

Лекция 14.

Основное неравенство и основное уравнение термодинамики. Понятие о термодинамических потенциалах. Эффект Джоуля-Томпсона. Принцип Ле-Шателье-Брауна. Введение в термодинамику необратимых процессов.

Основное неравенство и основное уравнение термодинамики

Для энтропии выполняется соотношение $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$. Используя первое начало термодинамики, получаем *основное неравенство термодинамики*

$$TdS \geq dU + pdV.$$

Знак равенства соответствует равновесным процессам. Основное уравнение равновесных (обратимых) процессов

$$TdS = dU + pdV.$$

Метод термодинамических потенциалов.

Применение законов термодинамики дает возможность описывать многие свойства макросистем. Для такого описания исторически сложились два пути: метод циклов и метод термодинамических функций. Первый основан на анализе обратимых циклов, а второй – на применении термодинамических функций (потенциалов), введенных Гиббсом.

Исходным для вывода всех термодинамических потенциалов является основное равенство термодинамики

$$TdS = dU + pdV,$$

связывающим между собой пять величин (T, S, U, p, V), которые могут быть параметрами состояния или рассматриваться как функции состояния.

Для определения состояния простейшей термодинамической системы достаточно задать значения двух независимых параметров. Поэтому для нахождения значений остальных трех параметров необходимо определить ещё три уравнения, одним из которых является основное уравнение термодинамики, а остальные два могут быть, например, уравнением состояния и дополнительным уравнением, вытекающим из свойств конкретного состояния системы.

$$TdS = dU + pdV; \quad p = p(V, T); \quad U = U(V, T).$$

В общем случае к термодинамическим потенциалам может относиться любая функция состояния (например, внутренняя энергия или энтропия), если она определена как независимая функция параметров состояния. Поэтому число термодинамических функций очень велико. Обычно рассматривают те, которые обладают следующим свойством: частные производные функции по соответствующим параметрам равны тому или иному параметру состояния системы.

Термодинамические потенциалы (термодинамические функции) – это определённые функции объёма, давления, температуры, энтропии, числа частиц системы и других макроскопических параметров, характеризующих состояние системы, обладающие следующим свойством: если известен термодинамический потенциал, то путём его дифференцирования по отмеченным выше параметрам можно получить все другие параметры, определяющие состояние системы.

Примеры термодинамических потенциалов.

1) Выберем в качестве независимых параметров объём V и энтропию S . Тогда из основного уравнения вытекает $dU = TdS - pdV$. Откуда находим $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V=const}$, $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S=const}$

Следовательно, *внутренняя энергия* $U = U(V, S)$ - потенциал.

Смысл внутренней энергии как потенциала: при $V=const$ получаем $dU = TdS = \delta Q_{V=const}$, т.е. изменение внутренней энергии равно количеству теплоты, подведенной к системе при изохорном процессе.

Если процесс необратимый, то $TdS > dU + pdV$ или $TdS - pdV > dU$.

2) Выберем в качестве независимых параметров давление p и энтропию S .

С учетом равенства $d(pV) = pdV + Vdp$ и основного уравнения $TdS = dU + pdV$, получаем, что из $TdS + Vdp = dU + pdV + Vdp$ следует $TdS + Vdp = d(U + pV)$.

Введем обозначение $H = U + pV$. Тогда $dH = TdS + Vdp$ и $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p=const}$, $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S=const}$. Зна-

чит, функция $H = U + pV$ является термодинамическим потенциалом и носит название: *энтальпия*.

Смысл энтальпии как термодинамического потенциала: при $p=const$ получаем, что $dH = TdS = \delta Q_{p=const}$, т.е. изменение энтальпии равно подведенному количеству теплоты при изобарном процессе.

Если процесс необратимый, то $TdS > dU + pdV$ или $TdS + Vdp > dU + pdV + Vdp$, $dH < TdS + Vdp$.

3) Выберем в качестве независимых параметров объём V и температуру T .

Перепишем основное уравнение $TdS = dU + pdV$ в виде $-pdV = dU - TdS$ и с учётом равенства $d(TS) = TdS + SdT$ получаем $-pdV - SdT = dU - TdS - SdT$ или $-pdV - SdT = d(U - TS)$

Вводим обозначение $\Psi = U - TS$, тогда $d\Psi = -pdV - SdT$, $p = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{T=const}$, $S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V=const}$.

Таким образом, $\Psi = U - TS$ - термодинамический потенциал, который называется *свободной энергией* или *термодинамическим потенциалом Гельмгольца*.

Смысл свободной энергии как термодинамического потенциала: при $T=const$ получаем $d\Psi = -pdV = -\delta A_{T=const}$, т.е. уменьшение свободной энергии равно работе совершенной системой в изотермическом процессе.

Если процесс необратимый, то $TdS > dU + pdV$ или $-pdV - SdT > dU - TdS - SdT$, т.е. $d\Psi < -pdV - SdT$.

При необратимом изотермическом и изохорном процессе $d\Psi < 0$ - свободная энергия уменьшается до тех пор, пока система не придет в термодинамическое равновесие - в этом случае свободная энергия принимает минимальное значение.

4) Выберем в качестве независимых параметров давление p и температуру T .

Рассмотрим функцию $G = H + \Psi - U = U + pV + U - TS - U = U + pV - TS$.

$$dG = dH + d\Psi - dU = TdS + Vdp - pdV - SdT - TdS + pdV \\ dG = Vdp - SdT$$

Так как $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T=const}$ и $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p=const}$, то $G = U + pV - TS$ - потенциал, который носит на-

звание *энергия Гиббса (термодинамический потенциал Гиббса)*.

Если процесс необратимый, то, $d\Psi < -pdV - SdT$ и $dH < TdS + Vdp$, поэтому

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT < TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

Т.е. $dG < Vdp - SdT$.

Для изобарного изотермического необратимого процесса энергия Гиббса убывает и при достижении равновесия принимает минимальное значение. Между термодинамическими потенциа-

лами можно установить соотношения. Из $\Psi = U - TS$, $S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V=const}$ получаем

$$\text{уравнение Гиббса-Гельмгольца } U = \Psi - T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V=const}.$$

Зависимость энтальпии от потенциала Гиббса $H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p=const}$.

Внутренняя энергия система с переменным числом частиц изменяется не только за счет сообщения теплоты и совершения работы системой, но и за счет изменения числа частиц в системе, поэтому

$$dU = \delta Q - \delta A + \sum_k \mu_k dN_k$$

здесь k – сорт частиц, dN_k – изменение числа частиц k -го сорта. При этом изменение массы системы $dm = \sum_k m_{0k} dN_k$, где m_{0k} – масса частиц k -го сорта.

Для равновесных процессов $dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k$.

Величина $\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V=const, S=const}$ называется *химическим потенциалом* частиц k -го сорта.

По смыслу – это энергия, приходящаяся на одну частицу.

Найдем связь химического потенциала с другими термодинамическими потенциалами.

1) Энтальпия $H = U + pV$,

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dN_k.$$

Откуда $\mu_k = \left(\frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{p=const, S=const}$.

2) Свободная энергия (Гельмгольца) $\Psi = U - TS$,

$$d\Psi = dU - TdS - SdT = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k - TdS - SdT = -pdV - SdT + \sum_k \mu_k dN_k$$

Откуда $\mu_k = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N_k} \right)_{V=const, T=const}$.

3) Энергия Гиббса $G = U + pV - TS$

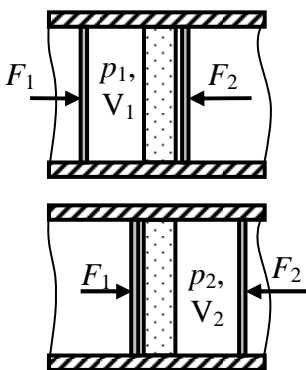
$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT + \sum_k \mu_k dN_k$$

Откуда $\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{p=const, T=const}$.

Итак $\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V=const, S=const} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{p=const, S=const} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N_k} \right)_{V=const, T=const} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{p=const, T=const}$.

Эффект Джоуля-Гомсона

Изменение температуры газа при необратимом адиабатном расширении происходит из-за отклонения реальных газов от идеальности и называется *эффектом Джоуля-Гомсона*



Рассмотрим теплоизолированную систему, состоящую из двух поршней, заключенных в трубу, между которыми находится газ. Пусть поршни медленно движутся в одном направлении с постоянными скоростями внутри трубы. При этом будет газ просачиваться через пористую перегородку. Силы, действующие на поршни – постоянные. Пусть движение газа через пористую перегородку будет настолько медленным, что потерями на трение можно будет пренебречь. Но при этом процесс просачивания газа является необратимым. Так как процесс адиабатный, то $\Delta U = -A_{\text{ГАЗА}} = A_{\text{ВНЕШ}}$. Работа внешних сил

$$A_{\text{ВНЕШ}} = F_1 x_1 - F_2 x_2$$

где x_1 и x_2 – перемещение каждого из поршней. Если S_1 и S_2 – площади сечения трубы слева и справа, то

$$A_{\text{ВНЕШ}} = p_1 S_1 x_1 - p_2 S_2 x_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

где V_1 и V_2 – объёмы, а p_1 и p_2 – давления газа до и после просачивания.
В итоге,

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

откуда

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

или

$$H_1 = H_2,$$

т.е. процесс протекает с *сохранением энтальпии*.

При просачивании газа наряду с падением давления газа происходит изменение температуры. При небольшом перепаде давления $\frac{|\Delta p|}{p_1} \ll 1$ это явление называется *дифференциальным эффектом Джоуля-Томсона*, а при большом перепаде – *интегральным эффектом*.

При дифференциальном эффекте коэффициент Джоуля-Томсона определяется как

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p}. \text{ Т.к. при этом } \Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T=\text{const}} \Delta p = 0, \text{ то } \mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T=\text{const}}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p=\text{const}}}.$$

Но с другой стороны $dH = TdS + Vdp$, поэтому $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T=\text{const}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T=\text{const}} + V$

Так как при $p=\text{const}$, то $dH = TdS = \delta Q_{p=\text{const}}$, т.е. изменение энтальпии равно подведенному количеству теплоты при изобарном процессе, то $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} = C_p$. Следовательно,

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T=\text{const}} + V}{C_p}.$$

Так как $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T=\text{const}}$ и $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p=\text{const}}$, то $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T=\text{const}} = - \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p=\text{const}}$.

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = - \frac{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} + V}{C_p} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} - V}{C_p}.$$

Для идеального газа $pV = \nu RT$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} = \frac{\nu R}{p} = \frac{V}{T}$, $\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{V - V}{C_p} = 0$, т.е. при необратимом процессе расширения идеального газа температура *не меняется*.

Для газа Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a \cdot \nu^2}{V^2}\right)(V - b \cdot \nu) = \nu RT.$$

Раскрываем это уравнение $p + \frac{a \cdot \nu^2}{V^2} = \frac{\nu RT}{V - b \cdot \nu}$, $pV - pb \cdot \nu + \frac{a \cdot \nu^2}{V} - \frac{ab \cdot \nu^3}{V^2} = \nu RT$.

Находим производную по T при $p=\text{const}$:

$$p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} - \frac{a \cdot \nu^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} + 2 \frac{ab \cdot \nu^3}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} = \nu R,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} = \frac{vR}{p - \frac{a \cdot v^2}{V^2} + 2 \frac{ab \cdot v^3}{V^3}} = \frac{vR}{p + \frac{a \cdot v^2}{V^2} - 2 \frac{a \cdot v^2}{V^2} + 2 \frac{ab \cdot v^3}{V^3}} = \frac{vR}{p + \frac{a \cdot v^2}{V^2} - 2 \frac{a \cdot v^2}{V^3} (V - bv)}$$

Учтем, что $p + \frac{a \cdot v^2}{V^2} = \frac{vRT}{V - b \cdot v}$,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} = \frac{R(V - bv)}{RT - 2 \frac{a \cdot v}{V^3} (V - bv)^2} = \frac{R(V - bv)}{RT \left(1 - 2 \frac{a \cdot v}{RTV^3} (V^2 - 2bvV + b^2v^2)\right)}$$

Если объём газа не очень мал (газ не плотный), то $b \ll V$ и можно пренебречь малыми величинами

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} \approx \frac{V - bv}{T \left(1 - 2 \frac{a \cdot v}{RTV}\right)} \approx \frac{V - bv}{T} \left(1 + 2 \frac{a \cdot v}{RTV} + \dots\right) \approx \frac{1}{T} \left(V - bv + 2 \frac{a \cdot v}{RT}\right)$$

Тогда

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} \approx \frac{2 \frac{a \cdot v}{RT} - bv}{C_p}$$

Отсюда следует, что изменение температуры вызвано отличием газа от идеального.

Из этого выражения следует, что существует некоторая температура $T_{\text{инв}} = 2 \frac{a}{Rb}$ при которой $\mu=0$. Она называется температурой *инверсии*. Если $T > T_{\text{инв}}$, то $\frac{\Delta T}{\Delta p} < 0$, т.е. $\Delta T > 0$ при $\Delta p < 0$ - газ нагревается, а если $T < T_{\text{инв}}$, то $\frac{\Delta T}{\Delta p} > 0$, т.е. $\Delta T < 0$ при $\Delta p < 0$ - газ охлаждается. Нагревание газа называется *отрицательным* эффектом Джоуля-Томсона, а охлаждение - *положительным*.

Газ	a	b	$T_{\text{инв}}$, К	$T_{\text{кр}}$, К
He	0,00346	0,0000237	35,11	5,20
Ne	0,02135	0,00001709	300,67	44,54
H ₂	0,02476	0,00002661	223,94	33,18
Ar	0,1363	0,00003219	1019,07	150,97
N ₂	0,1408	0,00003913	866,01	128,30
O ₂	0,1378	0,00003183	1041,94	154,36
H ₂ O	0,5536	0,00003049	4369,86	647,39

Отметим, что температура инверсии больше критической температуры газа Ван-дер-Ваальса. *Замечание.* Расчет без введения предположений о величине объёма приводит к выводу о наличии *двух* температур инверсии.

Принцип Ле Шателье-Брауна.

Из закона возрастания энтропии следует, что энтропия адиабатически замкнутой системы возрастает до тех пор, пока в ней не затихнут все необратимые процессы.

Поэтому *условие устойчивости состояния термодинамической системы можно сформулировать следующим образом*: если энтропия адиабатически изолированной системы достигает максимального значения, то состояние системы термодинамически устойчиво.

Принцип Ле Шателье-Брауна гласит, что если на систему действуют внешние факторы, выводящие её из состояния устойчивого равновесия, то в системе возникают процессы, стре-

мящиеся ослабить это воздействие. Принцип является термодинамическим аналогом закона индукции Ленца.

Значение принципа Ле Шателье-Брауна состоит в том, что он позволяет предсказывать направление, в котором под влиянием внешнего воздействия, изменится термодинамический процесс.

Например, если смеси воды и льда, находящейся в равновесии при 0°C , сообщать теплоту, то лёд начнет таять с поглощением этой теплоты. Если наоборот, отводить теплоту, то вода начнёт замерзать с выделением теплоты.

Введение в термодинамику необратимых процессов.

В термодинамической системе при протекании равновесных процессов давление, температура во всех точках системы должны быть одинаковыми. Иначе эти процессы будут протекать необратимым образом.

Для описания необратимых процессов используют гипотезу *локального равновесия* – которая предполагает, что внутри малого объема выполняется основное уравнение термодинамики равновесных процессов.

Для этого рассматривают удельные величины: внутренняя энергия малого объема u , энтропия s , удельный объем $v = \frac{1}{\rho}$, (ρ - локальная плотность в точке, задаваемой радиус-вектором \vec{r} в момент времени t), для которых выполняется $Tds = du + Pd v$. В этом случае внутренняя энергия некоторого выделенного объема $U = \iiint_V \rho(\vec{r}, t) \cdot u(\vec{r}, t) dV$, энтропия

$$S = \iiint_V \rho(\vec{r}, t) \cdot s(\vec{r}, t) dV.$$

Для описания процессов вводится понятие *производства энтропии* для единичного объема адиабатически изолированной системы: $\sigma_s = \frac{d}{dt}(\rho s)$. Если состояние системы описывается

несколькими параметрами, то $\sigma_s = \frac{d}{dt}(\rho s) = \sum_i \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt}$, где:

Величины $X_i = \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i}$ называются термодинамическими силами,

а величины $j_i = \frac{da_i}{dt}$ - плотностями термодинамических потоков.

С учётом этих обозначений производство энтропии равно

$$\sigma_s = \sum_i X_i j_i.$$

В равновесном состоянии энтропия принимает максимум, поэтому

$$\sigma_s = \frac{d}{dt}(\rho s) = \sum_i \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt} = 0.$$

При небольших отклонениях от равновесного состояния между термодинамическими потоками и термодинамическими силами может быть установлена линейная зависимость

$$j_i = \sum_k L_{ik} X_k$$

что соответствует наиболее простому случаю термодинамики *линейных* необратимых процессов. Таким образом производство энтропии является квадратичной функцией от термодинамических потоков

$$\sigma_s = \sum_i X_i j_i = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k.$$

Коэффициенты L_{ik} называются *кинетическими коэффициентами*. Соотношение взаимности Онсагера гласит, что эти коэффициенты симметричны относительно перестановки индексов

$$L_{ik} = L_{ki}$$

Для описания неравновесных процессов применяют *принцип минимума производства энтропии Пригожина*: стационарное состояние системы, в которой происходит необратимый процесс, характеризуется тем, что скорость возникновения энтропии имеет минимальное значение при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния.

Принцип минимума производства энтропии позволяет установить критерий *отбора* реализующихся в природе необратимых процессов от процессов реально не наблюдавшихся. Таким образом, из всех возможных процессов реально осуществляются только те, которые сопровождаются минимумом производства энтропии.

Исследование необратимых стационарных процессов показывает, что в системе могут существовать динамические структуры, также называемые диссипативными, образование которых приводит к уменьшению производства энтропии. Примерами являются ячейки Бенара или колебательные химические реакции Белоусова.