

Χημικές Διεργασίες:

Χημική Ισορροπία *η σύνδεση με τη Θερμοδυναμική*

Η Θερμοδυναμική σε μία τάξη

Θεμελιώδης συνάρτηση:



γενικά, άγνωστη, εξαρτώμενη από το σύστημα.

Η Θερμοδυναμική σε μία τάξη

Θεμελιώδης συνάρτηση:

$$F(U, S, V) = 0$$

Ενεργειακή απεικόνιση:

$$U = F_U(S, V)$$

ή απλά, $U = U(S, V)$

Εντροπική απεικόνιση:

$$S = F_S(U, V)$$

ή απλά, $S = S(U, V)$

“Θερμοδυναμικά δυναμικά”: συναρτήσεις μόνο αρχικής και τελικής κατάστασης (όχι... του δρόμου)

Η μία “αντίστροφη” της άλλης:

- S τείνει να αυξηθεί
- U τείνει να ελαττωθεί

Σε Ισορροπία::

$$U = \min \text{ (ή } dU = 0 \text{)}$$
$$S = \max \text{ (και πάλι, } dS = 0 \text{)}$$

Προσθέστε ένα αξίωμα διατήρησης (βλ. πρώτος νόμος) και... τέλος!

Η Θερμοδυναμική σε μία τάξη

Θεμελιώδης συνάρτηση:

$$F(U, S, V) = 0$$

Ενεργειακή απεικόνιση:

$$U = F_U(S, V)$$

ή απλά, $U = U(S, V)$

Εντροπική απεικόνιση:

$$S = F_S(U, V)$$

ή απλά, $S = S(U, V)$

Δε βολεύουν!!!

S μη μετρήσιμη

U συσχετίζεται με Q , W δεδομένων των συνθηκών (P , T)

V μετρήσιμος αλλά συνήθως θέλουμε $V(P, T)$.

Πρόβλημα: μετασχηματισμός σε απεικόνιση με

- ▶ ίδια πληροφορία
- ▶ ίδιες ιδιότητες (ακρότατα στην ισορροπία)
- ▶ συνάρτηση μόνο αρχικής και τελικής κατάστασης
- ▶ συνάρτηση εύκολα μετρήσιμων μεγεθών

Λύση: Μετασχηματισμός Legendre

Μετασχηματισμός Legendre

Από γνωστές σχέσεις

$$dU = TdS - pdV, \quad T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V, \quad p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$$

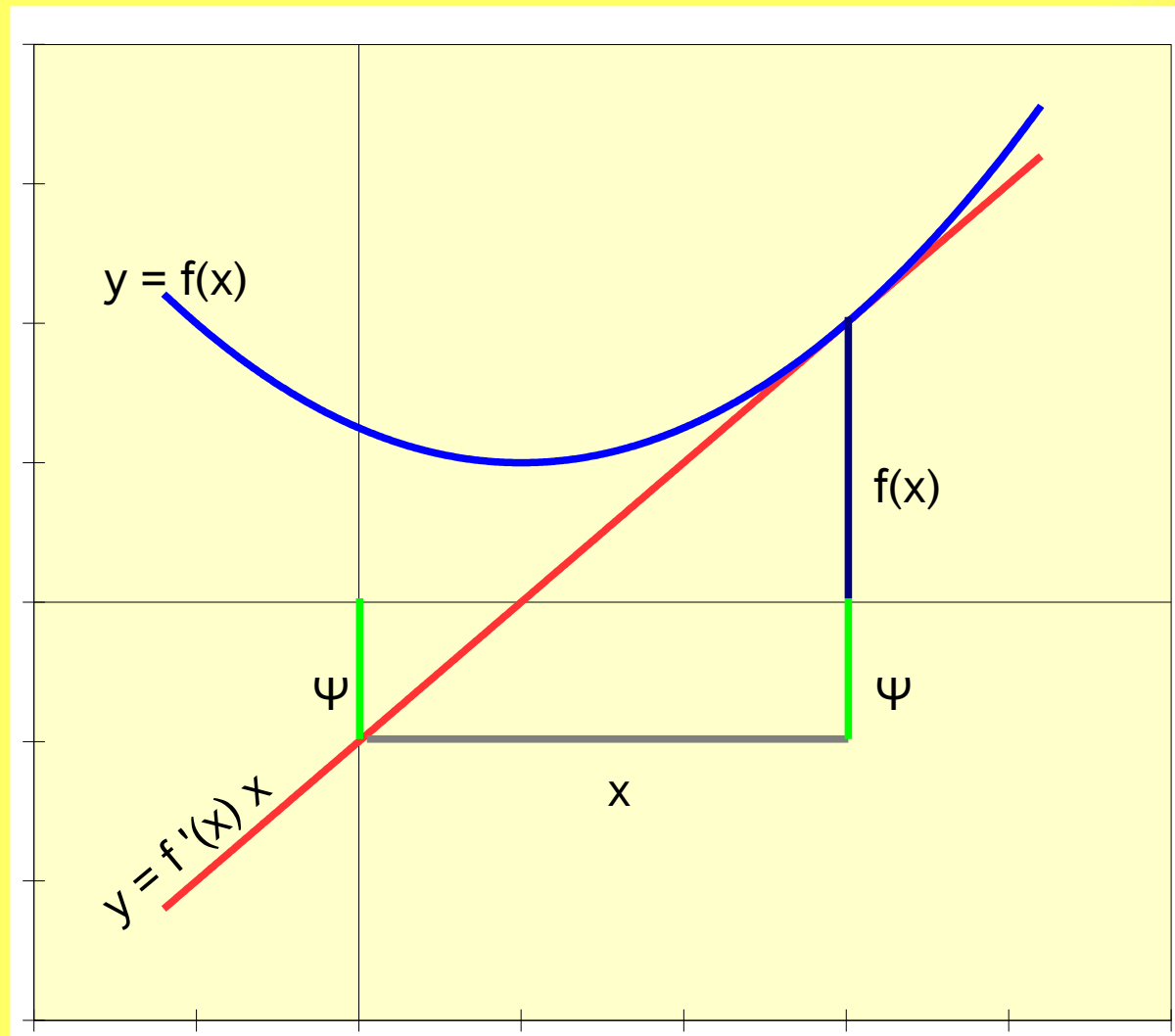
η ιδέα της παραγώγου.

Πρώτο βήμα: σε κάθε σημείο της $y = f(x) \rightarrow df/dx|_x$ (κλίση)

Αλλά, άπειρες ευθείες // στην κλίση. Λείπει κάτι...

Δεύτερο βήμα: τομή με κατακόρυφο άξονα y . Μία για κάθε $(x, f(x))$!

Μετασχηματισμός Legendre



$$\text{Αν } s = f'(x)$$

τότε

$$\Psi + f(x) = sx$$

$$\text{Αν } \phi(x) = f'(x)$$

τότε

$$x = \phi^{-1}(s)$$

Μετασχηματισμός:

$$\Psi(s) = sx - f(x)$$

ή ακριβέστερα:

$$\Psi(s) = sx(s) - f(x(s))$$

Σημείωση:

συνήθως $x, s > 0$

αλλά ο μετασχηματισμός
γενικεύεται για όλα

Μετασχηματισμός Legendre

Από γνωστές σχέσεις

$$dU = TdS - pdV, \quad T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V, \quad p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$$

η ιδέα της παραγώγου.

Πρώτο βήμα: σε κάθε σημείο της $y = f(x) \rightarrow df/dx|_x$ (κλίση)

Αλλά, άπειρες ευθείες // στην κλίση. Λείπει κάτι...

Δεύτερο βήμα: τομή με κατακόρυφο άξονα y . Μία για κάθε $(x, f(x))$!

Αυτό είναι!

$$\Psi(s) + f(x) = sx$$

Από εδώ οι μετασχηματισμοί της ενεργειακής απεικόνισης:

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = U + pV - TS$$

(μερικά πρόσημα έχουν επικρατήσει “παραδοσιακά” αντίθετα)

Ανάλογα και για εντροπική απεικόνιση (ελεύθερη εντροπία Massieu, Planck κλπ) αλλά όχι συχνά χρησιμοποιούμενα.

Μετασχηματισμός Legendre

Ιδιότητες:

Αμοιβαίος μετασχηματισμός: αν $\Psi = L(f) \Rightarrow f = L(\Psi)$

Στο ελάχιστο $x_{\min}$ της f , είναι $m = df/dx = 0$, άρα $\Psi(0) = -f(x_{\min})$ που είναι και αυτό ελάχιστο.

Συμπεράσματα:

Άρα, U , H , F , G ουσιαστικά το ίδιο = “ενέργειες”

Για ισορροπία: τείνουν στο ελάχιστο.

Όλα: S , U , H , F , G = “θερμοδυναμικά δυναμικά”

Εξαρτώνται από αρχική και τελική κατάσταση (εκφρασμένων βάσει αντίστοιχων μεταβλητών).

Άσχετο αλλά καλό:

όλες οι εξισώσεις Maxwell = εξίσωση μικτών παραγώγων δεύτερης τάξης ενός θ.δ. + διάφοροι ορισμοί βάσει πρώτων παραγώγων

Χημική Θερμοδυναμική

Τώρα, προσθέτουμε συστατικά:

$$F(U, S, V, N_1, N_2, \dots, N_c) = 0$$

Διαφορικό της εντροπίας:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} + \sum_i dn_i \frac{\partial S}{\partial n_i}$$

Ορισμός χημικού δυναμικού:

$$\mu_i = -T \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{U, V, n_{j \neq i}}$$

άρα:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

και μπορούμε να γράψουμε:

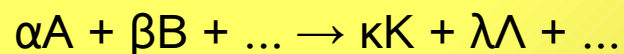
$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{j \neq i}}$$

Παρόμοια και με H , F , G !!!

Φυσική σημασία: έργο για προσθήκη ή αφαίρεση μορίων ή moles

Χημική Θερμοδυναμική

Χημικές αντιδράσεις:



Παρόμοια: ελαχιστοποίηση ενεργειακών θ.δ., μεγιστοποίηση εντροπικών.

Στο διαφορικό κάθε θ.δ. προστίθεται

$$\sum_i \mu_i dn_i$$

(επί $-1/T$ για εντροπία)

Ισορροπία:

$$d\Phi = 0$$

όπου Φ οποιοδήποτε θ.δ.

Για απειροστή μεταβολή σύστασης (υπό σταθερές συνθήκες) =>

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$