**Лекція № 7. "Принципи екстремумів і термодинамічної рівноваги"**

**75.** Теорія термодинамічної рівноваги була розвинена Гібсом на подобі теорії рівноваги механічних систем. Як відомо, в механічній системі рівноважному положенню відповідає екстремальне положення потенціальної енергії системи-мінімум, або еквівалентно-для виводу системи із положення рівноваги необхідно виконати над нею роботу. Розумно припустити, що роль потенціальної енергії в термодинаміці можуть виконувати термодинамічні потенціали *U, F, Н, G*, що володіють, як ми встановили усіма властивостями потенціальної енергії. Щоб показати це будемо спиратись на другий закон термодинаміки, згідно з яким, кожна ізольована система еволюціонує до стану, відповідаючи максимуму ентропії. І насправді, внаслідок наявності незворотних процесів в ізольованій системі (*U*= соnst, *V* = соnst) виконується співвідношення:

*dS ≥ 0* (1)

Поки нарешті не буде досягнуто стану,при котрому подальша зміна *S* неможлива. З цього випливає що у цьому стані *S* = *S*max.

**76.** Зауважимо, що (75.1) випливає з *ТdS* рівнянь термодинаміки

(2)

Якщо припустити, що *U* и *V* соnst. Аналогічно з (1) випливає, що у випадку постійних *V* и *S* умовою рівноваги термодинамічної системи буде мінімум внутрішньої енергії системи. *U*min => *δU* = 0 *(V,S =* соnst)

На справді, з (1) випливає, що при *V* і *S* незмінних, неврівноважені процеси протікають так, що *dU*<0, до тих пір поки не буде досягнуто мінімуму. Зауважимо, що умова максимуму ентропії і мінімуму внутрішньої енергії було виведено з умови існування незворотних процесів, для котрих справджується (75.1). З точки зору математики ці умови слід записати таким чином:

*δS =* 0, δ2 S < 0 (3)

що гарантує опуклість функції S=S(U,V) в точці S=Smax Аналогічно для U=U(S,V):

*δU =* 0, δ2 U < 0 (4)

що гарантує увігнутість функції *U*(*S,V*) в точці *U*=*U*min і тим самим стан *U*min є стійким. Зміст запису *δS* і *δU* маємо розуміти так, що мова йде про віртуальні зміни при збереженні умов (*dU*=*dV*=0) або (d*V*=*dS*=0), тобто змінах зовнішніх і внутрішніх параметрів сумісних з накладеними умовами. Наприклад-збільшення *δТ* в одній частині і зменшення в іншій на *δТ.*

**77.** Звернемося тепер до систем що знаходяться у термостаті (Т=соnst) при постійному об'ємі. Характеристичною функцією для такої системи буде F=F(Т,V). її диференціал буде:

*dF=dU-TdS* (1)

Слідуючи логіці наведених міркувань неврівноважені процеси можуть лише зменшувати Р. Дійсно, в найзагальнішому випадку

*dF ≤ dU-TdS, dF ≤ -SdT-pdV* (2)

Звідси, рівноважне значення системи з Т и У=сопз1: відповідає мінімуму вільної енергії Гельмгольца

*δ F= 0 δ2 F > 0* (3)

В зв'язку з тим що спад Р дорівнює роботі здійснюваною системою в квазістатичному процесі, то з (2) випливає теорема про максимальну роботу: У процесах, температура початкового і кінцевого стану яких однакова, максимальну роботу, котру може виконати система над середовищем, можна отримати лише в оборотних процесах для яких

*Аmax = ΔF12* (4)

Ця властивість дала привід Гельмгольцу називати Р вільною енергією. Різниця її значень для двох станів 1 та 2 з однаковою температурою То, виражає ту частину зміни внутрішньої енергії, котра при ізотермічному оборотному процесі може піти на виконання роботи. Залишкова частина U-F=TS має назву "зв'язкова енергія". Найбільш змістовна частина теореми про максимальну роботу полягає у вимозі оборотності процесу. І насправді, розмірковуючи подібним чином отримуємо, що для адіабатно ізольованих систем *Аmax = ΔU*,

що, утім, являє собою наслідок першого закону термодинаміки, але тільки для оборотних процесів. Узагальнюючи теорему,робимо висновок(укладаємо(заключаємо)), що максимальна робота може бути отримана в оборотних процесах і для розширених систем, для котрих

*a) Аmax = ΔG, при T = сonst*

*b) Аmax = ΔH, при S =const* (5)

**78.** Умова (77.5а) може бути переписано, як

(1)

оскільки робота розширеної системи рівна (дорівнює) *.* При постійному тиску з (1) випливає

*ΔG* < 0 (2)

для неврівноважених процесів (або навіть рівноважних, але що відбуваються при Т і р = =соnst). Звідси, умова рівноваги системи що знаходиться у термостаті при постійному тиску буде:

*δG =* 0, δ*2G >* 0 (3)

Розмірковуючи подібним чином для адіабатно ізольованої системи, що знаходиться при р=соnst знайдемо умову рівноваги:

*δН =* 0, δ*2Н >* 0 (4)

Умова постійності ентропії системи, здається важкою для виконання. Проте такі системи існують. Розглянемо хімічну реакцію.

*H2 + Cl2 = 2НСl*

Така кількість молів не змінюється. Ентропія газу дорівнює , де *СV* і *S0*для двоатомних газів, що входять у реакцію однакові, а отже S=const під час реакції. Якщо реакція проводиться у замкненому об'ємі при V=соnst, то в силу ідеальності газу, тиск буде залишатися постійним, якщо підтримувати постійну температуру. Оскільки реакція екзотермічна, то ми маємо відводити тепло що виділяється. Звернемо увагу, що у даному випадку λv= *λр.*

**79.** Роздивимося тепер системи що піддаються дії інших (немеханічних у тому числі) сил. Тоді узагальнення рівнянь (76.4), (77,3), (78,3), (78,4) маємо записати так:

(1)

(2)

(3)

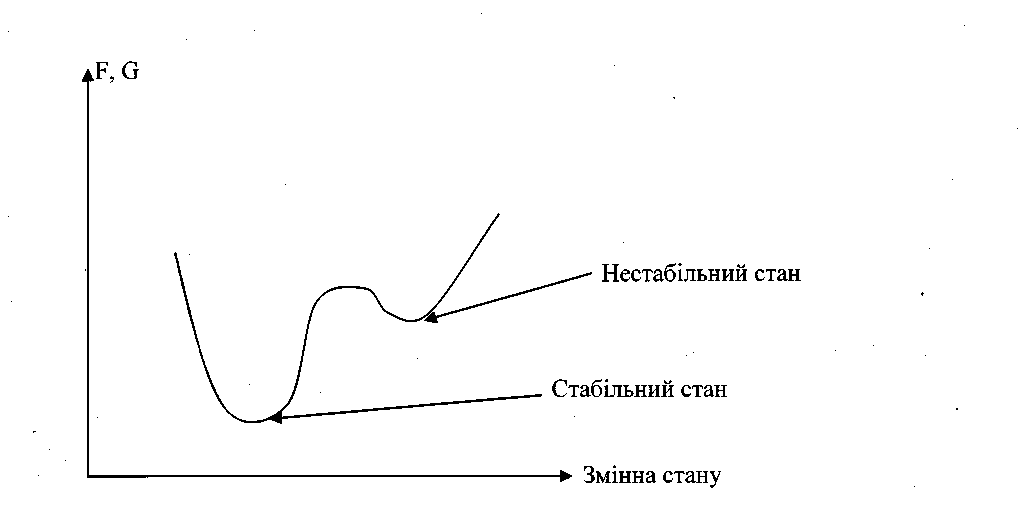
(4)

Де  *-* елементарна робота, здійснювана (виконувана) немеханічними силами. Зокрема,

якщо система являє собою фізично, або хімічно неоднорідною, то умова термодинамічної рівноваги могла вивести з (при Т=const, V=const, V=соnst, μ=соnst):

(5)

Де *Ω = U – ST -Σi Ni μi* (*δΩ=0, δ2Ω.>0*) -великий потенціал. На заключення відзначимо, що стани котрі відповідають глобальному екстремуму називають стабільними, а ті що відповідають локальним екстремумам потенціалів метастабільними. У цих станах система може знаходитися так само необмежено довго, як і в стабільних станах.



• *\*Без врахування ентропії змішування для кожного початкового газу.*

**80.** Як приклад визначення конкретних умов термодинамічної рівноваги розглянемо двохфазову однокомпонентну систему (наприклад вода і пар). Ентропія усієї системи буде:

S = S' + S'' (1)

де S' і S" - ентропії першої та другої фаз відповідно. Загальна умова рівноваги передбачає, що

*δS = δS '+δS '' = 0* (2)

Використовуючи *ТdS* рівняння для першої та другої фаз отримаємо з (2)

(3)

Для кожної з екстенсивних величин що входять в (3), у силу того, що система ізольована справджується:

*U = U ' + U ''*

*V = V ' + V ''*

*N = N ' + N ''* (4)

Диференціюючи (4) знаходимо, що:

*δU ' = -δU ''*

*δV ' = -δV ''* (5)

*δN ' = -δN ''*

Підставляючи (5) в (3) знаходимо

(6)

Якщо обмін речовиною між фазами є неможливим, тобто *δN* = 0, то з (6) випливає умова термодинамічної рівноваги між двома системами *Т* '= *Т* '' і  *р* '  *= р* ''*.* У загальному випадку, тобто якщо усі три варіанти незалежні, то умова рівноваги записується як:

*Т* '= *Т* '',  *р* '  *= р* '',  *μ* '= *μ* '' (7)

Проте звернемо увагу на те, що оскільки, *μ(T, р)* то умову (7) можна записати у вигляді однієї рівності хімічних потенціалів двох фаз:

*μ'(Т, р) = μ* ''*(Т, р)* (8)

Сама по собі залежність *μ* від Т і *р* очікувана в силу (66.4) - рівняння Гібса-Дюгема. Відзначимо, що з умов фазової рівноваги випливає, що *Т = f (р)* при фазовій рівновазі.

**81.** Умову (80.8) можливо отримати безпосередньо з умови термодинамічної рівноваги системи при фіксованих Т і р (78.3). Насправді, для системи, яка полягає з двох фаз, що знаходиться при фіксованих Т і р, вільна енергія Гібса:

*G = μ' N' + μ'' N''*(1)

Звідси, через те, що *δN ' = -δN '',* а *δN* = 0 отримуємо:

*δG =( μ' - μ'')δN' =0* (2)

Узагальнюючи (2) для багатокомпонентних, багатофазових системи отримуємо умову рівноваги у загальному випадку:

(3)

Якщо в якості такої системи взяти систему хімічно взаємодіючих газів*,* то (3) можна переписати так:

(4)

де *𝒜 –* хімічний засіб, а ξ – ступінь теплоти реакції і νi − стехіометричні коефіцієнти реакції. Оскільки dξ – довільне, то умова термодинамічної рівноваги хімічної системи:

(5)

Такий запис являє собою загальне формулювання закону діючих мас котрій має найрізноманітніші прояви у фізиці ті хімії. Точне представлення закон діючих мас отримує у кожному випадку своє. Розглянемо хімічно взаємодіючі ідеальні гази. За своїм власним визначенням хімічний потенціал *μi і*-того газу рівний енергії Гібса віднесеної до однієї частини:

*μi = 𝒽i – TSi = gi (T, p)*  (6)

де *𝒽i* – ентальпія віднесена до однієї молекули газу:

*𝒽i = CpT+ 𝒽0i*(7)

а *Si* – ентропія віднесена до однієї молекули так, що повна ентропія газу рівна:

(8)

де – ентропія зміщення, а *N* – повна кількість частинок.

Тоді умова рівноваги, записується так:

Звідки оскільки *N =∑ Ni* та *N*1:*N*2:*N*3…= *ν*1:*ν*2:*ν*3…

(9)

Або

(10)

Потенціюючи (10) знайдемо, що :

(11)

Де *К(р,Т) -* кінцеве значення діючих мас рівно:

(12)

В загальному випадку вони залежать від температури і тиску. її величина визначає характер потенціалу хімічної реакції. Насправді, відношення *N/Ni* є молярний потенціал *хi* Тоді (11)можна записати як:

(13)

Чим більші константи реакції, тим більш зміщена рівновага у сторону кінцевих продуктів. Так, для реакції

2Н2+O2⟷2Н20 Рівняння (13) записується так:

(14)

**82.** Закон діючих мас є проявом іще одного фундаментального закону - принципу детальної рівноваги: в стані рівноваги, будь яке експериментальне перетворення зрівнюється в точності протилежним, зворотнім перетворенням. Наприклад, звідси випливає, що (81.14) виконується незалежно від того в скільки стадій проходить реакція. Насправді, легко собі уявити, що реакція в гримучому газі іде через проміжні дисоціації:

2Н2⟷2Н+2Н а)

O2⟷O+O б) (1)

4Н+2O⟷2Н20 в)

Для кожної із проміжної реакції виконуються:

(2)

Перемноживши ліві та праві частини. Отримаємо (81.14), де

(3)

Принцип подільної рівноваги виконується для обміну енергії і речовиною між двома будь якими елементарними об'ємами системи, що знаходяться у рівновазі. Видалення одного з них не змінить ситуації в цілому, що є справедливим для більшості термодинамічних систем.

**83.** Звернемось тепер до другої частини умови термодинамічної рівноваги, а саме до додатних значень варіації другого порядку для будь-якого із термодинамічних потенціалів. Наприклад для *G*: δ*2G >* 0. Звернемо увагу, що ця умова є достатньою з точки зору математики, але не завжди реальна термодинамічна система виявляється саме в точці мінімуму термодинамічного потенціалу. Випишемо в явному вигляді вираз для варіації *G*:

(1)

Де Т і Р фіксовані. В стані рівноваги для *=Т*, a і, як наслідок, варіація першого порядку перетворюється в нуль. Варіація другого порядку є додатньо визначена форма по змінним *δS* і *δV* з коефіцієнтами записаними у вигляді матриці

(2)

Щоб квадратична форма була додатною, необхідно і достатньо, щоб додатними були головні мінори матриці її коефіцієнтів. Звідси отримуємо низку умов:

(3)

(4)

(5)

Із (3) слідує позитивність *СV,* що само по собі обумовлено визначенням знаку температури − при незмінних зовнішніх параметрах (зокрема *V*)внутрішня енергія збільшується із збільшенням температури. Умова (4) означає, що в стійкому стані рівноваги коефіцієнт адіабатичного стискання від’ємний − адіабатичне стискання спричиняє зростання тиску і навпаки. Умова (5) є нічим іншим, як запис якобіанy

(6)

Звідки, із урахуванням (3) слідує, що від'ємним повинен бути і коефіцієнт ізотермічного стискання. Наочний зміст (4) і (6) очевидний − будь який матеріал у стані стійкої рівноваги повинен "пружинити". Оскільки адіабатичний і ізотермічний модулі пружності пов'язані через постійну адіабати (див. 21.3), то для будь якої речовини *Cp >* 0. Отримані умови називаються умовами термодинамічної і механічної стійкості.

**84.** Для деяких систем за певних умов може виявитись, що одна із вищенаведених умов не виконується. Наприклад *(∂p/∂V)T  =* 0 . Це є еквівалентним тому, що якобіан (83.6), так як і детермінант матриці стійкості (83.2) перетворюється в нуль. Однак і в цьому випадку стійкість рівноваги повинна відповідати мінімуму одного із термодинамічних потенціалів. Будь-які зміни в системі можуть тільки збільшити значення потенціалу, тобто *δG >* 0 при фіксованих *Т*, *р*. В цьому випадку необхідно розглянути варіації третього порядку:

(1)

По суті (1) еквівалентно розгляду третьої варіації *δ3U.* Оскільки ми розглядали механічну стійкість, то додатне значення (1) означає додатне значення *(∂3U/∂V3)T* або *(∂2p/∂V2)T* > 0.

**85.** Анрі Луі Ле Шательє, намагаючись узагальнити закон індукції Ленца на термодинамічні системи, в 1884р запропонував, а Браун згодом обґрунтував принцип, що згодом отримав назву принцип Ле Шательє - Брауна: "Зовнішня дія, що виводить систему із стану рівноваги, викликає у ній процеси, що послаблюють цю дію". Принцип дозволяє встановити напрям, в якому під дією зовнішньої впливу буде іти термодинамічний процес, що відбувається в системі. Кількісний наслідок цього принципу доведемо для найпростішої моноваріантної системи, для зручності однокомпонентної. Нехай *А* і *В* узагальнені сили, а *α* і *β* спряжені до них координати, що використовуються для опису цієї системи. Тоді диференціал характеристичної функції *Y(α,β) може бути по*дано у Пфафовій формі

(1)

Тоді, відношення Максвела:

(2)

Крім того, оскільки *d(Y-Aα-Bβ) = - αdA-βdB* , то: (3)

(4)

Знайдемо *(∂α/∂A)β* як функцію *(∂α/∂A)β* , *(∂α/∂B)β* , *(∂β/∂B)A*

(5)

Розпишемо якобіан, що стоїть в (5)

(6)

Де використано (4). Підставимо (6) в (5) і зрештою отримаємо, що

(7)

Рівняння (7), разом з умовами термодинамічної і механічної стійкості виражає кількісна сторона принципу Ле Шательє-Брауна. Для конкретності нехай *А*⟶*р, α⟶V, B⟶S, β⟶T*. Видно тоді, що *Y* відповідає вільній енергії Гельмгольца

(8)

Тоді *(∂β/∂B)A⟶(∂S/∂T)p = Cp /T >* 0 Звідки із (7)випливає, що:

(9)

Фізичне інтерпритація отриманого співвідношення така: якщо у системі з постійними *V* і *Т* намагатися тиском змінити *V*, то це викликає зміни температури і ентропії, а мірою дії буде *∂V/∂p.* Але при раптовій зміні (прикладанні) тиску *Р*, процес спочатку може розглядатись як при постійній ентропії *S*, що характеризується похідною *(∂V/∂p)S*. Щоб гарантувати повернення системи в стійкий стан необхідно, щоб виконувалась нерівність (9). Із цієї ж нерівності випливає, що в стійкому стані постійна адіабати *Cp / CV* > 1. Ще одним наслідком принципу Ле Шательє-Брауна буде те, що при адіабатичному стисканні тіла виникає така зміна температури, що сприяє відновленню початкового об'єму. Звідси випливає, що вода при *t*< 4оС від адіабатичного стиснення охолоджується − результат, що вже було отримано раніше (див 55.1).

**86.** Для систем, що зазанають хімічні перетворенння, принцип Ле Шательє-Брауна не зводиться до (85.9), проте, зрозуміло, також має місце. Розглянемо ще раз закон діючих мас застосовуючи його до хімічно взаємодіючих ідеальних газів. Константи реакції розписуються як:

(1)

Де *gi = Ui + piV - TSi ,* а *рі* − парціальний тиск,

І внутрішня енергія *Ui = (CViT + gi) Vi* (2)

Врахуємо також, що *piV = ϑRT* (3)

Парціальна ентропія віднесена до оодного молю *Si = (Сϑi lпТ + Rlпрi +S0i)* (4)

Тоді

*)* (5)

Де *χi(T)* – хімічна константа *i*-ого газу, що залежить тільки від температури. Звідси:

(6)

Можна виділити три випадки:

1) ∑*νi* > 0, тоді збільшення тиску призводить до зменшення хімічної константи реакції і, як наслідок, зміщує реакцію в сторону початкових реагентів.

2) ∑*νi* < 0. Ситуація протилежна − збільшення тиску приводить до інтенсифікації реакції.

3) ∑*νi* = 0. Зміна тиску ніяк не впливає на хід хімічної реакції. Така залежність від тиску − типовий приклад прояву принципу Ле Шательє-Брауна. Дійсно, якщо реакція іде з зменшенням числа молів, як наприклад, в гримучому газі

*2H2+О2 ⟷2Н20* (7)

то продукти реакції мають менший молярний об'єм і збільшення тиску інтенсифікує реакцію, як процес, що сприяє зменшенню об'єму системи.

**87.** Температурна залежність константи реакції також чудова ілюстрація принципу Ле Шательє-Брауна. Для того, щоб в цьому впевнитись, продиференціюємо (87.1) по температурі. При цьому зручно продиференціювати *ln K*:

(1)

З урахуванням співідношення Гібса-Гельмгольца, питома ентропія становить:

(2)

Тоді із (1) отримуємо:

(3)

де *Hi* – ентальпія *i*-ого газу. Але сума

(4)

це теплота реакції, котра йде при постійному тиску. Рівняння

(5)

отримало назву *рівняння Ван-Гофта*. Звідси для ендотермічної реакції (Q > 0) підвищення температури збільшує вихід кінцевих продуктів реакції і навпаки, при Q *<* 0 вихід кінцевих продуктів зменшується. Рівняння (5) легко інтегрується. Оскільки *Q* слабо залежить від температури, то інтегруючи (5) виявляємо експоненціальну залежність константи реакції від температури:

(6)

Відзначимо, що принцип Ле Шательє-Брауна не може бути застосований до систем далеких від рівноваги − наприклад вибухів.