

Лекция №4

Основное неравенство и основное уравнение термодинамики. Понятие о термодинамических потенциалах. Теорема Клаузиуса-Дюпона. Принцип Ле-Шателье-Брауна. Введение в термодинамику необратимых процессов.

Основное неравенство и основное уравнение термодинамики.
 $TdS \geq dU + pdV$ - основное нер. термодинамики

$TdS = dU + pdV$ - основное ур-е равновесных процессов (обратимых)

Метод термодинамических потенциалов

Описание свойств макросистем



метод циклов

- анализ обратимых циклов

метод термодинамических функций (потенциалов)

- применение термодин. ф-ий, введенные Гиббсом

Термодинамические потенциалы (ф-ции) - определённые ф-ии объема, давления, температуры, энтропии, числа частиц системы и др. макроскоп. параметров, характеризующих состояние системы, обладающие свойствами: если известен термодинамический потенциал, то путём его дифференцирования можно получить все другие параметры.

Примеры термодинамических потенциалов.

Внутренняя энергия как потенциал.

При $V = \text{const}$

$$dU = TdS = \delta Q, \text{ т.е. изменение внутр.}$$

энергии = кол-ву теплоты, подведенной к системе при изохорном проц.

Смысл энthalпии как термодинамического потенциала:

При $p = \text{const}$ $dH = TdS = \delta Q$, т.е. изменение энthalпии = подведенному кол-ву теплоты при изобарном проц.

$$H = U + pV - \text{энthalпия}$$

$$\Psi = U - TS - \text{свободная энергия / термодинамический потенциал Гельмгольца}$$

Смысл свободной энергии как термодинамического потенциала:

При $T = \text{const}$ $d\Psi = -pdV = -\delta A$, т.е. уменьшение свободной энергии = работе совершенной системой в изотермическом процессе.

$G = U + pV - TS$ — энергия Гиббса (термодинамический потенциал Гиббса)

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

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)$$

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

k -сорт частиц

dN_k — изменение числа частиц k -го сорта

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right) - \text{химический потенциал частиц } k\text{-сорта}$$

$$\mu_k = \left(\frac{\partial H}{\partial N_k} \right) = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N_k} \right) = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)$$

Эффект Джоуля-Томпсона.

— изменение температуры газа при необратимом адиабатном расширении, происходящее из-за отклонения реальных газов.

Процесс протекает с сохранением энthalпии

Дифференц. эффект Джоуля-Томпсона: небольшой перепад давления,

Интегральный эффект: большой перепад давления

При необратимом процессе расширения идеального газа температура не меняется: $pV = \nu RT$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\nu R}{p} = \frac{V}{T}$, $\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{V - V_0}{C_p} = 0$

Для газа Ван-дер-Ваальса: $\mu = \frac{A}{\Delta p} \approx \frac{2 \frac{aV}{RT} - bV}{C_p}$

Температура инверсии: $T_{inv} = 2 \frac{a}{Rb}$ при которой $\mu = 0$

Если $T > T_{inv}$ - газ нагревается, Если $T < T_{inv}$ - газ охлаждается

Нагревание газа - отрицательный эффект Джоуля-Томпсона; охлаждение - положительный.

Принцип Ле Шателье-Брауна

Условие устойчивости состояния термодинамической системы: если энтропия адиабатически изолированной системы достигает максимального значения, то состояние системы термодинамически устойчиво.

Принцип Ле Шателье-Брауна: если на систему действуют внешние факторы, выводящие её из состояния устойчивого равновесия, то в системе возникают процессы, стремящиеся ослабить это воздействие

Введение в термодинамику необратимых процессов

Чтобы процессы протекали необратимым образом, в термодинамической системе при протекании равновесных процессов давление, температура во всех точках системы должны быть равны

Гипотеза локального равновесия: внутри малого объёма выполняется основное уравнение термодинамических равновесных процессов

$$G_s = \frac{d(\Psi_s)}{dt} = \sum_i \frac{\partial(\Psi_s)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt} - \text{производство энтропии для единичного объёма адиабатически изолированной системы}$$

$$X_i = \frac{\partial(\Psi_s)}{\partial a_i} - \text{термодинамические силы}$$

$$J_i = \frac{da_i}{dt} - \text{плотность термодинамического потока}$$

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad L_{ik} - \text{кинетический коэффициент}$$

Принцип минимума производства энтропии Пригожина: стационарное состояние системы, в которой происходит необрати-

мый процесс, характеризуется тем, что скорость возникновения энтропии имеет минимальное значение при данных внешних условиях, соответствующее достигнутому системой равновесного состоянию.

Ответы на контр. вопр.:

① Основное неравенство термодинамики: $TdS \geq dU + pdV$
Если знак " \geq ", то это обратимый процесс

② Метод термодинамических потенциалов применим к термодинам. ор-м, введенные Гиббсом

Термодинамические потенциалы:

- внутренняя энергия: изменение внутр. энергии = кол-во теплоты, подведенной к системе при $V = \text{const}$
- свободная энергия: уменьшение свободной энергии = работе совершенной системой при $T = \text{const}$
- энтальпия: изменение энтальпии = подведенному кол-ву теплоты при $p = \text{const}$
- энергия Гиббса: показывает изменение внутренней энергии системы

$$\mu_k = \frac{\partial H}{\partial N_k} = \frac{\partial U}{\partial N_k} = \frac{\partial G}{\partial N_k} = \frac{\partial A}{\partial N_k}$$
 - химический потенциал
Химич. потенциал определяет изменение термодинамических потенциалов

③ Парадокс Гиббса: противоречие между тем, что энтропия в статической физике неаддитивна, а в классической термодинамике - аддитивна.

④ Отрицательный эффект Джоуля-Томсона - нагревание газа при необратимом адиабатном расширении, происходящее из-за отклонения реальных газов

Положительный эффект аналогичен с отриц. эф. только при охлаждении газа

Температура инверсии повышение температуры воздуха с высотой в некотором слое атмосферы

⑤ Принцип Ле-Шателье-Брауна: если на систему действуют внешние факторы, выводящие её из условия устойчивого равновесия, то в системе возникают процессы, стремящиеся ослабить это воздействие

Значение термодинамики: в изолированной системе энтропия неизменна или возрастает (в неравновесных процессах), достигая максимума при установлении термодинамич. равновесия.

Принцип минимума производства энтропии: стационарное состояние системы, в которой происходит необратимый процесс, характеризуется тем, что скорость возникновения энтропии имеет минимальное значение при данных внешних условиях, представляющих достигнутое системой равновесное состояние