

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

$$TdS \geq dU + pdV$$

Знак равенства соответствует равновесным процессам

Основное уравнение равновесных (обратимых) процессов

$$TdS = dU + pdV.$$

С помощью этого уравнения можно рассчитать любые равновесные термодинамические процессы.

**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) Выбираем в качестве независимых параметров объём  $V$  и энтропию  $S$ . Тогда из основного уравнения вытекает

$$dU = TdS - pdV.$$

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

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

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

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

2) Выбираем 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  $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p=\text{const}}$ ,  $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S=\text{const}}$ .

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

Смысл энтальпии: при  $p=\text{const}$  получаем  $dH = TdS = \delta Q_{p=\text{const}}$ , 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) Выбираем в качестве независимых параметров объем  $V$  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  $d\Psi = -pdV - SdT$ ,  $p = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{T=\text{const}}$ ,  $S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V=\text{const}}$ .

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

Смысл свободной энергии: при  $T=\text{const}$  получаем  $d\Psi = -pdV = -\delta A_{T=\text{const}}$ , 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) Выбираем в качестве независимых параметров давление  $p$  и температуру  $T$ .

Рассмотрим функцию

$$\begin{aligned} G &= H + \Psi - U = U + pV + U - TS - U = U + pV - TS \\ dG &= dH + d\Psi - dU = TdS + Vdp - pdV - SdT - TdS + pdV \\ dG &= Vdp - SdT \end{aligned}$$

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  $G = U + pV - TS$  - 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  $\Psi = U - TS$ ,  $S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V=\text{const}}$  получаем

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 как связан химический потенциал 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)  $\Psi = U - TS$ ,

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

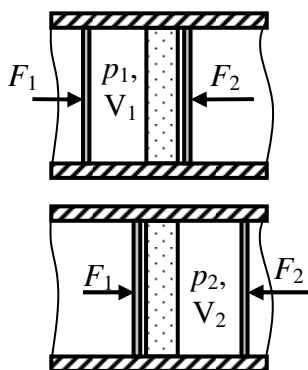
Откуда  $\mu_k = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial N_k} \right)_{V=const, T=const}$ .

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-Томсона

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

Рассмотрим теплоизолированную систему, состоящую из двух поршней, заключенных в трубу, между которыми находится газ. Поршни медленно движутся с постоянной скоростью внутри трубы. При этом газ просачивается через пористую перегородку. Силы, действующие на поршни постоянные. Движение газа через пористую перегородку настолько медленное, что потерями на трение можно пренебречь. При этом процесс является необратимым.

Так как процесс адиабатный, то  $\Delta U = -A_{ГАЗА} = A_{ВНЕШ}$ .

Работа внешних сил

$$A_{ВНЕШ} = F_1 x_1 - F_2 x_2$$

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

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

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 падении 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  $\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p}$

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

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

Но  $dH = TdS + Vdp$ , 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  $p=\text{const}$   $dH = TdS = \delta Q_{p=\text{const}}$ , 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

$$pV = \nu RT, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=\text{const}} = \frac{\nu R}{p} = \frac{V}{T}, \quad \mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{V - V}{C_p} = 0$$

при необратимом процессе расширения температура *не меняется*.

Для газа Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a \cdot v^2}{V^2}\right)(V - b \cdot v) = vRT$$

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

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

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

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

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 отклонением газа от идеального.

Существует некоторая критическая 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 отрица-

тельным эффектом Джоуля-Томсона, а охлаждение - положительным.

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

Температура инверсии больше критической температуры.

*Замечание.* Расчет температуры без введения предположений о малости приводит к выводу о наличии двух температур инверсии.

### Принцип Ле Шателье-Брауна.

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

*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. Принцип является термодинамическим аналогом закона индукции Ленца. Значение принципа состоит в том, что он позволяет предсказывать направление, в котором под влиянием внешнего воздействия, изменится термодинамический процесс.

**Например,** если равновесной смеси воды и льда при  $0^\circ\text{C}$  сообщать теплоту, то лёд начнет таять с поглощением этой теплоты. Если наоборот, отводить теплоту, то вода начнет замерзать с выделением теплоты.

### Введение в термодинамику необратимых процессов.

В равновесных процессах термодинамической системы, давление, температура во всех точках системы должны быть одинаковыми. Иначе эти процессы протекают необратимым образом.

При описании необратимых процессов используют гипотезу локального равновесия – предполагают, что внутри малого объема выполняется основное уравнение термодинамики равновесных процессов. Поэтому рассматривают удельные величины: внутренняя энергия малого объема  $u$ , энтропия  $s$ , удельный объем  $v = \frac{1}{\rho}$ , ( $\rho$  - локальная плотность в точке, задаваемой

радиус-вектором  $\vec{r}$  в момент времени  $t$ ), для которых выполняется  $Tds = du + Pdv$ .

Внутренняя энергия некоторого выделенного объема  $U = \iiint_V \rho(\vec{r}, t) \cdot u(\vec{r}, t) dV$ ,

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

Рассматривают производство 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 соответственно:

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

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

С учётом этих обозначений

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

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

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,

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

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

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

*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 реально не наблюдавшихся и, таким образом, из возможных процессов реально существующие.

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