

Лекция 14.

«Основное неравенство и основное уравнение термодинамики. Эффе́кт Джоуля-Томпсона. Принцип Ле-Шателье - Брауна»

Основное неравенство и основное ур-е термод-и.
Для энтропии $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

Основн-е нер-во термод-и: $TdS \geq dU + p dV$ - знак равенства соотв-ет равновесным процессам.

Основное ур-е равнов-х (обратимых процессов):
 $TdS = dU + p dV$

Метод Термод-х потенциалов.

Описание свойств макросистем: метод циклов, терм-х функ-й.
Для определения состояния прост-й термод-й системы достаточно задать значения двух из-х параметров. Для нах-я значений остальных трех парам-в необх-о определить еще три уравнения, одним из которых явл-я основное уравнение термод-и, а остальные два могут быть, например, уравнениями состояния и дополнительными урав-ми, вытек-т из свойств конкр-го состояния системы.

$$TdS = dU + p dV$$

Число термод-х до-ий очень велико. Обычно рассм-т те, которые об-т свойствами: частные производ-

функции по соотв-м параметрам равны
тому или иному параметру составной
системы.

Термод-е потенциалы - определенные
функции объема, давления, температуры,
энтропии, числа частиц системы и других
микрокоп-х параметров, характ-х составных
систем, облад-е след-ми свойствами: если
известен термод-ий потенциал, то путем
его диф-ци по определенным выше парам-м
можно получить все другие параметры,
опред-ие состояние системы.

Примеры термод-х потенциалов.

① Выбирает в качестве незав-х пар-ов объем
 V и энтропию S . Тогда из основного ур-я:

$$dU = TdS - pdV$$

Находим $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \text{const}}$, $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \text{const}}$

Потому внут-ий термод-ий потенциал $U = U(V, S)$.

Смысл внут-ий термод-ий потенциал: при $V = \text{const}$: $dU = TdS = \delta Q_{\text{внут}}$
т.е. изменение внут-ий термод-ий потенциал = кол-ву теплоты, подв-и
при изохорном процессе. Если процесс необр-й, то
 $TdS > dU + pdV$ или $TdS - pdV > dU$

② Выбирает в качестве незав-х параметров
давления p и энтропию S .
С учетом равенства $d(pV) = pdV + Vdp$ и

основного ур-я $TdS = dU + pdV$, получает,
что из $TdS - Vdp = dU + pdV - Vdp =$

$$\Rightarrow TdS - Vdp = d(U - pV)$$

Введем $H = U - pV$. Тогда $dH = TdS - Vdp$ и $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, \text{const}}$
 $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, \text{const}}$. Значит, $H = U - pV$ - термод-ий
потенциал и носит название: энтальпия.

Смысл энтальпии: при $p = \text{const}$: $dH = TdS = \delta Q_{\text{внеш}}$
т.е. изменение энтальпии = подв-и кол-бу
теплоты при изобарном процессе.

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

③ Выбирает в качестве незав-х пар-ов объем
 V и температуру T .

Тогда $-pdV - SdT = dU - TdS - SdT$ или
 $-pdV - SdT = d(U - TS)$

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

Таким образом $\Psi = U - TS$ - термод-ий потенциал -
свободная энергия или тер-ий потенциал Гельмгольца.

Смысл свободной энергии: при $T = \text{const}$ получаем
 $d\Psi = -pdV = -\delta A_{\text{внут}}$, т.е. изменение свободной
энергии = работе обратимой системы в изот-м
процессе.

Если процесс необр-й, то $TdS > dU + pdV$ или

$$-p dV - S dT \geq dU - T dS - S dT \quad \text{т.е.}$$

$$d\psi \leq -p dV - S dT$$

При кообр-и изотер-н и изохор-н процессы $d\psi < 0$ - свободная энергия уменьшается до тех пор, пока система не придет в термод-ое равновесие - тогда свободная энергия принимает мин. значение.

④ Незав-й параметр - давление p и температура T .
Расширим до идо $G = H + pV - TS = U + pV - TS - U = U + pV - TS$
 $dG = dH + dU - TS - U = T dS + V dp - p dV - S dT - TS +$
 $+ p dV$; $dG = V dp - S dT$

т.к. $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T=\text{const}}$ и $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p=\text{const}}$, то $G = U + pV - TS$ - потенциал, т.е. энергия Гиббса.

Если процесс кообр-и, то $d\psi \leq -p dV - S dT = dH + p dV + V dp - T dS - S dT \leq T dS + p dV + p dV + V dp - T dS - S dT = V dp - S dT$ т.е. $dG \leq V dp - S dT$.

• уравнение Гиббса - Гельмгольца $U = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p=\text{const}}$
• зависимости энтропии от потенциала Гиббса $H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p=\text{const}}$

$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{V=\text{const}, S=\text{const}}$ - хим-й потенциал частицы k -го сорта.
 k -сорт частиц, N_k - число частиц k -го сорта.

Изменение массы системы $dM = \sum_k m_k dN_k$, m_k - масса.

Найдут св-е хим. потенциалов с другими термод-и потенциалов.

1) Эннтальпия $H = U + pV$

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS - p dV + \sum_k \mu_k dN_k + p dV + V dp = T dS + V dp + \sum_k \mu_k dN_k$$

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

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

$$\mu_k = \left(\frac{\partial \psi}{\partial N_k}\right)_{V=\text{const}, T=\text{const}}$$

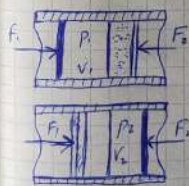
3) Энергия Гиббса $G = U + pV - TS$

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

$$U_{\text{макс}} \mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{p=\text{const}, S=\text{const}} = \left(\frac{\partial K}{\partial N_k}\right)_{p=\text{const}, S=\text{const}} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial N_k}\right)_{p=\text{const}, T=\text{const}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k}\right)_{p=\text{const}, T=\text{const}}$$

Эгофект Джоуля-Томсона.

Это: ~~эксп-т~~ изменение темп. газа при кообр-и адиабатном расширении происходит из-за отклон-я реальных газов от идеальности.



т.к. процесс адиабатный, то $dU = A_{\text{газ}} = A_{\text{пист}} = A_{\text{внеш}} = 0$

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

где $x_1 = x_2$ - перемещ. поршня, S_1, S_2 - пл. сеч.

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

где V_1 и V_2 - объемы, а p_1, p_2 - дав. газа до и после

$$\text{Тогда } U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \Rightarrow U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

$$\text{или } H_1 = H_2 \text{ - сохранение энтальпии.}$$

При небольшом перепаде давления $\left| \frac{\Delta p}{p} \right| \ll 1$ — гидро-эфект Дюваль-Томсона, при большом — интегральный.

При Дюваль-Томсоновом эффекте коэффициент Дюваль-Томсона: $\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p}$

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=\text{const}} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T=\text{const}} dp = 0$$

$$\text{откуда } \mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{T=\text{const}} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{p=\text{const}}$$

• Т.к. при $p = \text{const}$ $dH = T ds = S dp = \text{const}$, т.е. уд.-е энтропии = произвед.-у кол-у теплоты при изобарном процессе, то $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=\text{const}} = C_p$

$$\text{• Для идеального газа } pV = RT, \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=\text{const}} = \frac{R}{p} = \frac{V}{T}, \mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{V}{C_p} = 0$$

при изобарном процессе расш.-е темп-ры не меняется.

• Для газа Ван-дер-Ваальса:

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} \approx \frac{2 \frac{a}{RT^2} - b}{C_p}$$

Принцип Ле-Шателье - Брауна.

Энтропия возр-т пока не затихнут все изобар-е процессы.

Условие устойчивости состоит из термод-й системы: если энтропия адиабатически изотерм-й системы достигает макс-ого значения, то состояние системы термод-й устойчиво.

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

Например если равн-е смеси воды и льда при 0°C сообщить теплоту, то лед начнет таять с поглощением этой теплоты. Если наоборот, отводить теплоту, то вода начнет замерзать с выделением теплоты.

Введение в термод-ку необр-е процессов.

В равновесных процессах терм-й системы, давление, темп-ра во всех точках системы должны быть одинак-ми. Иначе процессы прот-т необр-т образом.

Внутр-я энергия малого объема ω , энтропия S , удельный объем $v = \frac{1}{\rho}$ (ρ — локальная плотность в точке, задан-й радиус-вектором \vec{r} в момент t) для которой был-я устан-е $TdS = du + p dv$

$$U = \int_V g(\vec{r}, t) \cdot u(\vec{r}, t) dV; S = \int_V p(\vec{r}, t) \cdot s(\vec{r}, t) dV$$

$$G_s = \frac{d}{dt} (S, S)$$

$$G_s = \frac{d}{dt} (S, S) = \sum \frac{\partial (S, S)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt}$$

где $x_i = \frac{\partial (S, S)}{\partial a_i}$ — терм-е силы

$J_i = \frac{da_i}{dt}$ — плотности терм-х покров. $\Rightarrow G_s = \sum x_i J_i$

В равновесном состоянии $G_s = \frac{d}{dt} (GS) = \sum \frac{\partial (GS)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt} = 0$

или $G_s = \sum_i X_i J_i = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k$

Которое L_{ik} - кинетич. коэффициент

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

Принцип минимума произв-а энтропии Приложим к стационарному состоянию системы, в которой происходят необр-т процессы, харак-ся тем, что скорость возник-я энтропии имеет мин-е значение при данных внеш. условиях, препятств-х достижению системой равнов. состояния.

В системе могут сущ-ть динамические структуры - диссипативные, образ-е которых приводит к уменьшению произв-а энтропии.

Лекция 14.

1. Основное термодинамическое неравенство: $TdS \geq dU + pdV$

Знак соответствует равновесным процессам.
Основное уравнение равновесных процессов: $TdS = dU + pdV$

2. Применение термодинамических функций (потенциалов), введенных Гиббсом.

Термодинамические потенциалы:

- Внутренняя энергия $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
при $V = \text{const}$ получаем $dU = TdS - pdV$

Т.е. изменение вн-й энергии = кол-ву теплоты, подв-й к системе при изохорном процессе.

- Свободная энергия $F = U - TS$, $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$, $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$

Изменение свободной энергии равно работе соверш-й системой в изотермическом процессе.

- Энтальпия $H = U + pV$, $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$, $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$

Изменение энтальпии = кол-ву теплоты при изобарном процессе.

- Потенциал Гиббса

Для изоб-го изотер-го необр-го

процесса энергия Гиббса убывает и при достижении равновесия принимает мин-е значение.

Величина $\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{T,S}$ - хим-й потенциал.

3. Парадокс Гиббса - отсутствие непрерывности для энтропии при переходе от смеси различных к смеси тождеств, газоб.

4. Каревание газа - отриц-й эффект.
Охлаждение газа - полож-й эффект.

Температура инверсии - повышение темп-ы воздуха с высотой в некотором слое атмосферы.
Встречается в приземном слое воздуха и в этих случаях газ-я приземная темп-а инверсия.

5. Принцип Ле-Шателье-Брауна
гласит, что если на систему
действуют внешние факторы,
выводящие ее из состояния
устойчивого равновесия, то в
системе возникают процессы,
стремляющиеся ослабить это воз-
мущение.

- Второе правило термодинамики устанавливает экстремум как функцию состояния термодинамической системы и вводит понятие абсолютной термодинамической температуры.

- Степень упорядоченности открытой системы можно определить по принципу производства энтропии. Общее изменение энтропии $dS = dS_i + dS_e$

В открытой системе изменение энтропии будет обусловлено не только процессами внутри системы, в которых энтропия не может

уменьшаться, но и процессами обмена энтропией и веществом с окружающей средой, в которых энтропия может, как уменьшаться, так и возрастать.