

# Лекция 14-2020

Основное неравенство и основное уравнение термодинамики

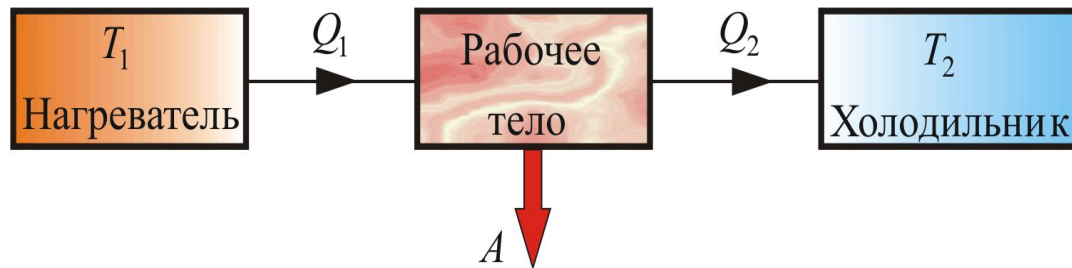
Понятие о термодинамических потенциалах

Эффект Джоуля – Томпсона

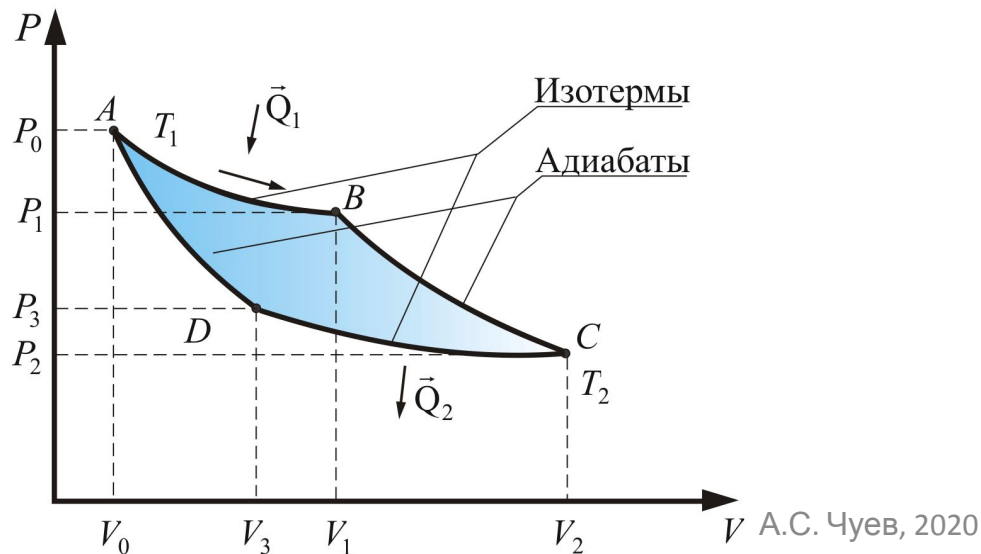
Принцип Ле-Шателье - Брауна

Введение в термодинамику необратимых процессов

В тепловой машине, работающей по циклу Карно, имеются три тела: холодильник, нагреватель и рабочее тело (газ).



*Изменение энтропии газа  $\Delta S_{\text{газа}} = 0$ , так как газ возвращается в исходное состояние.*



# Рассмотрим обратимый и необратимый циклы Карно

## *Обратимый цикл Карно.*

Для обратимого цикла коэффициент полезного действия можно вычислить по формулам

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Для случая отвода тепла можно сказать, что к системе подведено  $-Q_2$  тепла. Тогда:  $Q'_2 = -Q_2$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = 0 \qquad \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

$\frac{Q}{T}$  - приведенная теплота.

Так как любой замкнутый цикл можно представить как сумму бесконечного числа циклов Карно, то для любого замкнутого обратимого цикла

$$\oint_L \frac{dQ_i}{T_i} = 0$$

или

$$\oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0$$

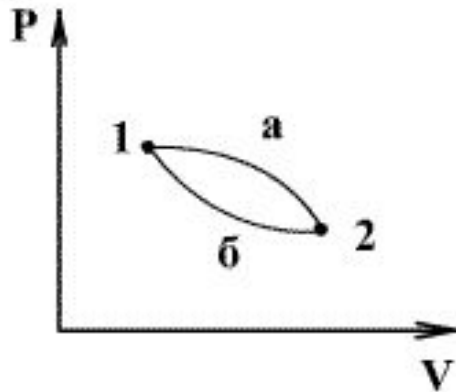
Это выражение называют *равенством Клаузиуса*.

Таким образом, сумма **приведенных теплот** при переходе из одного состояния в другое не зависит от формы (пути) перехода в случае обратимых процессов. Последнее утверждение носит название *теоремы Клаузиуса*.

## Математическое доказательство

Рассмотрим обратимый процесс по пути 1a2 и 2б1. Т.к. процессе 1a2б1 обратимый, то для него справедливо равенство Клаузиуса

$$\oint_L \frac{dQ}{T} = 0.$$



Разобьем этот интеграл на два: по пути 1a2 и 2б1

$$\int_{1a}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2б}^1 \frac{dQ}{T} = 0$$

Поменяем пределы интегрирования второго интеграла

$$\int_{1a}^2 \frac{dQ}{T} - \int_{2б}^2 \frac{dQ}{T} = 0$$

или

$$\int_{1a}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{2б}^2 \frac{dQ}{T}$$

Оба интеграла равны независимо от пути интегрирования.

При наличии тепловых потерь

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

Это неравенство Клаузиуса

**Оно характеризует необратимые  
циклы**

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

или

$$\Delta S_{\text{необр}} > 0$$

**Вывод:** *При любом необратимом процессе в замкнутой системе энтропия возрастает ( $dS > 0$ ).*

*При обратимом процессе*

$$dQ = TdS$$

*При необратимом процессе,* как доказал

Клаузиус

$$dS > dQ / T$$

– изменение энтропии больше приведенной теплоты.

Тогда тогда эти выражения можно объединить:

$$dQ \leq TdS$$



*Первое и второе начала термодинамики  
в объединенной форме имеют вид:*

$$TdS \geq dU + dA.$$

Это основное соотношение термодинамики

# Понятие о термодинамических потенциалах

Все расчеты в термодинамике основываются на использовании функций состояния, называемых **термодинамическими потенциалами**. Каждому набору независимых параметров соответствует свой термодинамический потенциал.

Изменения потенциалов в ходе процессов определяют либо совершаемую системой работу, либо получаемое системой тепло.

# Понятие о термодинамических потенциалах

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV. \quad \star$$

Это выражение наводит на мысль рассматривать энтропию как функцию двух переменных — внутренней энергии  $U$  и объема  $V$ , т.е.  $S(U, V)$ . Тогда в соответствии с общим правилом определения дифференциала функции нескольких переменных

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV.$$

Из сравнения двух формул получаем:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}.$$

Таким образом, энтропия представима как функция двух переменных  $T$  и  $P$

Представим энтропию как функцию переменных  $T$  и  $V$ , т.е.  $S(T, V)$ . Дифференциал внутренней энергии в этих переменных

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

Подставив это выражение в  получим

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV,$$

откуда следует, что

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T.$$

продифференцируем первое равенство по  $V$ , а второе — по  $T$ . Из равенства правых частей — смешанных производных,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T},$$

получим 
$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right]_V.$$

После выполнения дифференцирования и сокращения получим:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right) = \frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial V}.$$

# Термодинамические потенциалы

- **Внутренняя энергия:**

$$dU(S, V, n_i) = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (i = 1 \dots k).$$

- **Энтальпия:**

$$H(S, p, n_i) = U + pV; \quad dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (i = 1 \dots k).$$

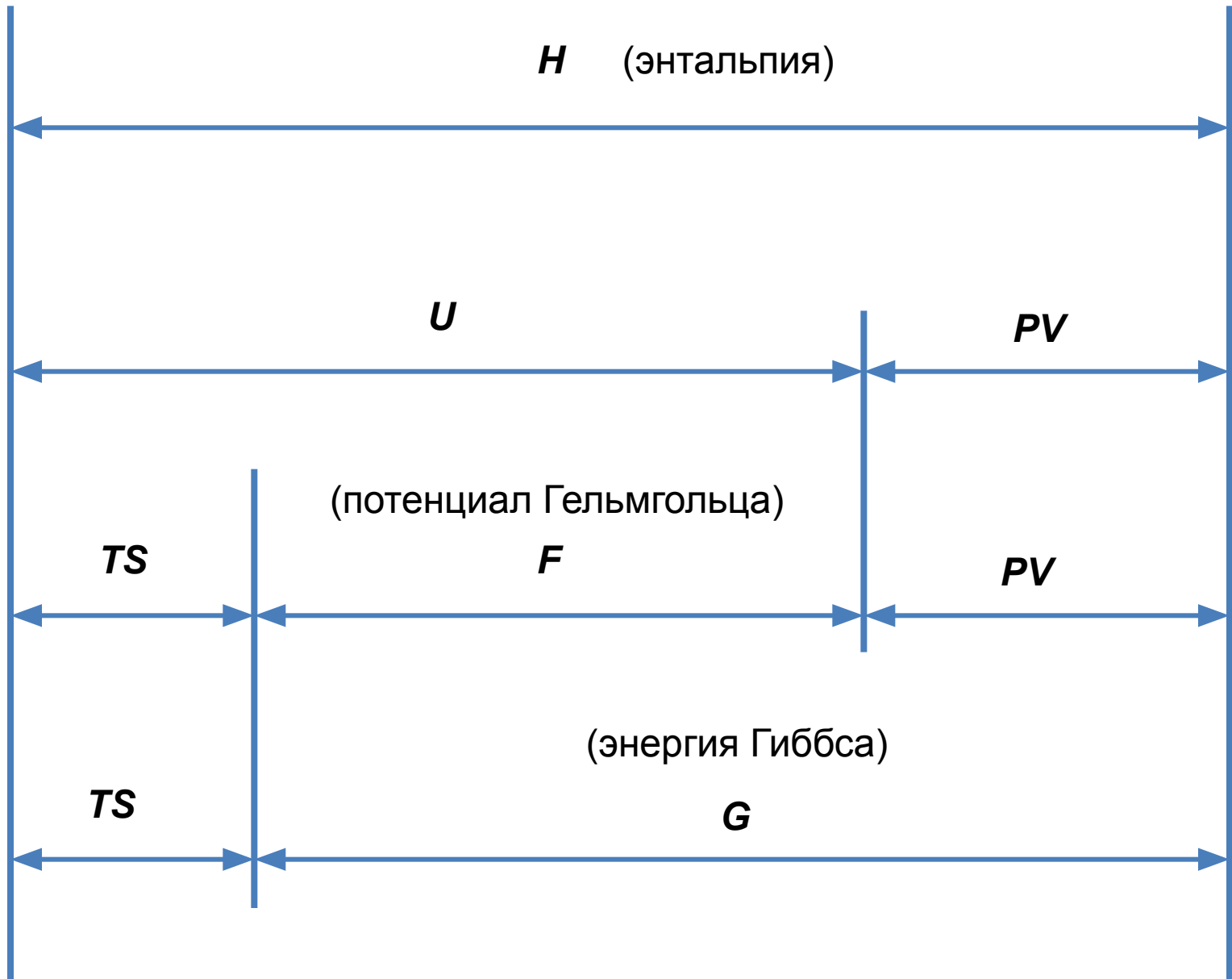
- **Энергия Гельмгольца:**

$$F(T, V, n_i) = U - TS; \quad dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (i = 1 \dots k).$$

- **Энергия Гиббса:**

$$G(T, p, n_i) = U - TS + pV; \quad dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (i = 1 \dots k).$$

- **Химический потенциал:**  $\mu_i \equiv (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_{j \neq i}}$  — определяет перераспределение числа молей компонента в системе.



$TS$  - связанная энергия. А.С. Чуев, 2020  $F$  - свободная энергия.

# Свободная и связанная энергии

Как следует *из первого и второго начала термодинамики в объединенной форме* в обратимом процессе:

$$d' A = -(dU - TdS)$$

Это равенство можно переписать в виде

$$d' A = -d(U - TS) - SdT.$$



Обозначим,  $U - TS = F$ , где  $F$  – разность двух функций состояний, поэтому сама является также функцией состояния. Ее называли *свободной энергией* (*энергией Гельмгольца*).

Тогда 
$$d' A = -(dF + SdT)$$

Если тело совершает обратимый изотермический процесс, то  $dT = 0$

$$d' A = -dF = -\int_1^2 dF = -(F_2 - F_1) = F_2 - F_1,$$

$$A_{\text{изотерм}} = F_1 - F_2$$

следовательно **свободная энергия есть та работа, которую могло бы совершить тело в обратимом изотермическом процессе** **или,**  
**свободная энергия – есть максимальная возможная работа, которую может совершить система, обладая каким-то запасом внутренней энергии.**

**Внутренняя энергия системы  $U$**  равна сумме **свободной ( $F$ )** и **связанной энергии ( $TS$ )**:

$$U = F + TS$$

**Связанная энергия** – та часть внутренней энергии, которая не может быть превращена в работу – **это обесцененная часть внутренней энергии.**

При одной и той же температуре, связанная энергия тем больше, чем больше энтропия.

Таким образом, **энтропия системы есть мера обесцененности ее энергии** (т.е. мера той энергии, которая не может быть превращена в работу).

$$dU = TdS - PdV$$



1. Прибавляя к обеим частям



$$d(PV) = PdV + VdP$$

получим

$$dH = TdS + VdP$$

т.е.

$$H = H(S, P)$$



$$H = U + PV$$

2. Вычитая из обеих частей



$$d(ST) = TdS + SdT$$

получим

$$dF = -SdT - PdV$$

т.е.

$$F = F(T, V)$$



$$F = U - TS$$

3. Вычитая из обеих частей



$$d(ST)$$

и прибавляя

$$d(PV)$$

получим

$$dG = -SdT - VdP$$

т.е.

$$G = G(T, P)$$



$$G = U - TS + PV$$

# Пять параметров состояния ТДС: $U, P, V, T, S$

Независимые переменные	Энергия	Дифференц. соотношения	Термодинамические соотношения:	Примечание
$V, S$	Внутренняя энергия $U = TS - PV$	$dU = TdS - PdV$	$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ ;	
$P, S$	Энтальпия $H = U + PV$	$dH = TdS + VdP$	$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ ;	при $P = \text{const}$ $dH = \delta Q$
$V, T$	ТДП Гельмгольца $F = U - TS$	$dF = -SdT - PdV$	$\mu(P, T) = \frac{G(P, T)}{N}$	при $T = \text{const}$ $dF = -\delta A$
$P, T$	ТДП Гиббса $G = U - TS + PV$	$dG = -SdT + VdP$		в равновесии $dG = 0$

нет  
 $T, S$  и  $P, V$

# Соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

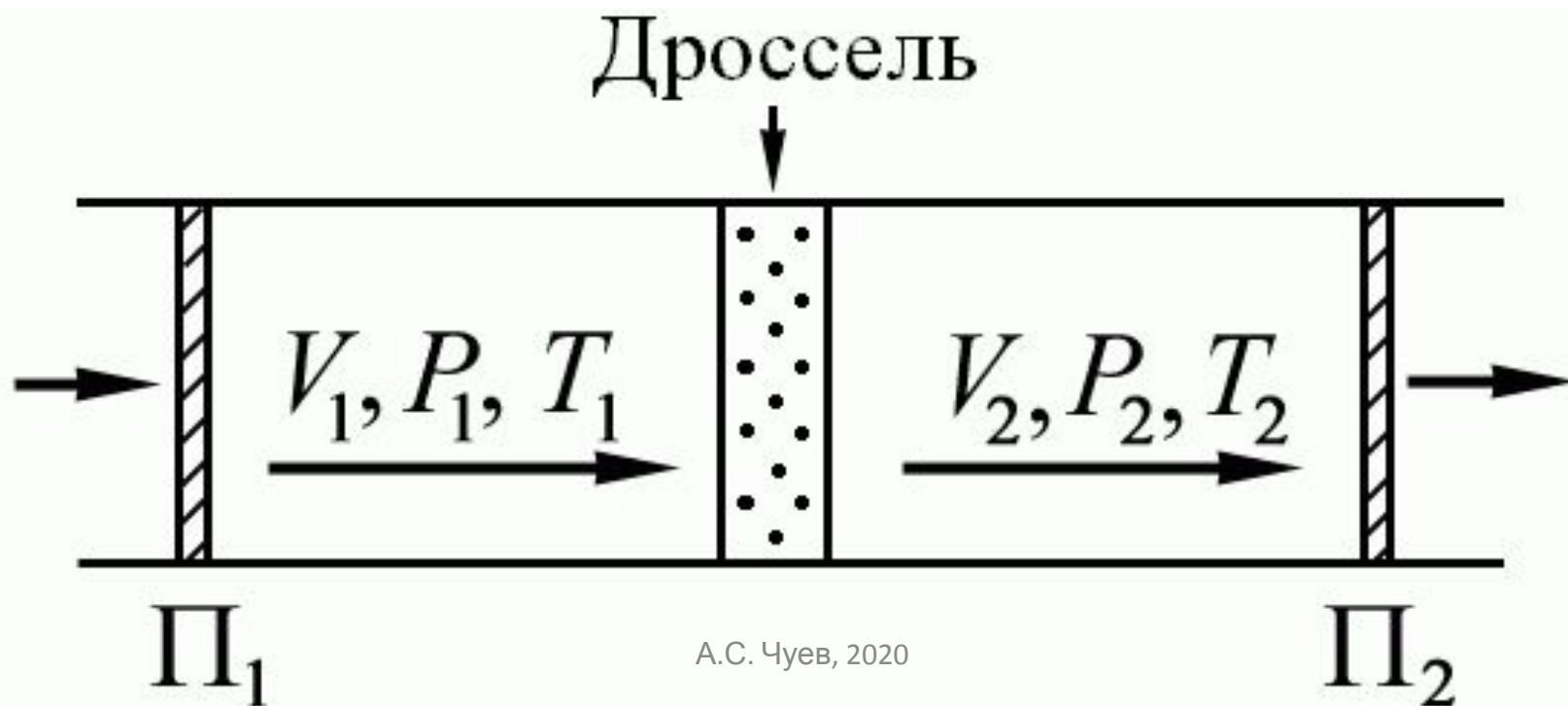
Конец  
факультативного  
раздела

## Эффект Джоуля-Томсона

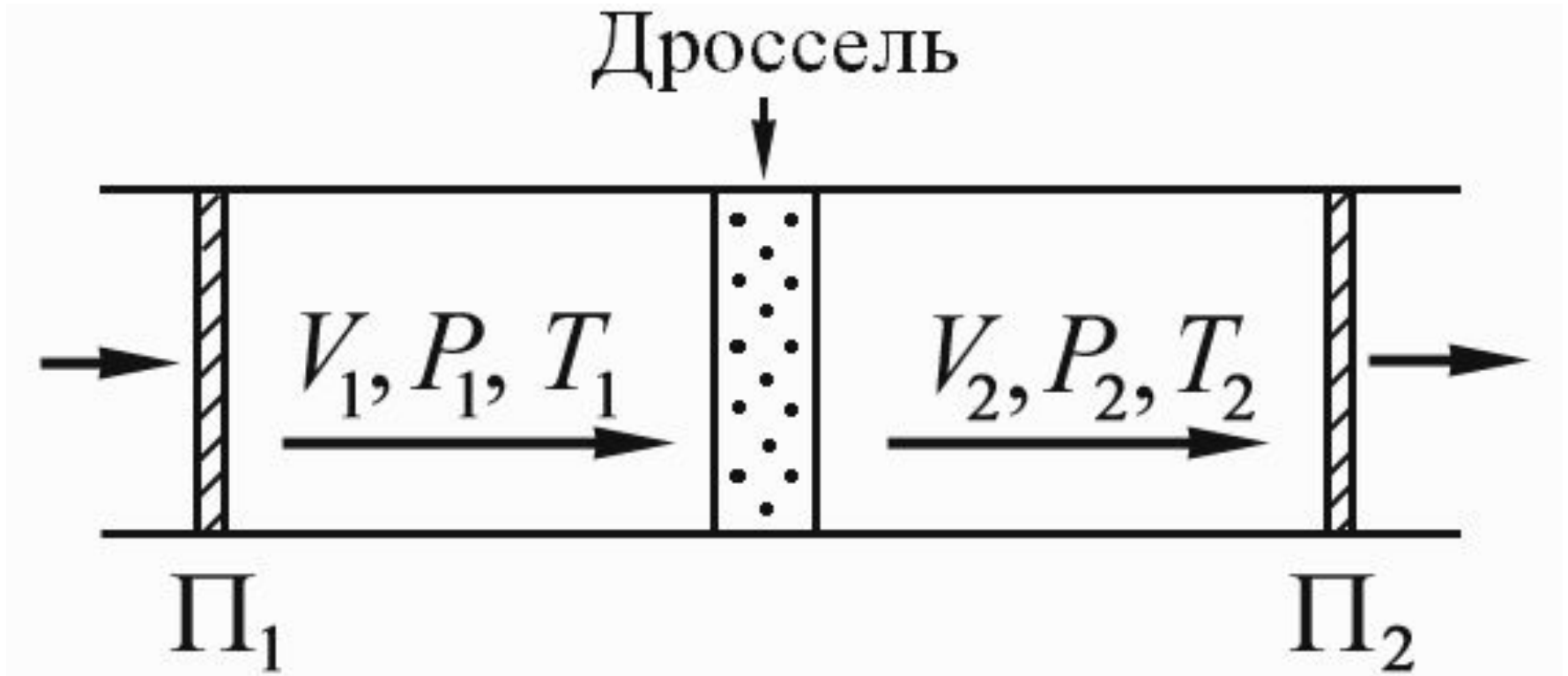
*Если идеальный газ адиабатно расширяется и совершает при этом работу, то он охлаждается, так как работа в данном случае совершается за счет его внутренней энергии.*

Подобный процесс, но с реальным газом – адиабатное расширение реального газа с совершением внешними силами положительной работы – осуществили английские физики Дж. Джоуль и У. Томсон (лорд Кельвин) в 1865г.

*Эффект Джоуля-Томсона состоит в изменении температуры газа в результате медленного протекания газа под действием постоянного перепада давления сквозь дроссель* – локальное препятствие газовому потоку, например пористую перегородку, расположенную на пути потока.







Первоначально в качестве дросселя использовалась мелкопористая перегородка из ваты.

Эффект Джоуля-Томсона свидетельствует о наличии в газе сил межмолекулярного взаимодействия.

Газ совершает внешнюю работу – последующие слои газа проталкивают предыдущие, а над самим газом совершают работу силы внешнего давления, обеспечивающие стационарность потока. Работа проталкивания через дроссель порции газа объемом  $V_1$  при давлении  $P_1$  равна  $P_1 V_1$ , за дросселем эта порция газа занимает объем  $V_2$  и совершает работу  $P_2 V_2$ .

Совершенная над газом *результатирующая*  
*внешняя работа* равна

$$A = P_1V_1 - P_2V_2.$$

В адиабатических внешних условиях *эта*  
*работа идет на изменение его внутренней энергии*

$$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2.$$

Из этого условия следует, что

$$P_1V_1 + U_1 = P_2V_2 + U_2$$

Таким образом, в опыте Джоуля-Томсона сохраняется (остается неизменной) величина

$$H = PV + U$$

Она является **функцией состояния** и называется **энтальпией**.

**Энтальпия – термодинамический потенциал характеризующий состояние системы в равновесии** при выборе в качестве независимых переменных энтропии  $S$  и давления  $P$ .  
**Полный дифференциал имеет вид:**

$$dH = VdP + TdS$$

Эффект Джоуля-Томсона принято называть ***положительным***, если газ в процессе дросселирования охлаждается

$$(\Delta T < 0)$$

и ***отрицательным***, если газ нагревается

$$(\Delta T > 0)$$

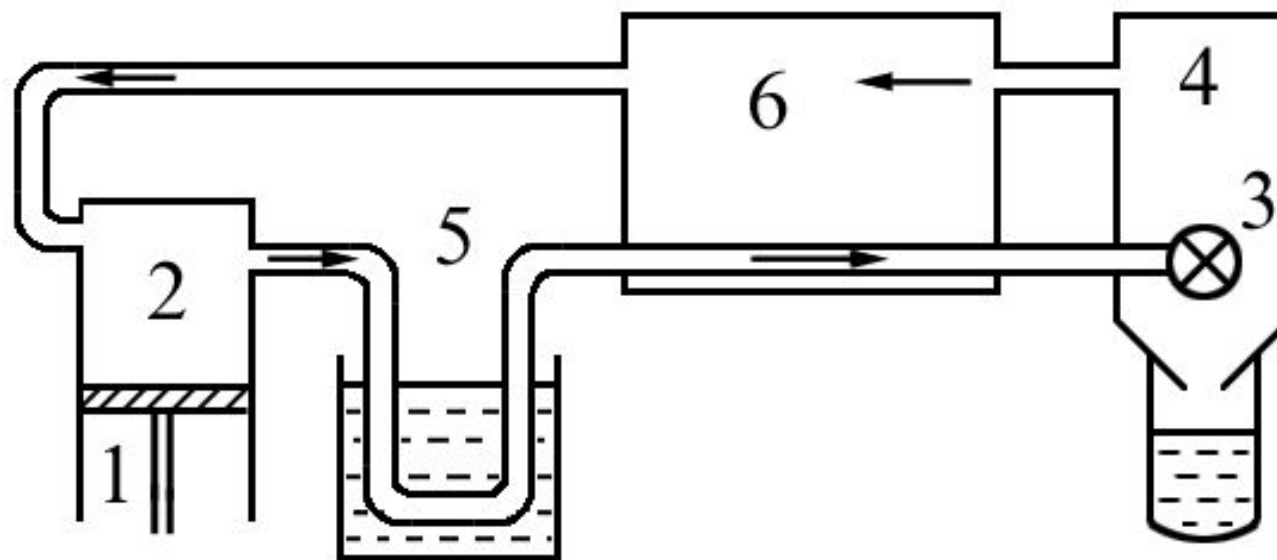
# Сжижение газов

*Превращение любого газа в жидкость – сжижение газа – возможно лишь при температуре ниже критической.*

Критические температуры

Газ	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
$T_K$ K	5,3	33	126,1	154,4

*Схема установки для сжижения газов, в которой  
используется эффект Джоуля-Томсона  
– машина Линде.*



Воздух в компрессоре (1) сжимается до давления в десятки мегапаскалей и охлаждается в холодильнике (5). Затем сжатый воздух проходит по внутренней трубке теплообменника (6) и пропускается через дроссель (3).

**Второй метод сжижения газов** основан на охлаждении газа при совершении им работы.

*Сжатый газ, поступающий в поршневую машину (детандер) расширяется и совершает при этом работу по передвижению поршня.*

*Так как работа совершается за счет внутренней энергии газа, то его температура при этом понижается.*



# Принцип Ле-Шателье - Брауна

Термодинамическая система устойчива, если

$S - \max$  т. е.  $\delta S = 0$  (первая вариация),  
необходимое условие

$\delta^2 S < 0$  (вторая вариация), достаточное условие

# Введение в термодинамику необратимых процессов

*Принцип локального (детального) равновесия:*  
внутри малых объемов выполняются основные уравнения ТД (*используют величины: удельный объем, удельная плотность, удельная энтропия и т.п.*) (на единицу массы)

$$Tds = du + Pdv$$

$$U = \int_V \rho(\vec{r}, t) u(\vec{r}, t) dV$$

$$S = \int_V \rho(\vec{r}, t) s(\vec{r}, t) dV$$

Ключевую роль в термодинамике неравновесных процессов играет величина, численно равная скорости увеличения энтропии в единице объема

$$\boxed{\sigma_s = \frac{d(\rho s)}{dt}} \quad - \text{производство энтропии}$$

Если в качестве ТД параметров выступают  $N$  параметров

$$\sigma_s = \frac{d(\rho s)}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt} = \sum_{i=1}^N X_i j_i$$

$$X_i = \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \quad - \text{ТД силы.}$$

$$j_i = \frac{\partial a_i}{\partial t} \quad - \text{плотности ТД потоков.}$$

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

$$j_i = \sum_{k=1}^N L_{ik} X_k$$

Это соответствует наиболее простому случаю *термодинамики линейных необратимых процессов*

Таким образом, для линейных необратимых процессов **производство энтропии** определяется выражением:

$$\sigma_S = \sum_{i,k=1}^N L_{ik} X_i X_k \quad \text{или} \quad \sigma_S = \sum_{i,k=1}^N (1/L_{ik}) j_i j_k$$

Коэффициенты  $L_{ik}$  называются **КИНЕТИЧЕСКИМИ**

Эти коэффициенты характеризуют интенсивность явлений переноса. В 1931 г. американский физико-химик Л.Онсагер установил, что для них выполняется условие:

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

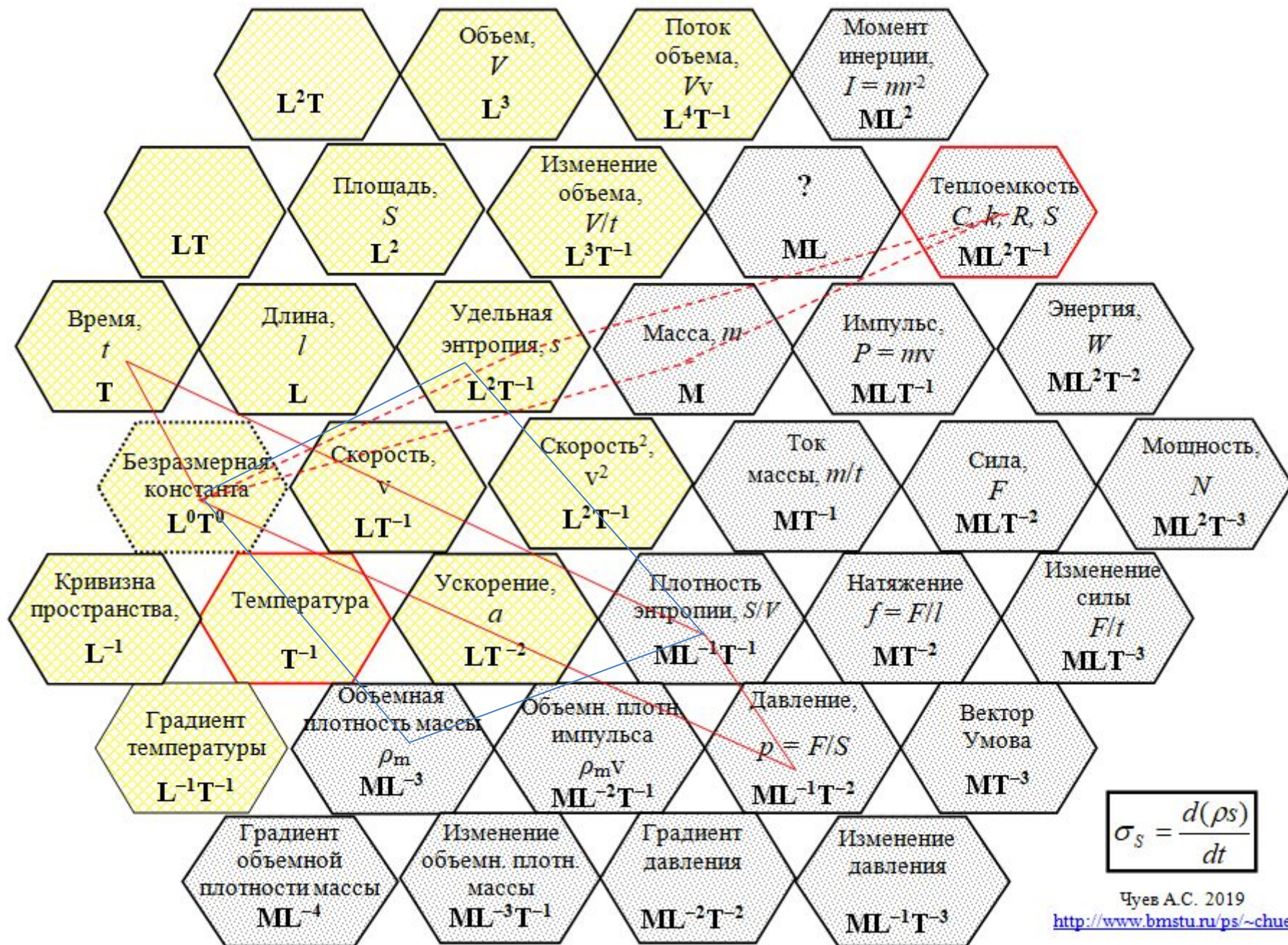
Данное соотношение указывает на симметрию их матрицы. Это соотношение получило название **соотношения взаимности Онсагера**.

**И. Пригожин установил принцип минимума производства энтропии: стационарные необратимые процессы протекают таким образом, чтобы производство энтропии было минимальным.**

Диссипативные структуры: ячейки Бенара, РБЖ - реакция в химии.



# Размерность производства энтропии = давлению



$$\sigma_s = \frac{d(\rho s)}{dt}$$

Чуев А.С. 2019

<http://www.bmstu.ru/ps/~chuev/>

Конец лекции 14 – 2019 г.