

ΚΛΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ-2
ΤΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ και
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ

Σταύρος Κ. Φαράντος

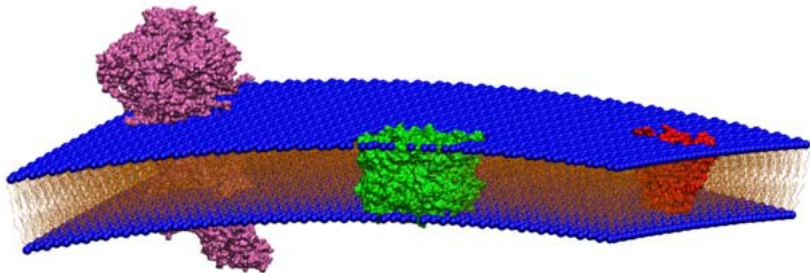
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη
<http://fcc.iesl.forth.gr/education/local.html>

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2018

Μπορεί μια χημική ένωση (A) να διαπεράσει μια μεμβράνη;

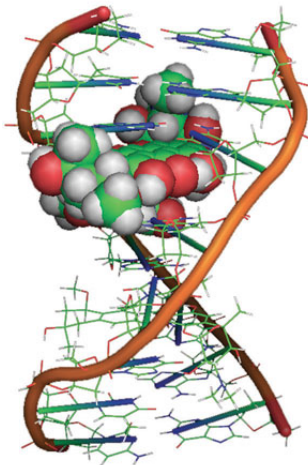
Σχήμα: Πρωτεΐνες βυθισμένες σε μεμβράνη λιπιδίων. Στο εσωτερικό της μεμβράνης (πορτοκαλί) είναι οι υδρόφοβες ομάδες ενώ στο εξωτερικό οι υδρόφιλες (μπλε)

(<http://www.ks.uiuc.edu/Training/CaseStudies/pdfs/bilayer.pdf>).



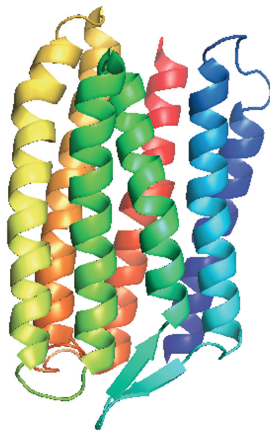
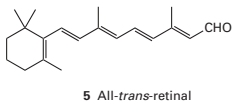
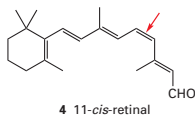
Μπορεί μια χημική ένωση [A] να αντιδράσει με το DNA και να δώσει το σύμπλοκο [B] ;

Σχήμα: Μόριο που αλληλεπιδρά με τις βάσεις του DNA (Physical Chemistry, P. Atkins and J. de Paula, page 640).



Μπορεί μια χημική ένωση [A] να ισομερισθεί με απορρόφηση φωτός και να δώσει το ισομερές μόριο [B] ;

Σχήμα: Απορρόφηση φωτονίων από τη ροδοψίνη (ρετινάλη και οψίνη) (Physical Chemistry, P. Atkins and J. de Paula, Page 502).



Μπορεί η Θερμοδυναμική να προβλέψει εάν τα ανδρώντα A θα γίνουν B ή το αντίστροφο; Πότε θα έχουμε ισορροπία μεταξύ των A και B;

$$\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B} \quad (1)$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

ΠΡΩΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ: Διατήρηση της ολικής ενέργειας - 1

Για ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα η εσωτερική ενέργεια είναι σταθερή.

$$dU = 0. \quad (2)$$

Για ένα **ΚΛΕΙΣΤΟ ή ΑΝΟΙΚΤΟ** σύστημα

$$dU = dq + dw + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (3)$$

dq και dw είναι η θερμότητα και το έργο που ανταλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον. Εάν το έργο είναι της μορφής (P, V) , τότε

$$dU = dq - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (4)$$

Για πεπερασμένες μεταβολές

$$\Delta U = q + w + \sum_{i=1}^r \mu_i \Delta n_i. \quad (5)$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

ΠΡΩΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ: Διατήρηση της ολικής ενέργειας - 2

Θερμότητα είναι η ενέργεια που μεταφέρεται λόγω της χαοτικής κίνησης των μορίων, ενώ έργο ονομάζουμε την ενέργεια που μεταφέρεται λόγω των μηχανικών αλληλεπιδράσεων συστήματος-περιβάλλοντος. Και οι δύο ποσότητες θεωρούνται θετικές όταν προσφέρονται από το περιβάλλον στο σύστημα και αρνητικές όταν το σύστημα προσφέρει ενέργεια στο περιβάλλον. Τα ποσά θερμότητας και έργου εξαρτώνται από τον τρόπο παραγωγής τους και για αυτό οι απειροστές ποσότητες dq και dw δεν είναι τέλεια διαφορικά (συμβολίζονται επόσης με d). Αντιθέτως, τα dU και dS είναι τέλεια διαφορικά και οι τιμές των συναρτήσεων U και S δεν εξαρτώνται από τον τρόπο που το σύστημα φτάνει σε αυτές. Τα U και S είναι **ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ**. Μπορούμε να θεωρήσουμε τον όρο $\sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$ ως μια μορφή έργου και να έχουμε το γενικό τύπο

$$dU = dq + dw$$

(6)

ΟΡΙΣΜΟΙ - ΙΙΙ

ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

Ορισμός (08)

Μια διαδικασία μεταβολής του συστήματος λέγεται **ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ** όταν βρίσκεται συνεχώς σε κατάσταση ισορροπίας. Άλλως είναι **ΜΗ-ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ**.

ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

Ορισμός (09)

Μια διαδικασία μεταβολής του συστήματος λέγεται **ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ** (αντιστρεπτή ή μη-) εάν το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον, δηλ. το μη-τέλειο διαφορικό της θερμότητας (\mathbf{q}) είναι μηδέν, $d\mathbf{q} = 0$.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ: Αύξηση της εντροπίας - 1

Για ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα μια μεταβολή στο χρονικό διάστημα $[t, t + dt]$ της κατάστασης του συστήματος πάντα συνεπάγεται αύξηση (ή διατήρηση) της εντροπίας. Παράγεται εντροπία κατά τις Μη-αντιστρεπτές μεταβολές του συστήματος, ενώ η εντροπία διατηρείται εάν οι μεταβολές είναι αντιστρεπτές.

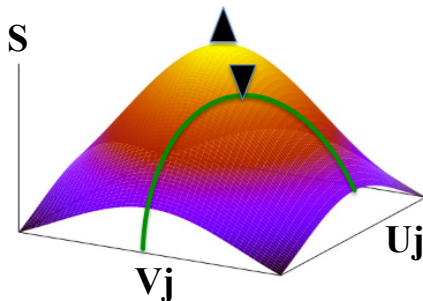
$$\left(\frac{dS_T}{dt} \right)_{U_T, V_T, n_j^T} \geq 0 \quad (7)$$

Οι θερμοδυναμικές καταστάσεις ισορροπίας με σταθερές την εσωτερική ενέργεια, τον όγκο και τον αριθμό των σωματιδίων (μονωμένα συστήματα) αντιστοιχούν σε **ΜΕΓΙΣΤΑ** της συνάρτησης εντροπίας ως προς μη-περιορισμένες (unconstrained) διαμερίσεις (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ').

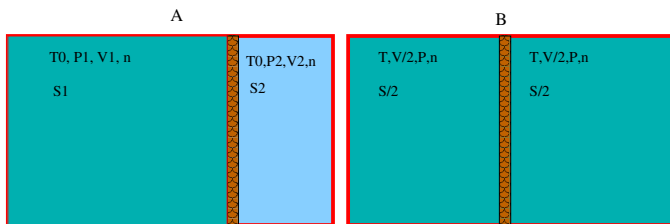
ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ : Αύξηση της εντροπίας - 2

Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας αντιστοιχούν σε μέγιστα της εντροπίας. Στο **Σχήμα** το μέγιστο αντιστοιχεί στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος ενώ όλα τα άλλα σημεία της κοίλης επιφάνειας αντιστοιχούν σε καταστάσεις (ισορροπίας) του συστήματος στις οποίες όμως έχουμε **επιβάλλει** μια διαμέριση. Τις ονομάζουμε καταστάσεις **με περιορισμούς** ενώ την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας **με μη-περιορισμούς**.

Σχήμα: Η ΕΝΤΡΟΠΙΑ ως μέγιστο μιας κοίλης συνάρτησης.



Σχήμα: Η κατάσταση A περιγράφει το σύστημα υπό περιορισμό με την πίεση $P_2 > P_1$. Όταν το διάφραγμα αφαιρεθεί ελεύθερο η πίεση θα ισορροπήσει και μπορεί να παραχθεί έργο.



(α) ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ
ΑΕΡΙΟΥ ΜΕ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥΣ

(β) ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ
ΜΕ ΜΗ-ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥΣ

ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ : Ελάττωση της Εσωτερικής Ενέργειας -3

Ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως η ένωση \mathbf{p} υποσυστημάτων επιβάλλοντας μια διαμέριση. Κάθε υποσύστημα διακρίνεται από τις μεταβλητές $(\mathbf{S}_j, \mathbf{V}_j, \mathbf{N}_j)$, τις οποίες θεωρούμε συνεχείς. Η κατάσταση ισορροπίας αντιστοιχεί στο ελάχιστο της ολικής ενέργειας $\mathbf{U}(\mathbf{S}_1, \dots, \mathbf{S}_p, \mathbf{V}_1, \dots, \mathbf{V}_p, \mathbf{N}_1, \dots, \mathbf{N}_p)$ που θεωρείται συνάρτηση όλων των μεταβλητών $(\mathbf{S}_j, \mathbf{V}_j, \mathbf{N}_j)$ και οι οποίες ικανοποιούν τους δεσμούς

$$\mathbf{F}_1 = \sum_{j=1}^p \mathbf{S}_j - \mathbf{S}_T = \mathbf{0} \quad (8)$$

$$\mathbf{F}_2 = \sum_{j=1}^p \mathbf{V}_j - \mathbf{V}_T = \mathbf{0} \quad (9)$$

$$\mathbf{F}_3 = \sum_{j=1}^p \mathbf{N}_j - \mathbf{N}_T = \mathbf{0}. \quad (10)$$

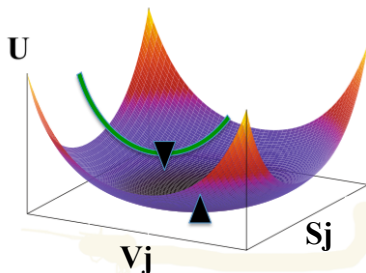
$$\left(\frac{dU_T}{dt} \right)_{\mathbf{S}_T, \mathbf{V}_T, \mathbf{N}_T} \leq 0 \quad (11)$$

Οι θερμοδυναμικές καταστάσεις ισορροπίας με σταθερές την ενροπία, τον όγκο και τον αριθμό των σωματιδίων (μονωμένα συστήματα) αντιστοιχούν σε **ΕΛΑΧΙΣΤΑ** της συνάρτησης εσωτερικής ενέργειας ως προς μη-περιορισμένες (*unconstrained*) διαμερίσεις (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ).

ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ : Ελάχιστο της Ενέργειας - 4

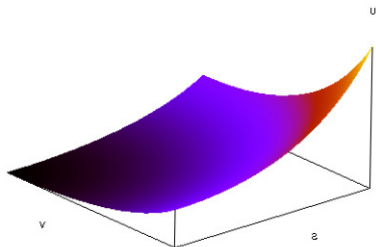
Στο **Σχήμα** το ελάχιστο της ενέργειας αντιστοιχεί στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος χωρίς να επιβάλλουμε κανένα περιορισμό, ενώ όλα τα άλλα σημεία της κυρτής επιφάνειας αντιστοιχούν σε καταστάσεις (ισορροπίας) του συστήματος στις οποίες όμως έχουμε **επιβάλλει** μια διαμέριση.

Σχήμα: Η ενέργεια ως ελάχιστο μιας κυρτής συνάρτησης.

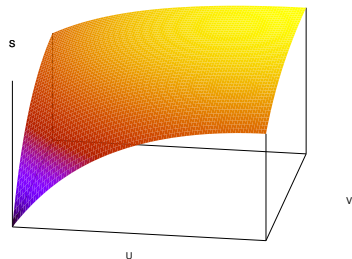


ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ : Για **ΜΟΝΩΜΕΝΑ** συστήματα η **Εσωτερική Ενέργεια** και η **Εντροπία** είναι

Σχήμα: Η ενέργεια ως κυρτή συνάρτηση.



Σχήμα: Η εντροπία ως κοίλη συνάρτηση.



ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ: Αύξηση της εντροπίας - 5

Για ένα **ΚΛΕΙΣΤΟ** ή **ΑΝΟΙΚΤΟ** σύστημα, ισχύει

$$TdS \geq dq \quad (\text{ανισότητα CLAUSIUS}) \quad (12)$$

ή για πεπερασμένες μεταβολές

$$T\Delta S \geq q. \quad (13)$$

Η ισότητα στη σχέση Clausius ισχύει για αντιστρεπτές διαδικασίες,

$$TdS = dq, \quad T\Delta S = q. \quad (14)$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

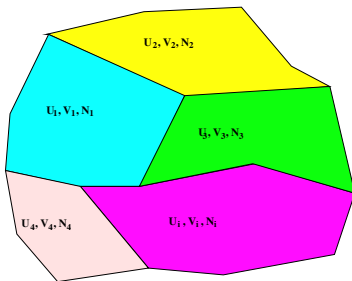
ΤΡΙΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ: Η απόλυτη τιμή της Εντροπίας

Η εντροπία ενός συστήματος στην απόλυτη θερμοκρασία του μηδενός ($T = 0$) είναι μηδέν ($S = 0$). Αυτό συμπεραίνεται από την κβαντική συμπεριφορά του συστήματος όπου στο απόλυτο μηδέν το σύστημα βρίσκεται στη μη εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση του ($\Omega = 1$). Δείτε επίσης το ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ.

$$S(U) = k_B \ln \Omega. \quad (15)$$

$k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ είναι η σταθερά Boltzmann

ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ



Σχήμα: Σύστημα θεωρούμενο ως ένωση υποσυστημάτων.

Ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως η ένωση p υποσυστημάτων επιβάλλοντας μια διαμέριση. Κάθε υποσύστημα διακρίνεται από τις μεταβλητές (S_j, V_j, N_j) , τις οποίες θεωρούμε συνεχείς. Η κατάσταση ισορροπίας αντιστοιχεί στο ελάχιστο της ολικής ενέργειας $U(S_1, \dots, S_p, V_1, \dots, V_p, N_1, \dots, N_p)$ που θεωρείται συνάρτηση όλων των μεταβλητών (S_j, V_j, N_j) και οι οποίες ικανοποιούν τους δεσμούς

$$F_1 = \sum_{j=1}^p S_j - S_T = 0 \quad (16)$$

$$F_2 = \sum_{j=1}^p V_j - V_T = 0 \quad (17)$$

$$F_3 = \sum_{j=1}^p N_j - N_T = 0. \quad (18)$$

ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Από το μεγάλο αριθμό διαμερίσεων ή μικροκαταστάσεων η ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ μπορεί να προβλέψει ποιες αντιστοιχούν στις καταστάσεις θερμοδυναμικής **ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ**;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Για να βρούμε τις συνθήκες ισορροπίας εφαρμόζουμε τη μέθοδο των Πολλαπλασιαστών Lagrange (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ'). Αναζητούμε τα ακρότατα της συνάρτησης

$$\mathbf{G}(S_j, V_j, N_j, \lambda_i) = U(S_j, V_j, N_j) - \sum_{i=1}^3 \lambda_i F_i. \quad (19)$$

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial S_j} = \frac{\partial U}{\partial S_j} - \lambda_1 = 0 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (20)$$

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial V_j} = \frac{\partial U}{\partial V_j} - \lambda_2 = 0 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (21)$$

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial N_j} = \frac{\partial U}{\partial N_j} - \lambda_3 = 0 \quad (j = 1, \dots, p). \quad (22)$$

ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Επομένως

$$T_j = \lambda_1 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (23)$$

$$-P_j = \lambda_2 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (24)$$

$$\mu_j = \lambda_3 \quad (j = 1, \dots, p), \quad (25)$$

από τις οποίες συμπεραίνουμε

$$\begin{array}{llllll} T_1 & = & \dots & = & T_p & = & \text{σταθερά} & \text{(θερμική ισορροπία)} \\ -P_1 & = & \dots & = & -P_p & = & \text{σταθερά} & \text{(μηχανική ισορροπία)} \\ \mu_1 & = & \dots & = & \mu_p & = & \text{σταθερά} & \text{(χημική ισορροπία).} \end{array}$$

Ορισμός

Στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας η ΣΥΖΥΓΗΣ ΕΝΤΑΤΙΚΗ μεταβλητή, (θερμοκρασία - πίεση - χημικό δυναμικό), έχει την ίδια τιμή σε όλο το σύστημα.

Οι ποσότητες

$$(S, T), (V, -P), (n_i, \mu_i)$$

ονομάζονται **ΣΥΖΥΓΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ**.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

- 1 Διατυπώστε τον πρώτο και δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής ξεχωριστά για μονωμένα και κλειστά (ανοικτά) συστήματα.
- 2 Αποδείξτε ότι, η δεύτερη παράγωγος της εσωτερικής ενέργειας ως προς την εντροπία συνδέεται με τη θερμοχωρητικότητα του συστήματος με σταθερό τον όγκο.
- 3 Αποδείξτε την ανισότητα Clausius.
- 4 Πότε ένα σύστημα ισορροπεί με το περιβάλλον του;

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ - 1

Πίνακας: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ και οι ιδιότητές τους.

Εσωτερική Ενέργεια (**U**) - Μονωμένο Σύστημα, Μικροκανονική Συλλογή

Ενθαλπία (**H**) - Ισοβαρές Σύστημα, Ισοβαρής Συλλογή

Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz (**A**) - Κλειστό Σύστημα, Κανονική Συλλογή

Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs (**G**) - Ανοικτό Σύστημα, Ισόθερμη και Ισοβαρής Συλλογή

U		H	
$U(S, V, N)$	$= TS + (-P)V + \mu N$	$H(S, P, N)$	$= U - (-P)V$
$dU(S, V, N)$	$= TdS + (-P)dV + \mu dN$	$dH(S, P, N)$	$= d(U + PV)$
$dU(S, V, N)$	$= TdS - PdV + \mu dN$	$dH(S, P, N)$	$= TdS + VdP + \mu dN$
$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$	$= T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N}$	$= T$
$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$	$= -P$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N}$	$= V$
$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$	$= \mu$	$\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}$	$= \mu$
$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}$	$= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N}$	$= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}$
$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}$
$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ - 2

Πίνακας: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ και οι ιδιότητές τους.

Εσωτερική Ενέργεια (**U**) - Μονωμένο Σύστημα, Μικροκανονική Συλλογή

Ενθαλπία (**H**) - Ισοβαρές Σύστημα, Ισοβαρής Συλλογή

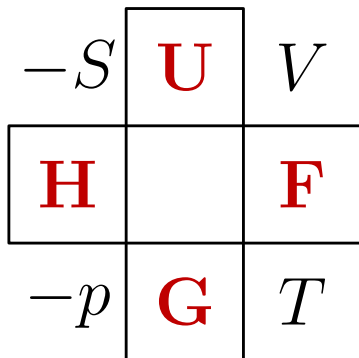
Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz (**A**) - Κλειστό Σύστημα, Κανονική Συλλογή

Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs (**G**) - Ανοικτό Σύστημα, Ισόθερμη και Ισοβαρής Συλλογή

A		G	
$A(T, V, N)$	=	$U - TS$	$G(T, P, N)$ = $U - TS - (-P)V$
$dA(T, V, N)$	=	$d(U - TS)$	$dG(T, P, N)$ = $d(U - TS + PV)$
$dA(T, V, N)$	=	$-SdT - PdV + \mu dN$	$dG(T, P, N)$ = $-SdT + VdP + \mu dN$
$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}$	=	$-S$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}$ = $-S$
$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$	=	$-P$	$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}$ = V
$\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V}$	=	μ	$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$ = μ
$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$	=	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N}$ = $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$
$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}$	=	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P}$ = $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N}$
$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V}$	=	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P}$ = $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}$

Το Μνημονικό Τετράγωνο

Σχήμα: **Wikipedia**: http://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamic_square



Μετασχηματισμοί Legendre

Ορισμός (IV-1)

Για μη μονωμένα συστήματα θεωρούμε ως ανεξάρτητες μεταβλητές ποσότητες που μπορούμε να ελέγχουμε καλλίτερα στο εργαστήριο, όπως η θερμοκρασία και η πίεση. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα κατάλληλα θερμοδυναμικά δυναμικά περιγράφονται με ένα μετασχηματισμό Legendre της εσωτερικής ενέργειας. Οι καταστάσεις ισορροπίας του συστήματος αντιστοιχούν στα ακρότατα του θερμοδυναμικού δυναμικού που έχουν ελάχιστο ως προς τις εκτατικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις εντατικές μεταβλητές.

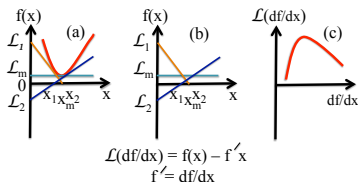
Μετασχηματισμοί Legendre και Θερμοδυναμικά Δυναμικά

Υποθέτουμε ότι η συνάρτηση $f(\mathbf{x})$ είναι μια κυρτή συνάρτηση. Στο **Σχήμα α** παρατηρούμε ότι κάθε εφαπτομένη σε μια κυρτή καμπύλη έχει όλη την καμπύλη προς την ίδια πλευρά. Επομένως, μπορούμε να περιγράψουμε την καμπύλη αντί των σημείων $(\mathbf{x}, f(\mathbf{x}))$ με το ζεύγος τιμών της εφαπτομένης της καμπύλης στο σημείο \mathbf{x} και της τομής της εφαπτομένης με τον άξονα \mathbf{y} , \mathcal{L} , δηλ. με το ζεύγος τιμών $\left(\left(\frac{df}{dx} \right)_x, \mathcal{L} \right)$ (**Σχήμα β**). Από τον ορισμό της εφαπτομένης

$$\left(\frac{df}{dx} \right)_x = \frac{f(\mathbf{x}) - \mathcal{L}}{x - 0}, \quad (26)$$

βρίσκουμε το μετασχηματισμό Legendre

$$\mathcal{L} = f(\mathbf{x}) - \frac{df}{dx} x. \quad (27)$$



Δηλ. αφαιρούμε από τη συνάρτηση $f(x)$ το γινόμενο των συζυγών μεταβλητών που μετασχηματίζουμε. Από την εξίσωση της παραγώγου υπολογίζουμε το x ως συνάρτηση του df/dx , $x(df/dx)$.

Ανεξάρτητες μεταβλητές (S, P, n_i) **ΕΝΘΑΛΠΙΑ**

$$H(S, P, n_i) = U - (-P)V \quad (28)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_i} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} = \mu_i. \quad (30)$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας η ενθαλπία βρίσκεται σε **ελάχιστο** (ως προς μη-περιορισμένες (*unconstrained*) εσωτερικές διαμερίσεις) ως αναφορά τις εκτατικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις εντατικές μεταβλητές.

Ανεξάρτητες μεταβλητές (T, V, n_i) ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ HELMHOLTZ

$$A(T, V, n_i) = U - TS \quad (31)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (32)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, n_i} = -P, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \mu_i. \quad (33)$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας η ελεύθερη ενέργεια HELMHOLTZ βρίσκεται σε **ελάχιστο** (ως προς μη-περιορισμένες εσωτερικές διαμερίσεις) ως αναφορά τις εκταπικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις ενταπικές μεταβλητές.

Ανεξάρτητες μεταβλητές (T, P, n_i) **ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ GIBBS**

$$G(T, P, n_i) = U - TS - (-P)V = H - TS = A + PV \quad (34)$$

Από το θεώρημα Euler για την ελεύθερη ΕΝΕΡΓΕΙΑ Gibbs συμπεραίνουμε

$$G(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^r \mu_i(T, P) n_i = \sum_{i=1}^r \mu_i n_i \quad (35)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (36)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i. \quad (37)$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας η ελεύθερη ενέργεια GIBBS βρίσκεται σε **ελάχιστο** (ως προς μη-περιορισμένες εσωτερικές διαμερίσεις) ως αναφορά τις εκταπικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις ενταπικές μεταβλητές.

Ανεξάρτητες μεταβλητές (T, V, μ_i) ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ Φ

$$\Phi(T, V, \mu_i) = A - \sum_{i=1}^r n_i \mu_i = A - G = -PV \quad (38)$$

$$d\Phi = -SdT - PdV - \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V, \mu_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T, \mu_i} = -P, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu_i}\right)_{T, V, \mu_j} = -n_i. \quad (40)$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας η ελεύθερη ενέργεια Φ βρίσκεται σε **ελάχιστο** (ως προς μη-περιορισμένες εσωτερικές διαμερίσεις) ως αναφορά τις εκταπικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις ενταπικές μεταβλητές.

Ανεξάρτητες μεταβλητές (T, P, μ_i) Εξίσωση Gibbs-Duhem

$$\Psi(T, P, \mu) = U - ST + VP - \sum_{i=1}^r n_i \mu_i = 0 \quad (41)$$

$$d\Psi(T, P, \mu) = SdT - VdP + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0 \quad (42)$$

Εξισώσεις Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad (43)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (44)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (46)$$

Παράδειγμα

Επειδή το dH είναι τέλειο διαφορικό ισχύει

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}, \quad (47)$$

ή

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P,N}. \quad (48)$$

Ομοίως

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial N} = \frac{\partial^2 H}{\partial N \partial P}, \quad (49)$$

ή

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{S,N}. \quad (50)$$

Ομοίως

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial N} = \frac{\partial^2 H}{\partial N \partial S}, \quad (51)$$

ή

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{P,N}. \quad (52)$$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

- 1 Τι είναι οι μετασχηματισμοί Legendre.
- 2 Αποδείξτε την εξίσωση Gibbs-Duhem.
- 3 Ξεκινώντας από τα διαφορικά της Ελεύθερης Ενέργειας Helmholtz και Gibbs να εξαγάγετε τις αντίστοιχες εξισώσεις Maxwell.