

# **ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
ПОТЕНЦИАЛЫ,  
ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ-ТОМСОНА**

# Термодинамические потенциалы

Описание **равновесных термодинамических процессов** может быть выполнено с помощью **метода термодинамических потенциалов**, разработанного в 1873 - 78 годах Джозайя Уиллардом Гиббсом (1839 - 1903).

Метод термодинамических потенциалов основывается на возможности введения для равновесных процессов **функций состояния**, **полные дифференциалы которых описывают изменение состояния термодинамической системы.**

$$TdS = dU + PdV$$

Вместе с уравнением состояния  $P = P(V, T)$  и выражением для внутренней энергии  $U = U(V, T)$  образует систему из трех уравнений, связывающую между собой пять функций состояния:  $V, T, P, U,$  и  $S$ . Если в **качестве независимых параметров выбрать объем и температуру**, то система уравнений оказывается **полностью разрешимой** и позволяет определить **давление, внутреннюю энергию и энтропию**

# Термодинамические потенциалы

В зависимости от выбора двух независимых параметров можно ввести **термодинамические потенциалы**, дифференцирование которых дает возможность определить другие, неизвестные параметры состояния

**1** Возьмем в качестве независимых параметров состояния **объем и энтропию** и запишем через эти переменные выражение для внутренней энергии

$$U = U(V, S)$$

Тогда  $dU = TdS - PdV$

Учитывая правило нахождения полного дифференциала

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

Таким образом, внутренняя энергия, выраженная через параметры состояния  $V$  и  $S$ , является термодинамическим потенциалом

# Термодинамические потенциалы

Использование в качестве независимых параметров  $V$  и  $S$  не очень удобно, так как величина энтропии не может быть определена путем непосредственных измерений. Внутренняя энергия  $U(V, S)$  при практических расчетах обычно используется только в случаях, если система является адиабатически изолированной ( $S = \text{const}$ ) или процесс происходит без совершения работы, что имеет место при постоянном объеме системы ( $V = \text{const}$ )

**2** Рассмотрим случай, когда независимыми параметрами состояния являются **давление и энтропия**

$$d(U + PV) = TdS + VdP$$

$$H(P, S) = U + PV$$

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

# Термодинамические потенциалы

Если процесс происходит при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ), то учитывая формулу  $TdS = \delta Q$ , имеем

$$dH = \delta Q$$

Следовательно, приращение энтальпии при изобарическом процессе равно количеству теплоты, полученной системой.

**Энтальпию удобно применять** для описания адиабатически изолированных систем, находящихся **при постоянном давлении**, так как для систем, на которые **действуют только механические силы**, этот термодинамический потенциал не изменяется.

# Термодинамические потенциалы

**3** Если в качестве независимых параметров выбрать объем  $V$  и температуру  $T$

$$d(U - TS) = -SdT - PdV$$

$$\Psi(V, T) = U - TS$$

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

Термодинамический потенциал  $\Psi(V, T)$  называется **свободной энергией** или **термодинамическим потенциалом Гельмгольца**.

При изотермическом процессе ( $T = \text{const}$ ) с учетом выражения для работы  $PdV = \delta A$ :

$$d\Psi = -\delta A$$

При изотермическом процессе свободная энергия является функцией состояния, уменьшение которой равно работе, совершенной системой. При изотермическом процессе свободная энергия изменяется таким же образом, как внутренняя при адиабатическом процессе

# Термодинамические потенциалы

При описании **необратимого процесса** необходимо применять неравенство

$$TdS > dU + PdV$$

$$d\Psi < -SdT - PdV$$

Если в системе происходит необратимый процесс, при котором температура и давление остаются постоянными, то для такого процесса  $d\Psi < 0$ , а для обратимого - соответственно  $d\Psi = 0$ . Это означает, что при **необратимом процессе свободная энергия уменьшается**, и достигает своего минимума при достижении термодинамической системой состояния равновесия. Условие минимума свободной энергии для состояний, при которых  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ , применяется при определении параметров, характеризующих равновесное состояние термодинамической системы.

# Термодинамические потенциалы

4 При выборе в качестве независимых переменных давления  $P$  и температуры  $T$  и введения функции состояния в форме

$$G(P, T) = U - TS + PV$$

получим  $dG = -SdT + VdP$

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

Функция  $G(P, T)$  называется **термодинамическим потенциалом Гиббса (энергией Гиббса)**.

Для необратимого процесса  $dG < -SdT + VdP$

Для необратимого процесса, происходящего при постоянных значениях температуры и давления, потенциал Гиббса уменьшается:  $dG < 0$ . После достижения системой состояния равновесия **потенциал Гиббса принимает минимальное значение и становится постоянной величиной**. Это позволяет использовать условие минимума потенциала Гиббса для описания равновесных состояний, при которых  $T$  и  $P$  - const.<sup>8</sup>



# Термодинамические потенциалы

Между термодинамическими потенциалами могут быть установлены соотношения, позволяющие выразить одни потенциалы через другие. **Уравнение Гиббса-Гельмгольца:**

Связь между внутренней и свободой энергий  $U = \Psi - T \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V$

Связь между энтальпией и потенциала Гиббса  $H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$

Для термодинамической системы, состоящей из  $N$  одинаковых частиц, с помощью потенциала Гиббса можно ввести термодинамический потенциал, рассчитанный на одну частицу:

$$\mu(P, T) = \frac{G(P, T)}{N}$$

Данный термодинамический потенциал называется **химическим потенциалом**. При получении данной формулы сделано предположение, что давление и температура остаются неизменными при изменении числа частиц в термодинамической системе

# Термодинамические потенциалы

Кроме **химического потенциала** можно так же ввести **удельный термодинамический потенциал**, рассчитанный на единицу массы вещества в системе

$$\varphi(P, T) = \frac{G(P, T)}{M}$$

При этом  $\mu(P, T) = m\varphi(P, T)$

где **m** - масса одной частицы вещества.

Перейдем к удельным величинам  $d\varphi = -sdT + vdP$

$$s = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P \quad v = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T$$

Удельный термодинамический потенциал (химический потенциал) применяется для описания термодинамических систем с **переменным числом частиц**. Примером такой системы является система, в которой происходит фазовый переход вещества из одного агрегатного состояния в другое.

# Эффект Джоуля-Томсона

При **обратимом адиабатическом расширении** температура газа изменяется в соответствии с **уравнением адиабаты**. Для идеального газа:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

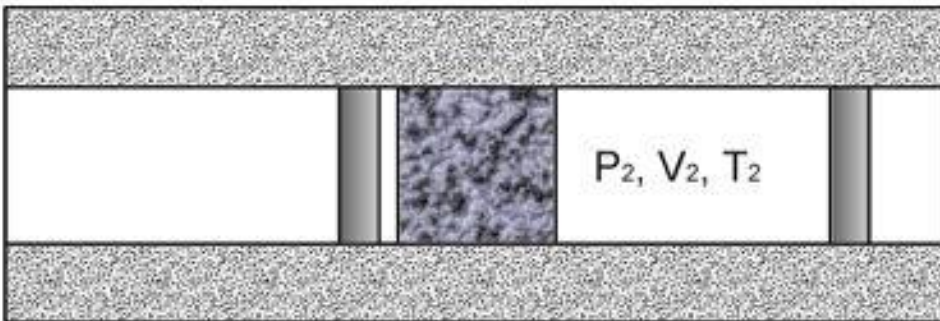
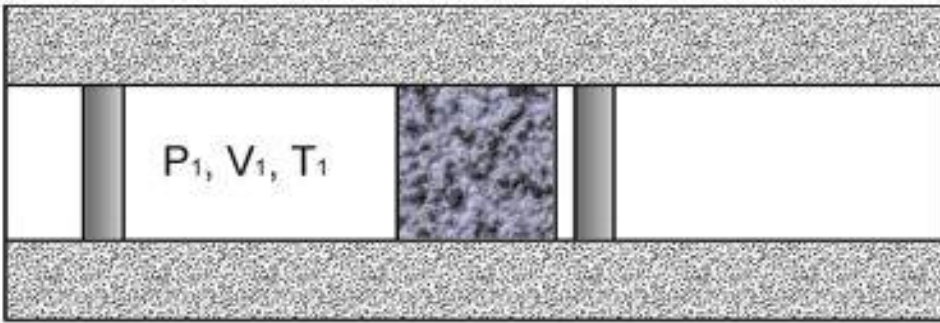
Так как  $V_2 > V_1$ , то при **обратимом адиабатическом расширении** идеального газа происходит уменьшение его температуры:  $T_2 < T_1$

Опыт Гей-Люссака показал, что при **необратимом адиабатическом расширении** идеального газа без совершения им работы над внешними телами его внутренняя **энергия и температура остаются неизменными**

При **необратимом адиабатическом расширении** величина и знак изменения температуры зависят от **свойств используемого в процессе газа**.

# Эффект Джоуля-Томсона

Необратимое адиабатическое расширение газа может быть осуществлено путем его пропускания через пористую перегородку, которая обеспечивает медленное течение газа **без возникновения в нем турбулентных потоков**, что позволяет считать кинетическую энергию газа малой величиной. Наблюдаемый при этом эффект, заключающийся в изменении температуры газа, называется **эффектом Джоуля-Томсона**



Газ внутри пористой перегородки находится в неравновесном состоянии, а процесс его протекания - является необратимым.

Вследствие медленности течения, газ по обе стороны от перегородки можно считать находящимся в равновесии?

# Эффект Джоуля-Томсона

Давления  $P_1$  и  $P_2$  в обеих частях цилиндрической трубки поддерживались постоянными. Пусть при протекании через пористую перегородку некоторой порции газа, имевшей объем  $V_1$  и температуру  $T_1$ , она приобрела объем  $V_2$  и температуру  $T_2$

Эффект Джоуля-Томсона был обнаружен и исследован в 1852—62. В измерялась температура в двух последовательных сечениях непрерывного и стационарного потока газа (до дросселя и за ним). Значительное трение газа в дросселе (мелкопористой пробке из ваты) делало скорость газового потока ничтожно малой, так что при дросселировании кинетическая энергия потока была очень мала и практически не менялась. Благодаря низкой теплопроводности стенок трубы и дросселя теплообмен между газом и внешней средой отсутствовал. При перепаде давления на дросселе  $\Delta p = p_1 - p_2$ , равном 1 атмосфере, измеренная разность температур  $\Delta T = T_2 - T_1$  для воздуха составила  $-0,25^\circ\text{C}$  (опыт проводился при комнатной температуре). Для углекислого газа и водорода в тех же условиях  $\Delta T$  оказалась, соответственно, равной  $-1,25$  и  $+0,02^\circ\text{C}$ .

# Эффект Джоуля-Томсона

Из 1-го закона термодинамики, учитывая постоянство  $P_1$  и  $P_2$ :

$$Q = U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1 = 0 \quad H_2 - H_1 = 0$$

Следовательно, рассматриваемый процесс является не только адиабатическим, но и **ИЗОЭНТАЛЬПИЙНЫМ**

Будем считать, что **изменения** давления  $P_2 - P_1$  и температуры  $T_2 - T_1$  газа в рассматриваемом процессе **малы**. Тогда с точностью до величин второго порядка малости можно записать:

$$\Delta H = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \Delta P = 0$$

Следовательно

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

# Эффект Джоуля-Томсона

Полный дифференциал энтальпии:  $dH = dU + PdV + VdP$

Тогда: 
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP =$$
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + VdP$$

Отсюда:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = C_P$$
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

# Эффект Джоуля-Томсона

Из определений потенциала Гиббса:  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$      $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$

Поскольку:  $\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$     Получаем:  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Подставляя полученные соотношения в выражение для  $\Delta T/\Delta P$ :

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

или для бесконечно малого изменения давления

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

где производная  $(dV/dT)_P$  определяется уравнением состояния газа



# Эффект Джоуля-Томсона

Если использовать **идеальный газ**, описываемый уравнением Клапейрона-Менделеева, то имеем:

$$T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V = T \frac{M}{\mu} \frac{R}{P} - \frac{M}{\mu} \frac{RT}{P} = 0$$

Следовательно, для идеального газа  $\Delta T / \Delta P = 0$  и изменения его температуры при прохождении через пористую перегородку не происходит.

Таким образом, при **необратимом адиабатическом расширении** идеального газа через пористую перегородку его температура **не изменяется**, в отличие от **обратимого адиабатического расширения**, приводящего к **охлаждению** идеального газа. Данный результат связан с тем, что при адиабатическом расширении идеального газа в опыте Джоуля-Томсона механическая работа не совершается, в отличие от обратимого адиабатического расширения. **При применении в этом опыте реального газа совершаемая им механическая работа определяется силами межмолекулярного взаимодействия, и её знак зависит от этих сил.**

# Уравнение Ван-дер-Ваальса

Рассмотрим применение в опыте Джоуля-Томсона газа Ван-дер-Ваальса, уравнение для одного моля которого имеет вид:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

Раскроем скобки:  $PV + \frac{a}{V} - bP - \frac{ab}{V^2} = RT$

**Пренебрегая третьим и четвертым слагаемыми** в левой части получившегося выражения в связи с их малостью (считая  $b \ll V$ ), продифференцируем его по температуре при постоянном давлении :

$$P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \frac{a}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R$$

Или:  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P - \frac{a}{V^2}}$

# Уравнение Ван-дер-Ваальса

Выражая  $P$  из формулы **уравнения В-д-В** и подставляя в полученное выражение с последующим **пренебрежением малыми слагаемыми** имеем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R(V-b)}{RT - 2a\frac{V-b}{V^2}} \approx \frac{R(V-b)}{RT - \frac{2a}{V}} \approx \frac{V-b}{T} + \frac{2a}{RT^2}$$

Тогда формула для отношения  $\Delta T/\Delta P$  принимает вид:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_P}$$

Следовательно, что существует температура  $T_{\text{инв}} = 2a/Rb$ , при которой газ, проходя через пористую перегородку, не изменяет свою температуру. Эта температура называется температурой инверсии, так как при  $T < T_{\text{инв}}$  отношение  $\Delta T/\Delta P > 0$  и наблюдается охлаждение газа, и наоборот. В **первом случае** эффект Джоуля-Томсона считается **положительным**, а во втором - соответственно **отрицательным**

# Эффект Джоуля-Томсона

Процесс **охлаждения газа** может быть реализован так же с помощью **обратимого адиабатического расширения**. При таком расширении процесс будет происходить при постоянной энтропии, то есть этот процесс будет **изоэнтропийным**. Тогда для обратимого адиабатического расширения газа можно записать:

$$TdS = dH - VdP = 0$$

С учетом уравнения для энтальпии имеем:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP = 0$$

Отсюда следует, что при описании обратимого адиабатического процесса необходимо использовать выражение:

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

# Эффект Джоуля-Томсона

С учетом полученных выше можно записать: 
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P}$$

Для газов характерно изобарическое расширение при их нагревании. Поэтому из условия:

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0$  справедливого для всех газов, следует, что  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S > 0$

Поэтому при **обратимом адиабатическом расширении** газ охлаждается ( $dT < 0$ ), так как при этом его давление уменьшается ( $dP < 0$ ). В частности, при расширении идеального газа, имеем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{V}{C_P}$$

# Эффект Джоуля-Томсона

Для газа Ван-дер-Ваальса при **обратимом адиабатическом расширении** получим следующее выражение для определения изменения его температуры (**при условии  $V \gg b$** ):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{V + \frac{2a}{RT}}{C_P}$$

Отсюда следует, что как идеальный газ, так и газ Ван-дер-Ваальса охлаждается при обратимом адиабатическом расширении.

Таким образом, применение для охлаждения газа обратимого адиабатического процесса имеет принципиальное преимущество по сравнению с применением эффекта Джоуля-Томсона, связанное с отсутствием явления инверсии. Однако для реализации этого преимущества возникает необходимость создания технических устройств, в которых газ должен совершать механическую работу над внешними телами, например, над поршнем или турбиной. Только в этом случае расширение газа может быть обратимым.