

## Лекція 5

### ОБ'ЄДНАНЕ РІВНЯННЯ ПЕРШОГО І ДРУГОГО ЗАКОНІВ ТЕРМОДИНАМІКИ

Для подальшого дуже корисно об'єднати вираження для Першого і Другого законів термодинаміки.

$$dU = \delta Q - p_e dV + \delta Z. \quad (1)$$

Це рівняння Першого закону. Воно справедливо для рівноважних і спрямованих процесів, які протікають у відкритих системах.  $\square Z$  - це певна кількість речовини, яке може переходити через контрольну поверхню (тому при  $Z \neq 0$  система може бути відкритою). Доданок  $\square Q$  беремо з Другого закону:

$$\delta Q = TdS - TdS_i. \quad (2)$$

Підставляємо в перше рівняння

$$dU = TdS - p_e dV - TdS_i + \delta Z. \quad (3)$$

Очевидно, для квазістатичних процесів будемо мати

$$dU = TdS - pdV. \quad (4)$$

Як бачимо, в цьому рівнянні вже не потрібен індекс при тиску, оскільки в квазістатичних процесах зовнішній тиск дорівнює внутрішньому, і сенс у введенні будь-якого індексу пропадає.

Якщо система відкрита, необхідно розшифрувати доданок  $\delta Z$ . Кількість речовини, як відомо, вимірюється в молях структурних одиниць. Елементарною структурною одиницею хімічних речовин є молекули. Тому для позначення певної кількості речовини будемо користуватися молями молекул, закріпивши за цією величиною латинську букву  $n$ . Це хімічна координата. Пов'язаний з цією координатою хімічний потенціал будемо позначати грецькою буквою «мю» -  $\mu$ . Таким чином, елементарний внесок у внутрішню енергію відкритої системи за рахунок переходу речовини через її контрольну поверхню -  $\mu dn$ . Якщо кількість таких компонентів  $n$ , то доданок для  $i$ -го компонента буде мати вигляд  $\mu_i dn_i$ . Отже, для відкритих систем, в яких перебігають квазістатичні процеси, маємо об'єднане рівняння

$$dU = TdS - pdV + \sum_1^n \mu_i dn_i. \quad (5)$$

Для неквазістатичного, спрямованого процесу об'єднане рівняння має вигляд

$$dU = TdS - p_e dV + \sum_1^n \mu_i dn_i - TdS_i. \quad (6)$$

Помітили, крім нового доданка, в рівнянні (6) з'явився індекс у тиску? Це і є об'єднане рівняння Першого і Другого закону термодинаміки в загальному вигляді.

### ТЕОРЕМА ЕЙЛЕРА

Розглянемо рівняння (5) математично. Бачимо, що внутрішня енергія є функцією ентропії, тиску і числа молей молекул (ці параметри стоять під знаком диференціала). З цього рівняння можна визначити температуру, тиск і хімічний потенціал:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i}; \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i}; \quad \mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i}. \quad (7)$$

Важливе зауваження! Внутрішню енергію формально можна представити як функцію абсолютно будь-яких змінних. Але залежність внутрішньої енергії саме від ентропії, об'єму і числа молей молекул продиктовано об'єднаним рівнянням Першого і Другого законів, тобто законами нашого світоустрою. Тому ці змінні називаються **природними змінними** внутрішньої енергії. Якщо зафіксувати ці змінні, то, відповідно до рівняння (6),

$$(dU)_{S, V, n_i} = -T dS_i \Rightarrow (dU)_{S, V, n_i} \leq 0 \quad (8)$$

а це значить, що при постійних ентропії, об'ємі і числі молей молекул в системі всі спрямовані, неквазістатичні процеси супроводжуються спадом внутрішньої енергії. Прийmemo це до відома і візьmemo на озброєння.

Тепер згадаємо, що всі параметри, які характеризують систему, поділяються на інтенсивні та екстенсивні. Якщо всі екстенсивні параметри системи збільшити в певну кількість разів, то система збільшиться, «роздується» за цими параметрами в таке ж число разів. При цьому інтенсивні параметри залишаться без зміни. Звернемо увагу на те, що внутрішня енергія є функцією тільки екстенсивних параметрів. Тому і сама вона є екстенсивним параметром. Ілюструючи ці зауваження математично, можна записати

$$U = f(S, V, n_i) \Rightarrow \alpha U = f(\alpha S, \alpha V, \alpha n_i). \quad (9)$$

Так поводитьься однорідна функція своїх змінних, тобто можна сказати, що внутрішня енергія є однорідною функцією своїх природних змінних. Чи розуміємо ми, що таке однорідність? Функції

$$z = x + y; \quad z = x^2 + \frac{y^5}{x^3}$$

однорідні, тому що, якщо  $x$  і  $y$  збільшити у будь-яке число раз, значення  $z$  збільшиться саме в таке ж число раз. А ось функція

$$z = xy$$

з цієї ж причини неоднорідна. Дійсно, збільшення  $x$  і  $y$ , наприклад, в 5 разів призведе до збільшення  $z$  у 25 разів.

До однорідних функцій може бути застосована теорема Ейлера. Відповідно до цієї теореми, для внутрішньої енергії, яка є однорідною щодо своїх природних змінних, справедливим є вираз

$$U = TS - pV + \sum_1^n \mu_i n_i. \quad (10)$$

Складається враження, що ми отримали цей вираз у результаті інтегрування рівняння (5). Але це ненормальне інтегрування. У такий спосіб можна записати тільки для однорідних функцій своїх змінних. В цьому і полягає теорема Ейлера. Доведемо її справедливості. Запишемо рівняння (5) для значення внутрішньої енергії  $\alpha U$ , попередньо замінивши параметри  $T$ ,  $p$  і  $\mu_i$  на приватні похідні, відповідно до виражень (7):

$$d(\alpha U) = \left( \frac{\partial \alpha U}{\partial \alpha S} \right)_{V, n_i} d(\alpha S) + \left( \frac{\partial \alpha U}{\partial \alpha V} \right)_{S, n_i} d\alpha V + \sum_1^n \left( \frac{\partial \alpha U}{\partial \alpha n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i} d\alpha n_i \quad (11)$$

Розглянемо це рівняння як безперервну функцію від параметру  $\alpha$ . Адже ми маємо право змінювати  $\alpha$  за нашим бажанням, тому цей параметр цілком може бути аргументом. Тепер візьмемо похідну по  $\alpha$  від лівої і правої частини рівняння (11). Починаємо з лівої частини.

$$\frac{d(\alpha U)}{d\alpha} = \frac{d\alpha}{d\alpha} U + \frac{dU}{d\alpha} \alpha.$$

Але необхідно врахувати, що внутрішня енергія не залежить від  $\alpha$ . Тому другий доданок в правій частині дорівнює нулю. Звідси отримуємо

$$\frac{d(\alpha U)}{d\alpha} = U.$$

Відповідно,

$$\frac{d(\alpha S)}{d\alpha} = S; \quad \frac{d(\alpha V)}{d\alpha} = V; \quad \frac{d(\alpha n_i)}{d\alpha} = n_i.$$

Всі приватні похідні у правій частині рівняння (11) припускають взаємне скорочення  $\alpha$  в чисельнику і в знаменнику. Таким чином, отримуємо рівняння (10), справедливості якого треба було довести.

Рівняння (10) дозволяє отримати корисні співвідношення. Ось одне з них. Продиференціюємо обидві частини цього рівняння.

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_1^n \mu_i dn_i + \sum_1^n n_i d\mu_i \quad (12)$$

Порівняємо отримане рівняння з рівнянням (5). В результаті отримуємо нове рівняння

$$SdT - Vdp + \sum_1^n n_i d\mu_i = 0 \quad (13)$$

Це **рівняння Гіббса-Дюгема**. Воно нам стане в нагоді при розгляді фазових рівноваг.

## ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ. ПЕРЕТВОРЕННЯ ЛЕЖАНДРА.

Пригадаємо співвідношення (8)

$$(dU)_{S,V,n_i} = -TdS_i \quad \Rightarrow \quad (dU)_{S,V,n_i} \leq 0.$$

Ці співвідношення свідчать про наступне. Якщо в системі зафіксувати ентропію, об'єм і кількість речовини, то спрямовані процеси будуть супроводжуватися зниженням внутрішньої енергії. Коли система прийде в стан рівноваги, внутрішня енергія застабілізується. Значить, за умови стабілізації цих параметрів внутрішню енергію можна використовувати для спостереження за процесом переходу системи в стан рівноваги. Функції, які можна використовувати для цих цілей, називаються **характеристичними**. Таким чином, внутрішня енергія є характеристичною функцією за умови стабілізації в системі її природних змінних. Однак умови, при яких підтримується постійна ентропія, не так просто собі уявити. Набагато більшу практичну цінність мають умови, при яких постійна температура або тиск. Проблему синтезу таких функцій вирішив Гіббс.

Отже, перед нами стоїть завдання знайти функцію, яка б мала природні змінні  $T, V$  і  $n_i$ . Це означає, що змінну  $S$  з числа природних змінних внутрішньої енергії ми хочемо замінити на  $T$ . При цьому внутрішню енергію ми розглядаємо як функцію, яка виробляє, тобто на її основі ми будемо нові функції. Отже, що пов'язує змінні  $S$  і  $T$ ? Виходячи з об'єднаного рівняння (5) (його ще називають **фундаментальним рівнянням**), можна записати

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

Таким чином, змінну  $S$  як одну з природних змінних функції  $U$  ми замінюємо на похідну цієї функції по змінній  $S$ . Нову функцію, яку шукаємо, позначимо літерою  $F$ . Прийом синтезу функцій подібного роду називається **перетворенням Лежандра**. Для розуміння суті цієї процедури доречно розглянути її геометричну інтерпретацію.

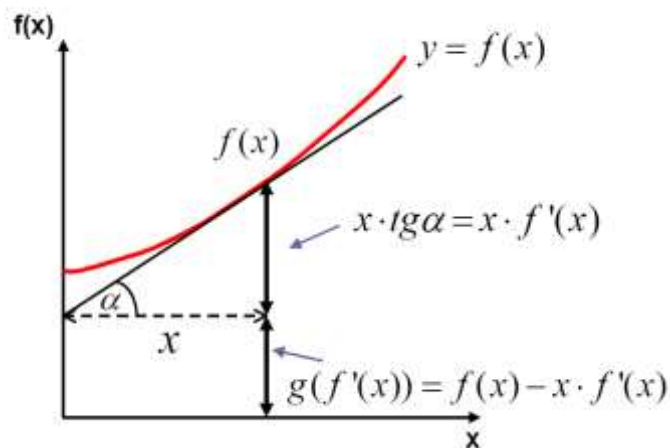


Рис.1. Перетворення Лежандра для функції  $f(x)$  одної змінної.

Тут  $f(x)$  - це функція  $U$ , яка виробляє. А нам треба отримати деяку функцію  $g(f'(x))$ , яка буде залежати від похідної функції  $f(x)$  по  $x$ . З рисунка видно, що в будь-якій точці  $x$  функція  $g(f'(x))$  дорівнює різниці функції  $f(x)$  і відрізка прямої, довжина якого визначається з прямокутного трикутника. Гіпотенуза цього трикутника - дотична до кривої  $f(x)$  в точці  $x$ , а катет, прилеглий до кута  $\alpha$ , дорівнює  $x$ . Другий катет - це необхідний нам відрізок прямої, який дорівнює  $x \operatorname{tg} \alpha$  або  $x f'(x)$ . Геометрично ясно, що

$$g(f'(x)) = f(x) - x \cdot f'(x) . \tag{14}$$

Застосовуючи це рівняння до нашої функції  $U$ , маємо

$$F = U - S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = U - S \cdot T . \quad (15)$$

Отже, отримали нову функцію, яка залежить від температури, об'єму і числа молей молекул речовини. Вона має назву **функція** (або потенціал) **Гельмгольца**. Перевіримо, чи досягнута наша ціль, і нова функція залежить від температури, об'єму і числа молей молекул? Продиференцуємо ліву і праву частини рівняння (15).

$$dF = dU - SdT - TdS = TdS - pdV + \sum_1^n \mu_i dn_i - SdT - TdS .$$

Після спрощення отримуємо

$$dF = -SdT - pdV + \sum_1^n \mu_i dn_i . \quad (16)$$

Під знаком диференціалу в рівнянні (16), як і передбачалось, стоять змінні  $T$ ,  $V$  і  $n_i$ .

Знову повернемося до функції  $U$  і будемо вимагати, щоб ще одна нова функція залежала від  $T$ ,  $p$  і  $n_i$ . Назвемо її **функція Гіббса** та позначимо як  $G$ . Ця функція має бути дуже корисною для хіміків, бо її природні змінні легко контролювати в лабораторних умовах. Виконаємо перетворення Лежандра з двома природними змінними внутрішньої енергії –  $S$ , тому що її ми змінювали на  $T$ , і  $V$ , на основі рівняння

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

В результаті отримуємо

$$G = U - TS + pV \quad (17)$$

Диференцуємо обидві частини рівняння

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = \\ &= TdS - pdV + \sum_1^n \mu_i dn_i - TdS - SdT + pdV + Vdp . \end{aligned}$$

Після спрощення виразу отримуємо

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1^n \mu_i dn_i . \quad (18)$$

Як бачимо, задані змінні стоять під знаком диференціала.

Аналогічно можна отримати ще одну функцію, яка має назву **ентальпія** і позначається літерою  $H$ . Її природні змінні –  $S$ ,  $p$ ,  $n_i$ . У цьому випадку в результаті перетворення Лежандра ми змінюємо в ряду природніх змінних внутрішньої енергії  $V$  на  $p$ .

$$H = U + pV . \quad (19)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + \sum_1^n \mu_i dn_i + pdV + Vdp .$$

Після спрощення отримуємо

$$dH = TdS + Vdp + \sum_1^n \mu_i dn_i . \quad (20)$$

До сих пір ми користувалися рівняннями, що характеризують квазістатичні процеси. Але в загальному випадку, для будь-яких процесів, справедливим є рівняння (6), т. зв. фундаментальне рівняння

$$dU = TdS - p_e dV + \sum_1^n \mu_i dn_i - TdS_i . \quad (21)$$

Тому отримані за допомогою перетворення Лежандра нові функції мають містити ще один доданок  $-TdS_i$ .

$$dF = -SdT - pdV + \sum_1^n \mu_i dn_i - TdS_i \quad (22)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1^n \mu_i dn_i - TdS_i \quad (23)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_1^n \mu_i dn_i - TdS_i . \quad (24)$$

Для простоти ми прибрати індекс при тиску, хоча добре пам'ятаємо, що в цих рівняннях використовується тільки зовнішній тиск.

Головне завдання Гіббса полягало в знаходженні функцій, які могли б стежити за переходом системи в рівноважний стан в самих різних умовах. Ми, услід за Гіббсом, вирішили це завдання. Нехай система буде закритою. Це означає, що всі  $dn_i = 0$ . При цьому в рівняннях (21) - (24) обнуляється доданок, що містить хімічний потенціал. Далі, якщо в лабораторії, де знаходиться система, підтримуються постійні температура і тиск, що зовсім нескладно, то рівняння (23) переходить в рівняння

$$dG = -TdS_i. \quad (25)$$

Оскільки виробництво ентропії  $dS_i$  в системах, де перебігають спрямовані процеси, завжди позитивно, протікання самовільних процесів буде зменшувати функцію Гіббса. В момент, коли диференціал функції Гіббса стає рівним нулю, система потрапляє в стан рівноваги. Аналогічно, за умови, коли температура і об'єм системи - сталі, працює функція Гельмгольца. У стані рівноваги такої системи маємо

$$dF = -TdS_i = 0.$$

Тепер, щоб візуалізувати перехід системи в рівноважний стан, звернемося до рисунку 2. Якщо ми зафіксуємо об'єм, ентропію і кількість молей молекул, то при русі системи до рівноважного стану падатиме внутрішня енергія. Як тільки система потрапляє на поверхню рівноваги, зниження внутрішньої енергії припиняється, тобто внутрішня енергія досягає свого мінімального значення. Якщо ми зафіксуємо температуру і тиск і дозволимо системі йти до рівноважного стану, то вже не треба дивитися на внутрішню енергію, тепер вона не буде демонструвати монотонність своєї зміни. В цьому випадку треба стежити за вільною енергією Гіббса. Вона буде монотонно знижуватися, і при досягненні рівноваги прийме мінімальне значення. Система при цьому буде на поверхні рівноваги, але вже в іншій точці.



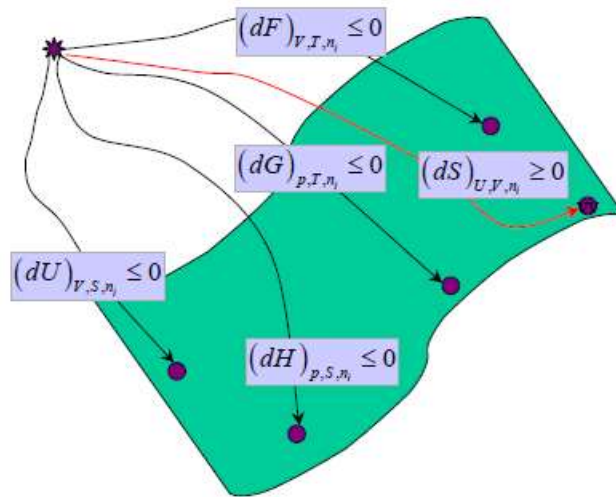


Рис.2. Рух системи до поверхні рівноваги при сталих значеннях природніх змінних характеристичних функцій.

Таким чином, в залежності від умов переходу в рівноважний стан, система буде міститись в різних точках поверхні рівноваги. Стежити за системою при цьому треба за допомогою різних характеристичних функцій.

## СПІВВІДНОШЕННЯ МАКСВЕЛЛА

Елементарні зміни характеристичних функцій є повними диференціалами. Щоб спростити завдання, прийемо, що замкнута система знаходиться в рівновазі. Тоді рівняння для диференціалів спрощуються. Наприклад, диференціал внутрішньої енергії має вигляд:

$$dU = TdS - pdV . \quad (26)$$

Відомо, що ознакою повного диференціала є рівність один одному других змішаних похідних. Першими похідними в рівнянні (26) є

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T ; \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p .$$

Тоді рівність других змішаних похідних одна одній для даного рівняння буде мати вигляд

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V . \quad (27)$$

Це одне із **співвідношень Максвелла**, яке було побудовано на базі диференціала внутрішньої енергії. Аналогічні співвідношення можна отримати, виходячи з диференціалів інших характеристичних функцій:

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V; \quad (28)$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow -\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad (29)$$

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (30)$$

Співвідношення приватних похідних (28) - (30) також називаються співвідношеннями Максвелла. Ці співвідношення широко використовуються в термодинамічних розрахунках. Наприклад, стоїть завдання визначити, як залежить ентропія системи від тиску ідеального газу в ізотермічних умовах. Скористаємося співвідношенням (29), яке показує, що необхідна залежність еквівалентна залежності обсягу від температури в ізобаричних умовах, а останню легко перетворити з використанням рівняння Менделєєва-Клапейрона:

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

$$\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2} \frac{Rdp}{p} = -R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$