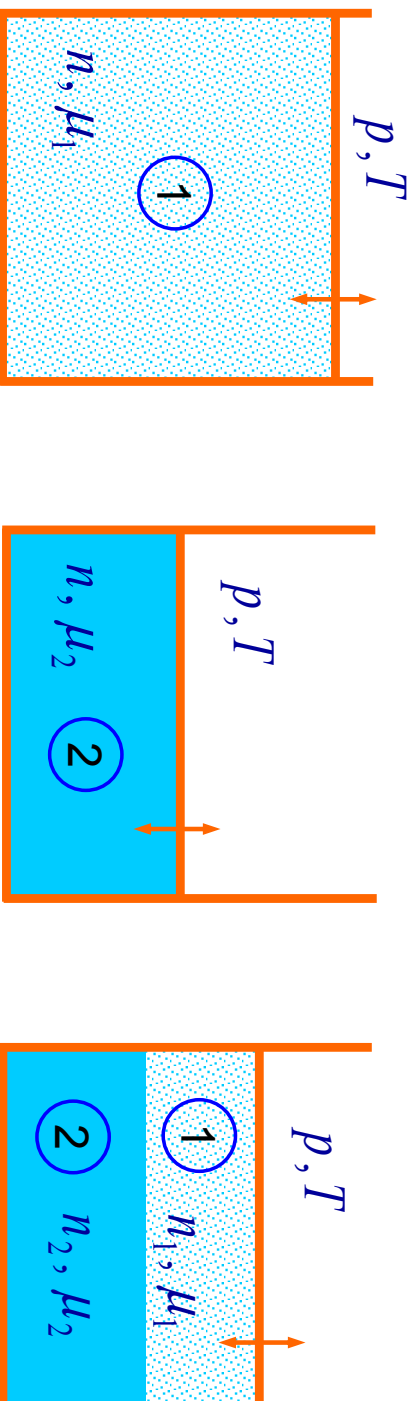
$\longrightarrow$

$$F(V) = F_1 \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1} + F_2 \frac{V - V_1}{V_2 - V_1}$$

Linia równowagi faz

Chcemy dokładniej opisać linię równowagi między fazami na wykresie $p(T)$.

Na linii tej funkcja Gibbsa ma taką samą wartość dla obu faz (bo fazy są w równowadze, a więc obie są trwałe).



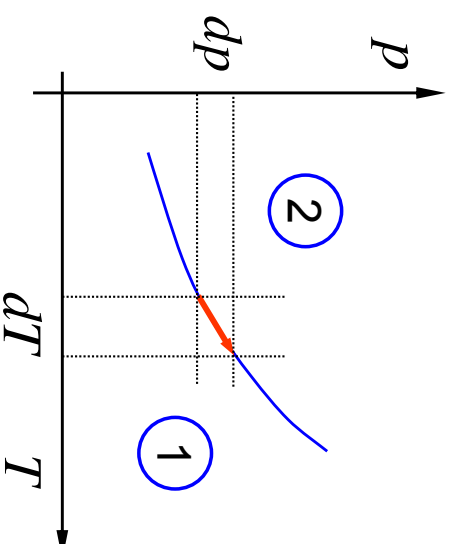
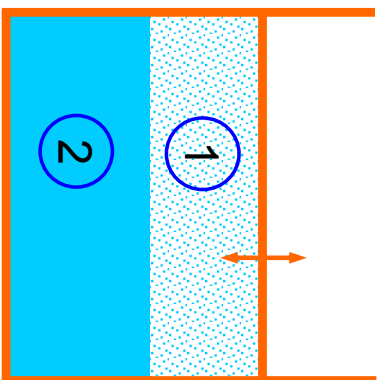
$$G_1 = n\mu_1 = G_2 = n\mu_2 \implies \mu_1 = \mu_2 = \mu \quad G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 = (n_1 + n_2)\mu = n\mu$$

➤ Równowaga między dwiema fazami, to przykład równowagi chemicznej, której warunkiem jest równość potencjałów chemicznych ($\Rightarrow$ poprzednie wykłady).

Zależność potencjału chemicznego od temperatury i ciśnienia:

$$d\mu = -\frac{1}{n}(SdT - Vdp) = -sdT + vdp$$

gdzie s i v oznaczają entropię i objętość na jeden mol (lub cząstkę).



Gdy przesuwamy się z jednego punktu równowagi wzdłuż linii równowagi, to

$$d\mu_1 = d\mu_2 \iff -s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp \iff dp(v_1 - v_2) = dT(s_1 - s_2)$$

Ostatecznie:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}$$

Różnicę entropii molowych między fazami możemy wyrazić poprzez ciepło przemiany fazowej:

$$s_1 - s_2 = -\frac{1}{n} \frac{Q}{T} = \frac{L}{T} \iff$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v}$$

(**równanie Clausiusa-Clapeyrona**)

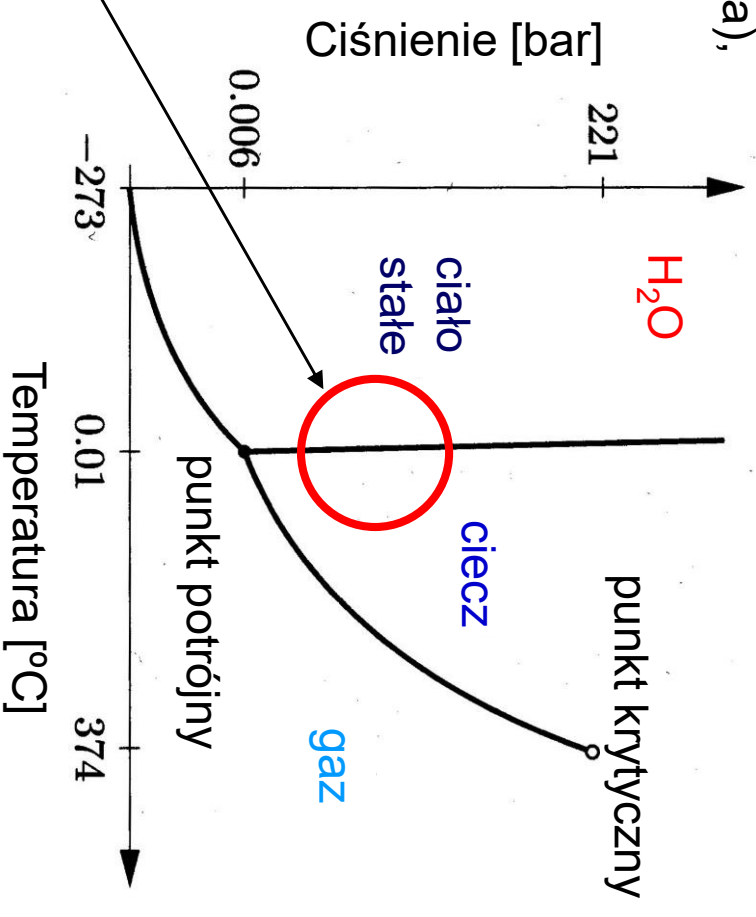
Przykład 1:

Poprzednio mówiliśmy, że linia współistnienia fazy stałej i ciekłej ma ujemne nachylenie dla substancji, które się kurczą przy topnieniu (woda), a dodatnie, gdy się rozszerzają przy topnieniu (parafina). Teraz możemy to zrozumieć i ująć ilościowo.

Np. dla **wody**:

topnienie lodu wymaga dostarczenia ciepła ($L > 0$), ale objętość molowa wody jest mniejsza niż lodu ($\Delta v < 0$).

Wynika z tego, że: $\frac{dp}{dT} = -\frac{L}{T \Delta v} < 0$



$$\frac{dp}{dT} = \frac{6010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K} \cdot (18 - 19.6) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}} = -13.8 \cdot 10^6 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} = -138 \frac{\text{bar}}{\text{K}}$$

Przykład 2:

Równowaga między cieczą a parą.

Objętość cieczy jest dużo mniejsza od objętości pary więc w przybliżeniu można ją zaniedbać. Parę możemy potraktować jako gaz doskonały.

$$\Delta v = v_p - v_c \approx v_p = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$

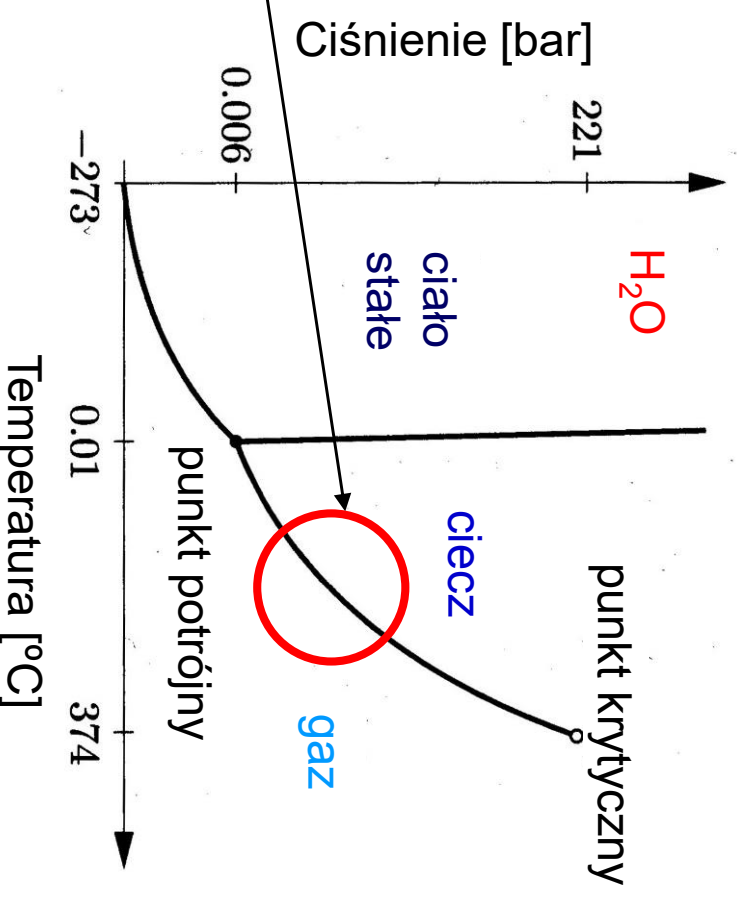
Podstawiamy do r-nia Clausiusa-Clapeyrona i zakładamy, że ciepło parowania jest wielkością stałą:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v} = \frac{Lp}{T RT} = \frac{Lp}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \longrightarrow \quad \ln p = -\frac{L}{R} \frac{1}{T} + C$$

$$p(T) = C \exp\left(-\frac{L}{RT}\right)$$

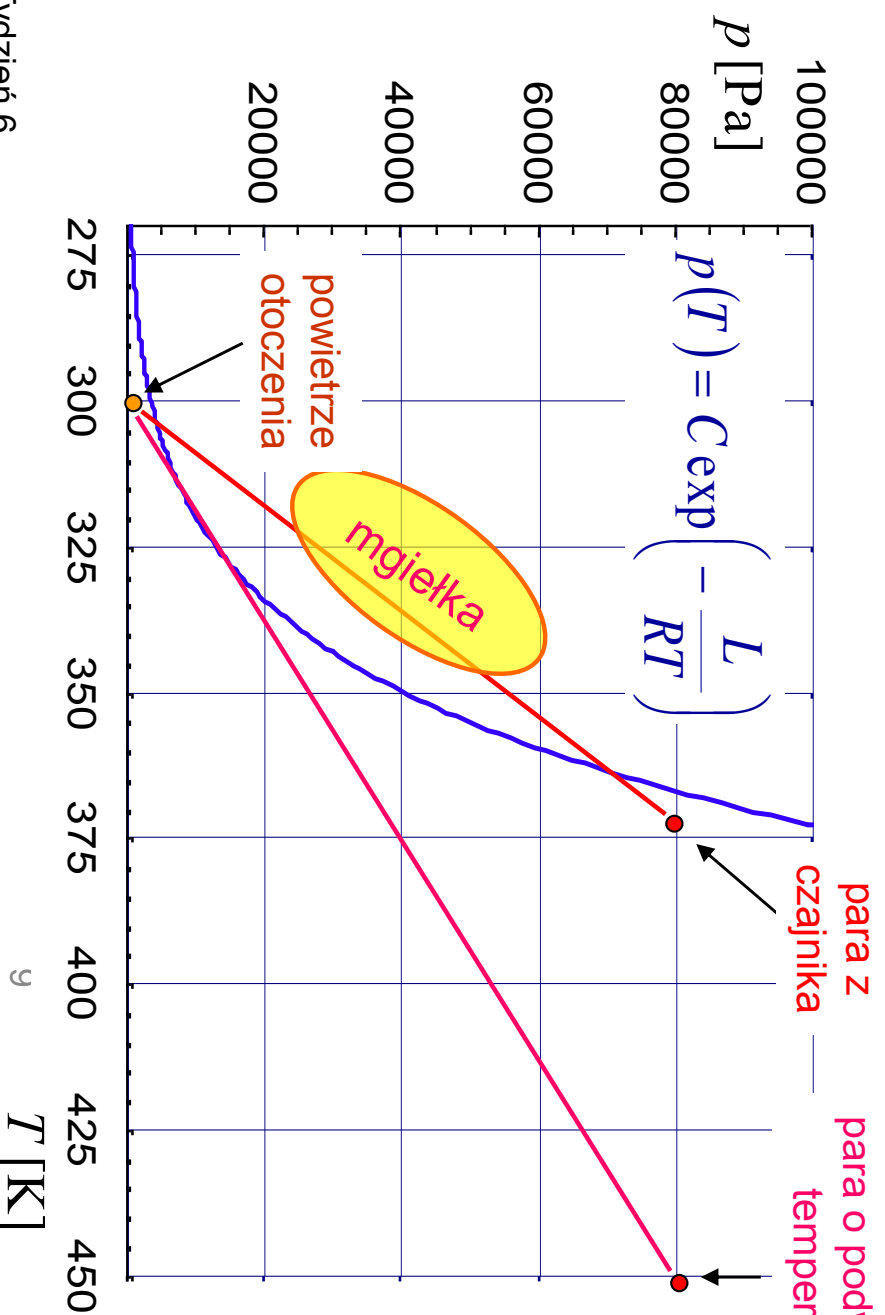
 para z czajnika



Równanie krzywej równowagi ciecz-para dla wody możemy z dobrym przybliżeniem otrzymać podstawiając wartości temperatury i ciśnienia dla punktu potrójnego i punktu wrzenia pod ciśnieniem normalnym:

$$\left. \begin{array}{ll} T_3 = 273.16 \text{ K} & p_3 = 612 \text{ Pa} \\ T_w = 373.2 \text{ K} & p_w = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \end{array} \right\} \begin{array}{l} C = 1.159 \cdot 10^{11} \text{ Pa} \\ L/R = 5206 \text{ K} \end{array} \quad \longrightarrow \quad L = 43.3 \text{ kJ/mol}$$

(wartość tablicowa wynosi 40.7 kJ/mol)



Mgiełka powstaje dlatego, że mieszanie warstw powietrza o różnych temperaturach i zawierających nienasyconą parę wodną, może utworzyć obszar, w którym para jest przesycona

Reguła faz Gibbsa

$$F = C - P + 2$$

F - liczba stopni swobody, czyli liczba zmiennych intensywnych, które można zmieniać bez jakościowej zmiany układu (bez zmiany liczby faz w równowadze)

C - liczba niezależnych składników,

P - liczba faz, a więc postaci materii jednorodnej chemicznie i fizycznie (np. roztwór, faza gazowa, struktura krystaliczna o określonym składzie)

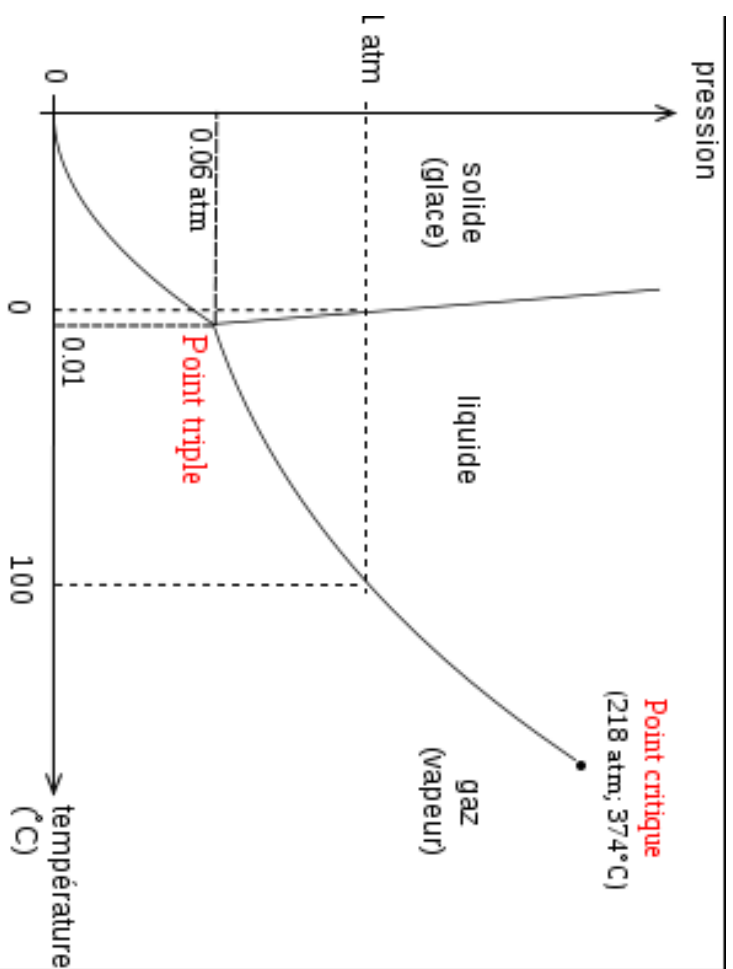


Diagram fazowy wody ($C = 1$) – jedna substancja

$P = 1$ (jedna faza)

$F = 1 - 1 + 2 = 2$ p, T dowolne

$P = 2$ (np..gaz – ciecz)

$F = 1 - 2 + 2 = 1$ (tylko jeden stopień swobody!)

$P = 3$ (punkt potrójny)

$F = 1 - 3 + 2 = 0$ (zero stopni swobody!)

Reguła faz Gibbsa

$$F = C - P + 2$$

F - liczba stopni swobody, czyli liczba zmiennych intensywnych, które można zmieniać bez jakościowej zmiany układu (bez zmiany liczby faz w równowadze)

C - liczba niezależnych składników, P - liczba faz,

Potencjał chemiczny dla pierwszej fazy (I) zależy od:
 $T, p, x_1^I, x_2^I \dots, x_{C-1}^I$ razem $2+(C-1)$ zmiennych.

Potencjał chemiczny dla drugiej fazy (II) zależy od:
 $T, p, x_1^{II}, x_2^{II} \dots, x_{C-1}^{II}$ razem $2+(C-1)$ zmiennych

Dla liczby faz P mamy łącznie $2+P(C-1)$ zmiennych

Równość potencjałów chemicznych (równowaga) daje $C(P-1)$ równań

Liczba stopni swobody: $F = 2+P(C-1)-C(P-1) = C-P+2$