

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.⁸

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:

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

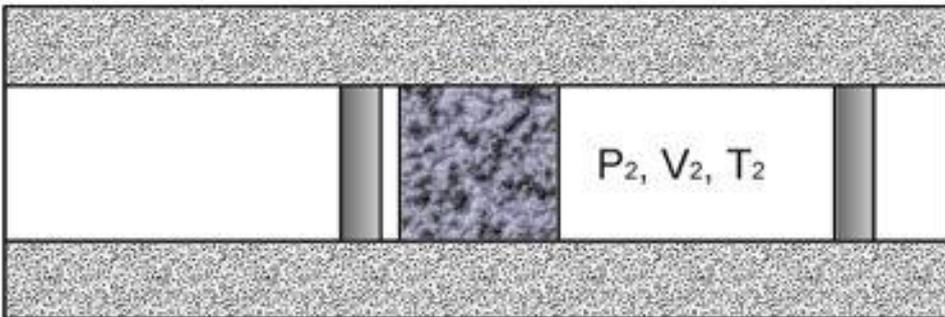
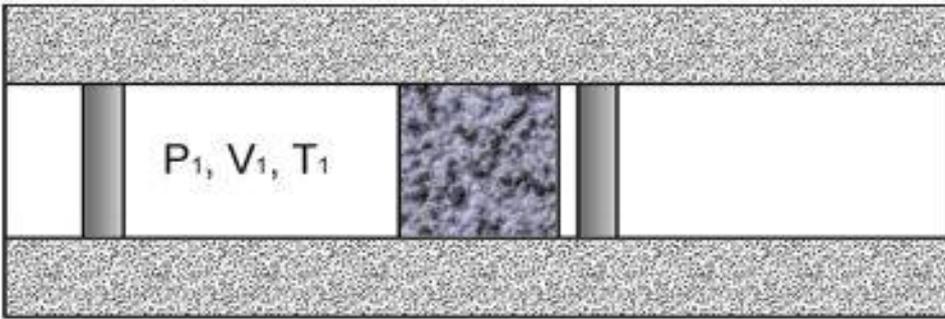
Так как $V_2 > V_1$, то при **обратимом адиабатическом расширении** идеального газа происходит уменьшение его температуры: $T_2 < T_1$

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 ΔT 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:

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

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.