ΚΛΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΑΘΗΜΑ-IV
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ - ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ

Σταύρος Κ. Φαράντος

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

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2018

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
$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$	=	μ	$\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}$	=	μ
$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}$	=	$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N}$	=	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}$
$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V}$	=	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P}$	=	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}$
$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V}$	=	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P}$	=	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}$

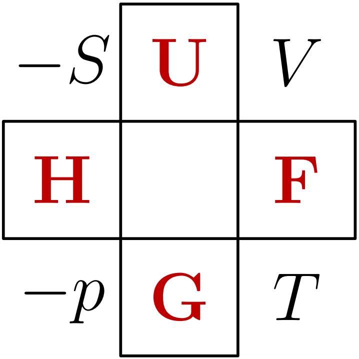
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ - 2

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.

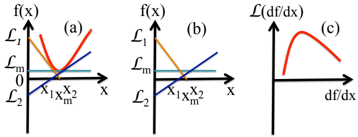
Μετασχηματισμοί Legendre και Θερμοδυναμικά Δυναμικά

Υποθέτουμε ότι η συνάρτηση $f(x)$ είναι μια κυρτή συνάρτηση. Στο **Σχήμα a** 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 $(x, f(x))$ με το ζεύγος τιμών της εφαπτομένης της καμπύλης στο σημείο x και της τομής της εφαπτομένης με τον άξονα y, $\mathcal{L}$, δηλ. με το ζεύγος τιμών $\left(\left(\frac{df}{dx}\right)_x, \mathcal{L}\right)$ **(Σχήμα b)**. Από τον ορισμό της εφαπτομένης

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_x = \frac{f(x) - \mathcal{L}}{x - 0}, \tag{1}$$

βρίσκουμε το μετασχηματισμό Legendre

$$\mathcal{L} = f(x) - \frac{df}{dx}x. \tag{2}$$



$\mathcal{L}(df/dx) = f(x) - f' x$

$f' = df/dx$

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

$$\boxed{H(S, P, n_i) = U - (-P)V} \tag{3}$$

$$\boxed{dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i} \tag{4}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n_i} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n_i} = V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \mu_i. \tag{5}$$

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

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

$$\boxed{A(T, V, n_i) = U - TS} \tag{6}$$

$$\boxed{dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i} \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -P \quad \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \mu_i. \tag{8}$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας η ελεύθερη ενέργεια HELMHOLTZ βρίσκεται σε **ελάχιστο** (*ως προς μη-περιορισμένους εσωτερικούς διαμερισμούς*) ως αναφορά τις εκτατικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις εντατικές μεταβλητές.

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

$$\boxed{G(T, P, n_i) = U - TS - (-P)V = H - TS = A + PV} \tag{9}$$

Από το θεώρημα Euler για την ελεύθερη ΕΝΕΡΓΕΙΑ Gibbs συμπεραίνουμε

$$\boxed{G(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^{r} \mu_i(T, P) n_i = \sum_{i=1}^{r} \mu_i n_i} \tag{10}$$

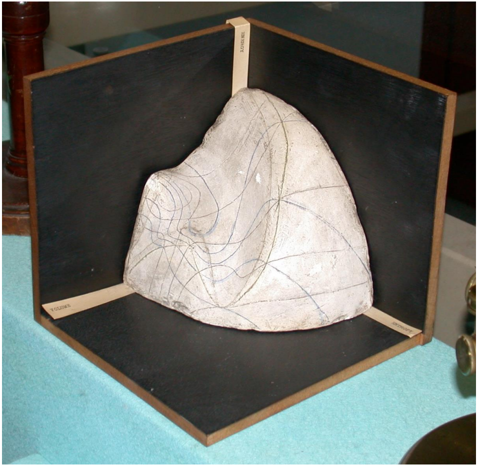
$$\boxed{dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i} \tag{11}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \mu_i. \tag{12}$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας η ελεύθερη ενέργεια GIBBS βρίσκεται σε **ελάχιστο** (*ως προς μη-περιορισμένους εσωτερικούς διαμερισμούς*) ως αναφορά τις εκτατικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις εντατικές μεταβλητές.

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ GIBBS: Maxwell's thermodynamic surface

https://en.wikipedia.org/wiki/Maxwell%27s_thermodynamic_surface



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

$$\boxed{\Phi(T, V, \mu_i) = A - \sum_{i=1}^{r} n_i \mu_i = A - G = -PV} \tag{13}$$

$$\boxed{d\Phi = -SdT - PdV - \sum_{i=1}^{r} n_i d\mu_i} \tag{14}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu_i} = -P, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu_i}\right)_{T,V,\mu_j} = -n_i. \tag{15}$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας η ελεύθερη ενέργεια **Φ** βρίσκεται σε **ελάχιστο** (ως *προς μη-περιορισμένους εσωτερικούς διαμερισμούς*) ως αναφορά τις εκτατικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις εντατικές μεταβλητές.

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

$$\boxed{\Psi(T, P, \mu) = U - ST + VP - \sum_{i=1}^{r} n_i \mu_i = 0} \tag{16}$$

$$\boxed{d\Psi(T, P, \mu) = SdT - VdP + \sum_{i=1}^{r} n_i d\mu_i = 0} \tag{17}$$

Εξισώσεις Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \tag{18}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \tag{19}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{20}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{21}$$

Παράδειγμα

*Επειδή το **dH** είναι τέλειο διαφορικό ισχύει*

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}, \tag{22}$$

ή

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}. \tag{23}$$

Ομοίως

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial N} = \frac{\partial^2 H}{\partial N \partial P}, \tag{24}$$

ή

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}. \tag{25}$$

Ομοίως

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial N} = \frac{\partial^2 H}{\partial N \partial S}, \tag{26}$$

ή

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}. \tag{27}$$

ΓΕΝΙΚΕΥΣΗ

Εάν θεωρήσουμε το γενικό θερμοδυναμικό δυναμικό

$$\Psi(X_1, X_2, \ldots, X_r, I_{r+1}, I_{r+2}, \ldots, I_s), \tag{28}$$

ως συνάρτηση r εκτατικών μεταβλητών, $(X_1, X_2, \ldots, X_r)$ και $s - r$ συζυγών εντατικών μεταβλητών, $(I_{r+1}, I_{r+2}, \ldots, I_s)$ τότε:
Αντιστρεπτές μεταβολές:

$$d\Psi = \sum_{i=1}^{r} I_i dX_i - \sum_{j=r+1}^{s} X_j dI_j. \tag{29}$$

Εξισώσεις Maxwell

$$\frac{\partial I_i}{\partial I_j} = -\frac{\partial X_j}{\partial X_i}, \quad (j > r \ \text{ και } \ i \leq r). \tag{30}$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial I_j} = \frac{\partial X_j}{\partial I_i}, \quad (i, j \leq r). \tag{31}$$

$$\frac{\partial I_i}{\partial X_j} = \frac{\partial I_j}{\partial X_i}, \quad (i, j > r). \tag{32}$$

Νόμος των φάσεων (Gibbs)

Ένα σύστημα αποτελείται από C ανεξάρτητα συστατικά και Φ φάσεις. Ο αριθμός των ανεξάρτητων **εντατικών** ιδιοτήτων (μεταβλητών) που μπορούμε να ορίσουμε είναι

$$\boxed{F = C - \Phi + 2} \tag{33}$$

$$\begin{aligned} F &= \text{Βαθμοί Ελευθερίας,} \\ C &= \text{Αριθμός Συστατικών,} \\ \Phi &= \text{Αριθμός Φάσεων.} \end{aligned}$$

ΓΕΝΙΚΕΥΣΗ

Οι εντατικές μεταβλητές μπορούν να είναι, θερμοκρασία, πίεση, χημικά δυναμικά, άλλες μερικές γραμμομοριακές ποσότητες , $(\partial X/\partial n_i)_{T,P,n_j}$, και τα γραμμομοριακά κλάσματα (χ_i^r) κάθε συστατικού i σε όλες τις φάσεις r,

$$\chi_i^r = \frac{n_i^r}{n^r}, \quad \sum_{i=1}^{C} \chi_i^r = 1, \quad r = 1, \ldots, \Phi. \tag{34}$$

Εάν λαμβάνουν χώρα R ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών του συστήματος και υπάρχουν M δεσμοί (εξισώσεις) μεταξύ των *εντατικών μεταβλητών*, τότε ο νόμος των φάσεων παίρνει τη μορφή

$$\boxed{F = C - \Phi + 2 - R - M} \tag{35}$$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

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