Термодинамические потенциалы

Внутренняя энергия	$U(S,V)$	$dU = TdS - pdV$
Энтальпия	$H(S,p) = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$
Свободная энергия (потенциал Гельмгольца)	$F(T,V) = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$
Потенциал Гиббса	$G(T,p) = U - TS + pV$	$dG = -SdT + Vdp$

В виде функций своих естественных параметров полностью определяют все остальные параметры, уравнение состояния и второе начало

Определяют условия термодинамической устойчивости

При T = *const*, V = *const* все самопроизвольные процессы идут с уменьшением свободной энергии Гельмгольца F.

$$F_2 \le F_1$$

При T = *const*, p = *const* все самопроизвольные процессы идут с уменьшением потенциала Гиббса G

$$G_2 \le G_1$$

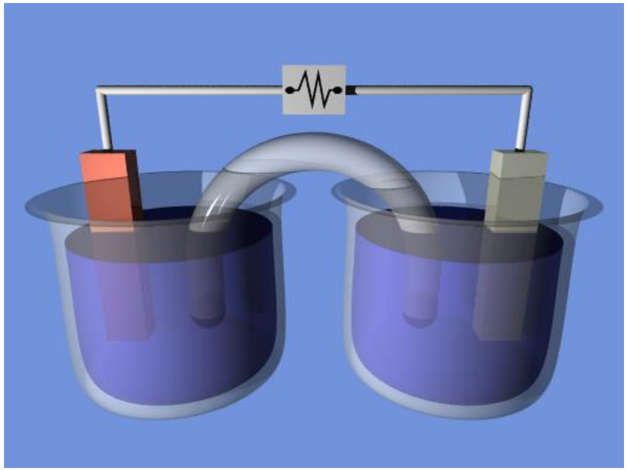
Определяют наибольшую возможную работу в изотермическом процессе

$$V = const \qquad A_{внутр} \le -\Delta F$$

$$p = const$$

Спонтанные процессы в системе можно использовать для извлечения полезной работы; при этом наибольшая работа получается в обратимых процессах.

Работу при постоянных температуре, объеме или давлении можно получать электрохимически – в батарейках и аккумуляторах.



$$A_{внутр} = -\Delta G$$

$$A_{внутр} = -\Delta F$$

Химический потенциал

Пусть число частиц изменяется (фазовый переход, химическая реакция) на малую величину молей $d\nu$. Тогда

$$dU(S,V,\nu) = TdS - pdV + \mu d\nu,$$

где коэффициент пропорциональности μ называется **химическим потенциалом**. Также

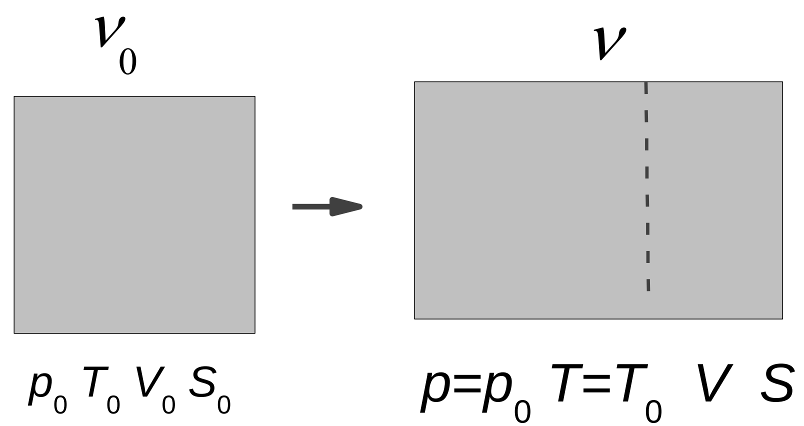
$$dH(S,p,\nu) = dU + d(pV) = TdS + Vdp + \mu d\nu,$$

$$dF(T,V,\nu) = dU - d(TS) = -SdT - pdV + \mu d\nu$$

$$dG(T,p,\nu) = dF + d(pV) = -SdT + Vdp + \mu d\nu$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \nu}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial \nu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu}\right)_{T,p}$$

Рассмотрим систему из ν_0 молей, с потенциалами $U_0(S_0, V_0)$, $H_0(S_0,p_0)$, $F_0(T_0,V_0)$, $G_0(T_0,p_0)$. Добавим к ней аналогичную систему так, чтобы изменилось только количество молей – их стало ν.



$$U(S, V, \nu) = \nu/\nu_0 \cdot U_0(S_0,V_0) = \nu/\nu_0 \cdot U_0(\nu_0/\nu \cdot S, \nu_0/\nu \cdot V).$$

$H\ (S,p,\nu)$ = сложная функция числа молей ν

$$F\ (T,V,\nu) = \ \ldots.$$

$$G(p, T) = \nu/\nu_0 \cdot G_0(p_0,T_0) = \nu/\nu_0 \cdot G_0(p, T).$$

Потенциал G является простой функцией ν: он ей пропорционален

$$\mu(p,T) = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu}\right)_{p,T} = \frac{G_0(p,T)}{\nu_0} = \frac{G(p,T)}{\nu}$$

$$G(p,\ T) = \nu\mu(p,\ T)$$

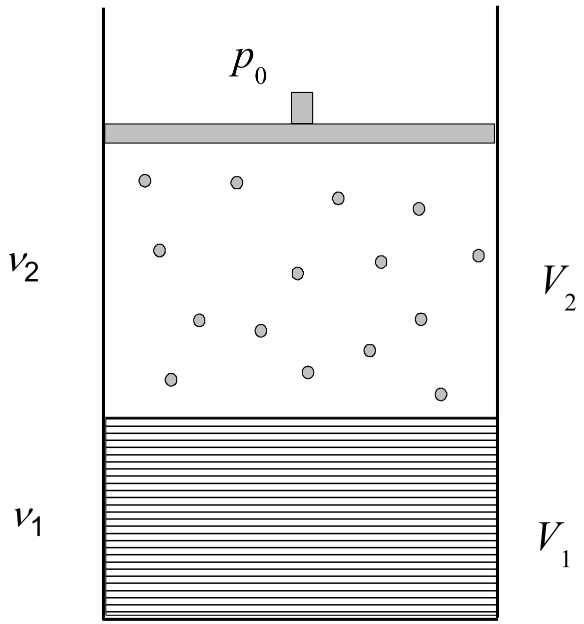
Если компонентов много

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i(p,T)d\nu_i$$

Например, вода, лед и пар: $i = 1,2,3$

Условия фазового и химического равновесия

Фазовый переход в системе жидкость-газ при постоянных температуре и давлении:



$$\delta\nu_1 = -\delta\nu_2$$

$$dG = \mu_1(p,T)\delta\nu_1 + \mu_2(p,T)\delta\nu_2 =$$
$$(\mu_1(p,T) - \mu_2(p,T))\delta\nu_1 = 0$$

В равновесии

$$\mu_1(p,\, T) = \mu_2(p,\, T)$$

Еще одно применение потенциалов: Соотношения Максвелла

Свойство полных дифференциалов функции нескольких переменных:

$$df(x,y) = \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}dx + \frac{\partial f(x,y)}{\partial y}dy$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \quad \left[= \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} \right]$$

$$dU = TdS - pdV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \left[= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right]$$

Это одно из соотношений Максвелла

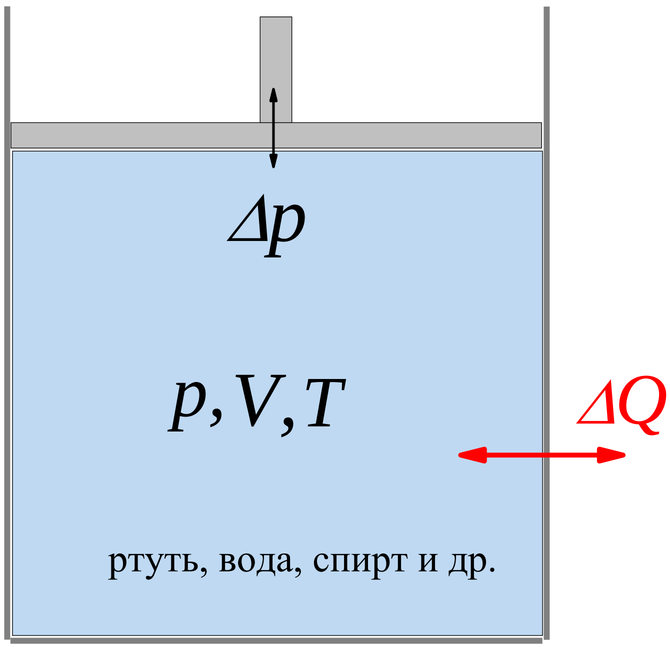
Другие соотношения Максвелла

$$dH = TdS + Vdp \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad \left[= \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \right]$$

$$dF = -SdT - pdV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \left[= -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right]$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad \Rightarrow \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \left[= \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right]$$

Термодинамическая температура из теплового расширения (с использованием соотношений Максвелла)



$$\delta Q = TdS$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

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

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial \ln T}\right)_p$$

$$\Downarrow$$

$$\left(\frac{\partial \ln T}{\partial V}\right)_p = -\frac{1}{\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T}$$

Измеряется

Поступление теплоты δQ привело при $p = const$ к увеличению объема на dV. Как изменилась температура T?

Зависимость внутренней энергии от объема из соотношений Максвелла

Нас интересует $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Соотношение Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}$

$$dU = c_V dT + \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right)dV$$

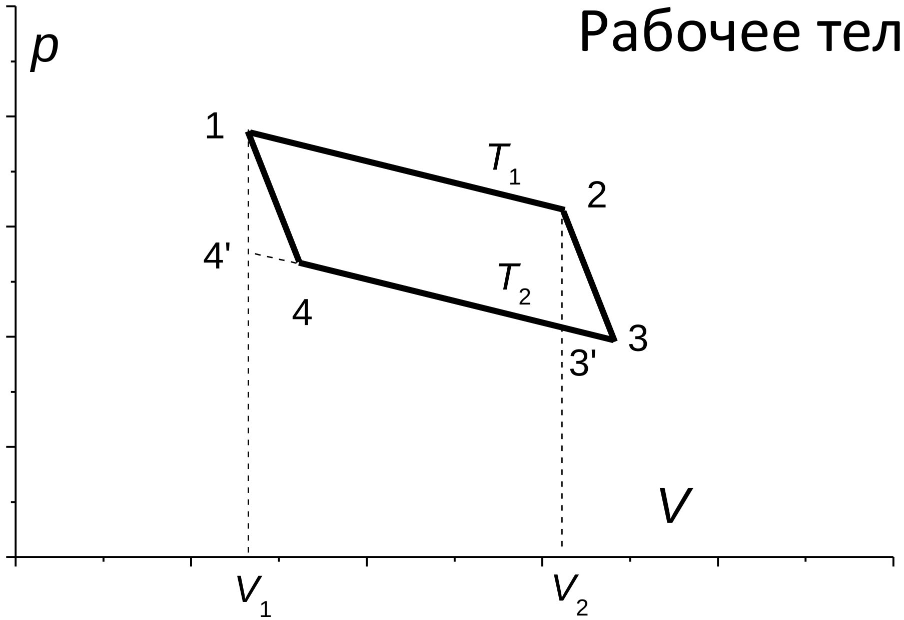
Калорическое уравнение состояния из экспериментальных данных

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Пример: идеальный газ

$$p = \nu RT/V \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \nu\frac{R}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \nu\frac{TR}{V} - p = 0$$

Метод циклов (бесконечно малый цикл Карно)



Рабочее тело произвольное

$$\Delta T = T_1 - T_2 \to 0$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 \to 0$$

Из теоремы Карно:

$$\delta A = \delta Q_1 (1 - T_2/T_1) = \delta Q_1 \, \Delta T / T.$$

$$\delta Q_1 \approx \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V + p\Delta V$$

Тогда

$$\delta A \approx \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{\Delta T \Delta V}{T}$$

Из геометрии: работа равна площади 1234, которая равна площади 123'4'

Тогда

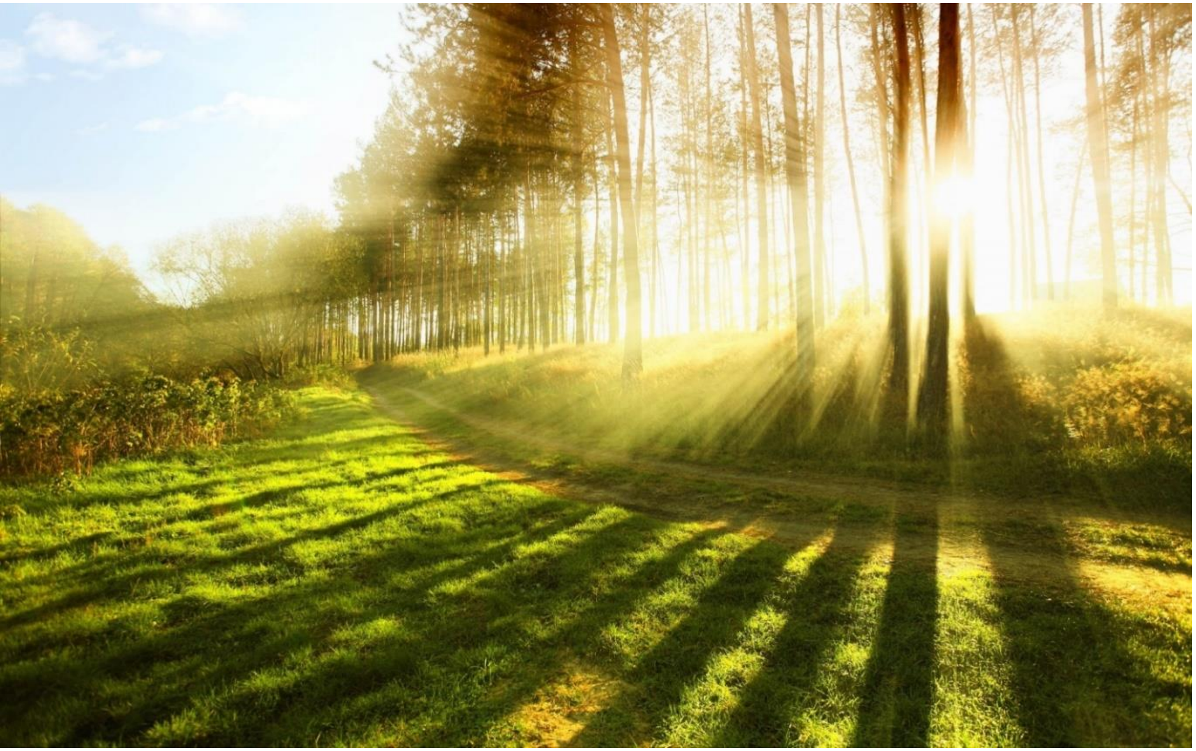
$$\delta A = (p(T_1, V_1) - p(T_2, V_1))\Delta V$$

$$\delta A = (p(T_1, V_1) - p(T_2, V_1))\Delta V \approx \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T \Delta V$$

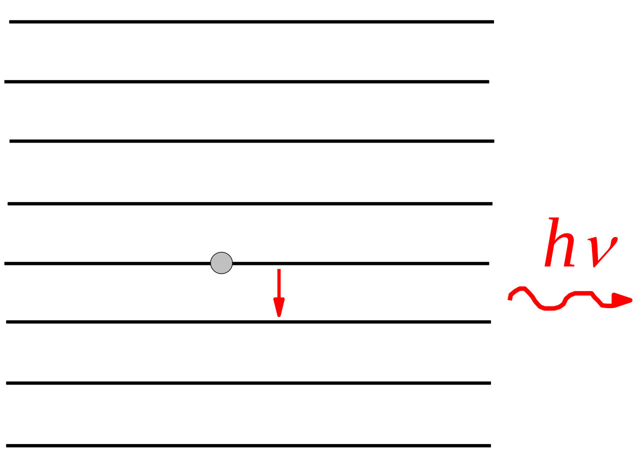
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}$$

Законы и термодинамика излучения

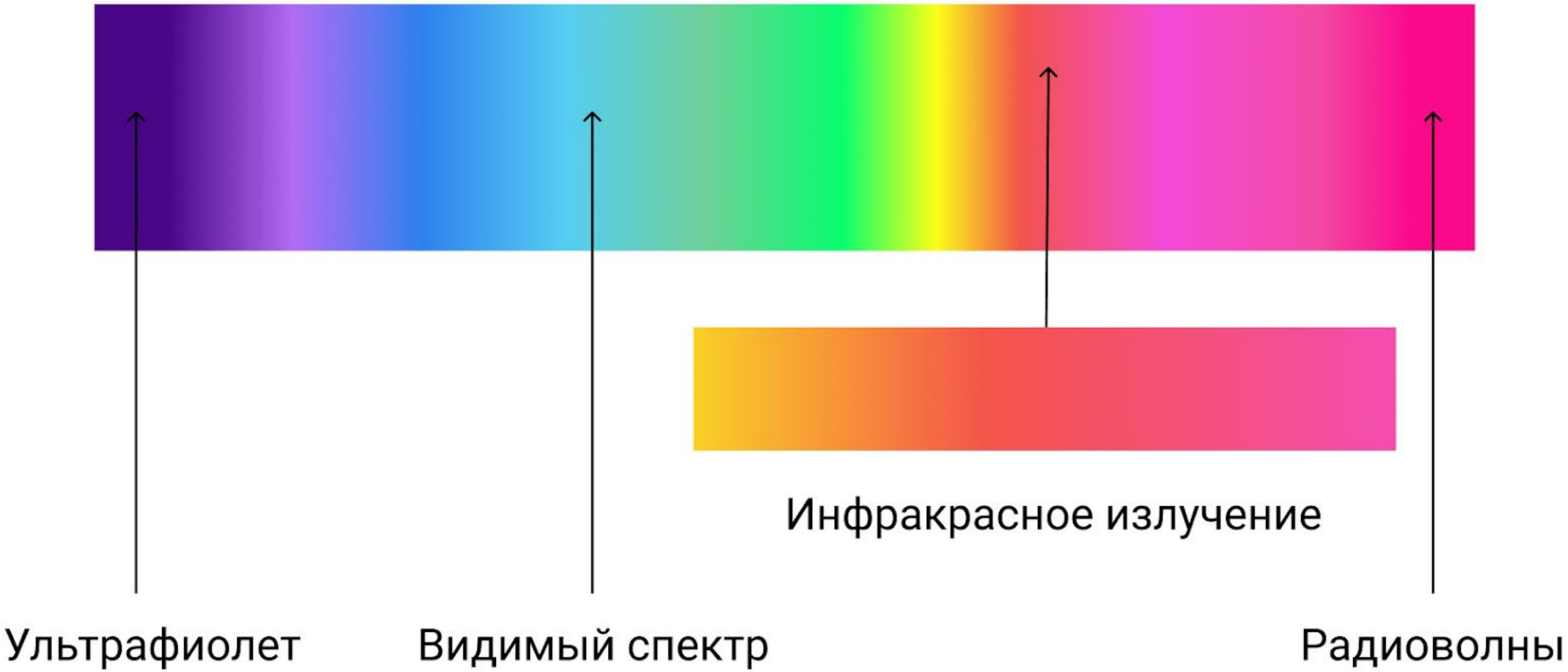


Свет имеет квантовую природу, обусловлен появлением фотонов при переходах между энергетическими уровнями атомов и молекул



$$\nu = c/\lambda$$

Электромагнитный спектр



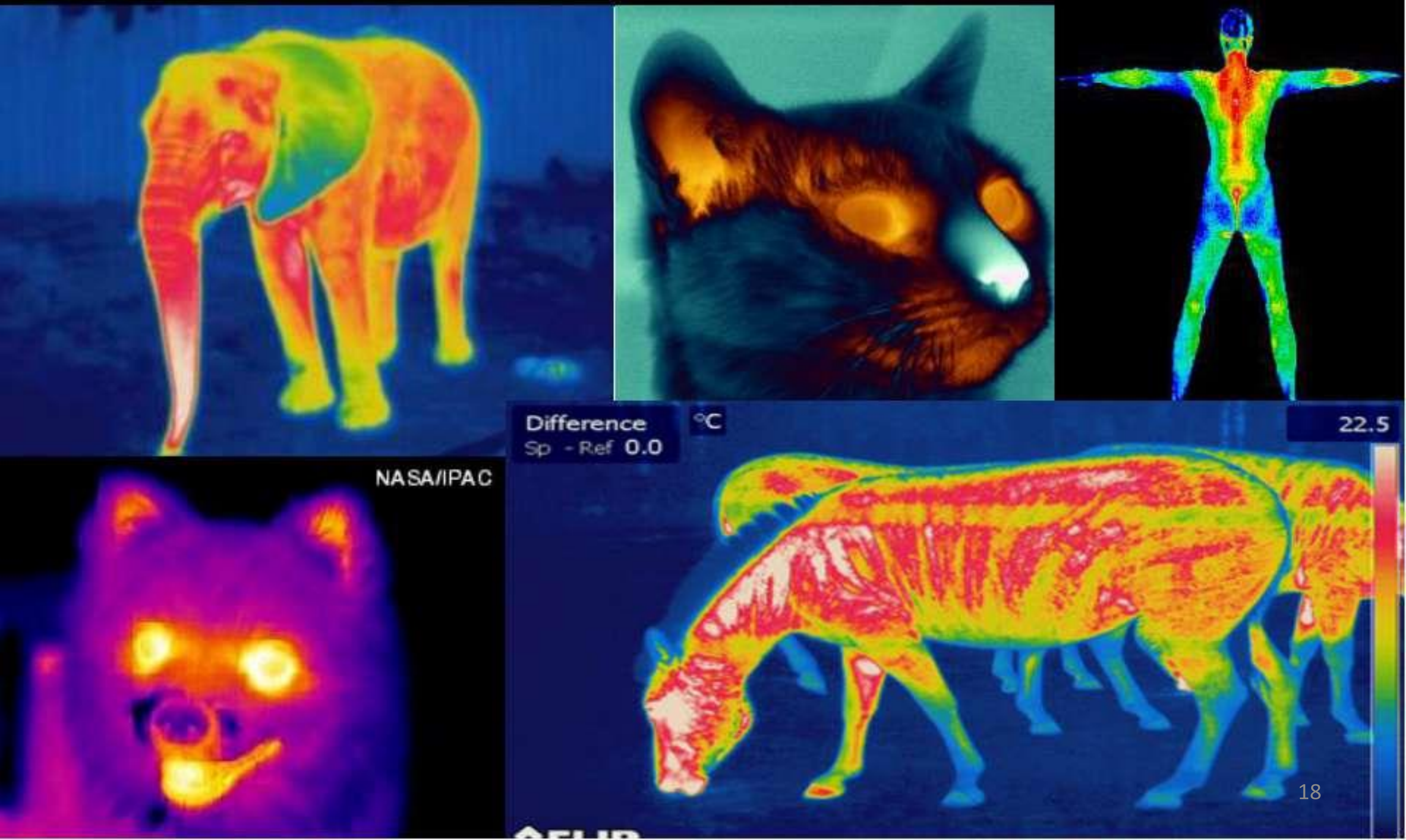
Переходы между колебательными и вращательными уровнями

Переходы между электронными уровнями в атомах и молекулах

коллективные колебания и вращения молекул

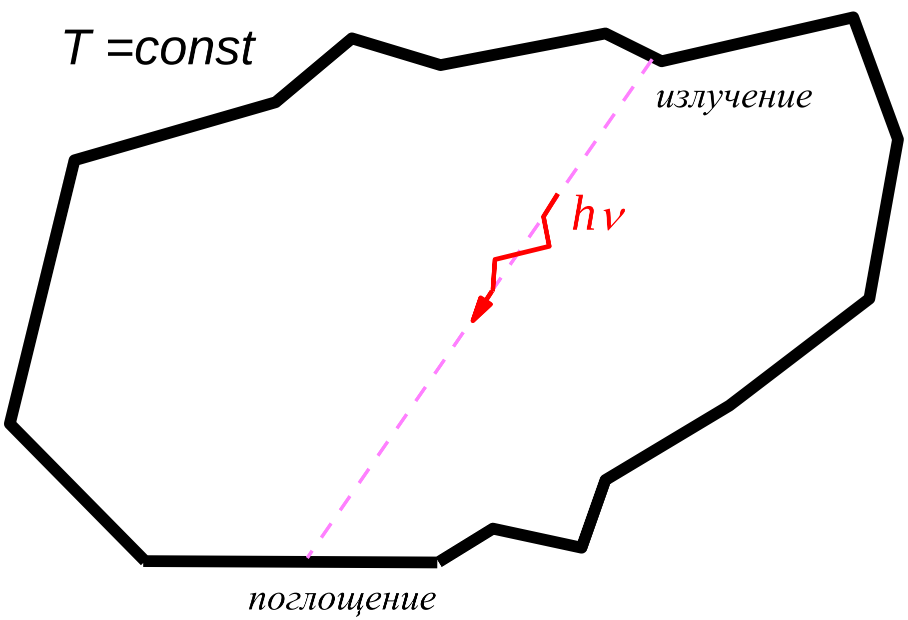
Цвет	Диапазон длин волн, нм
Красный	620—760
Оранжевый	590—620
Жёлтый	560—590
Зелёный	500—560
Голубой	480—500
Синий	450—480
Фиолетовый	380—450

Инфракрасные волны излучаются любым теплым объектом.



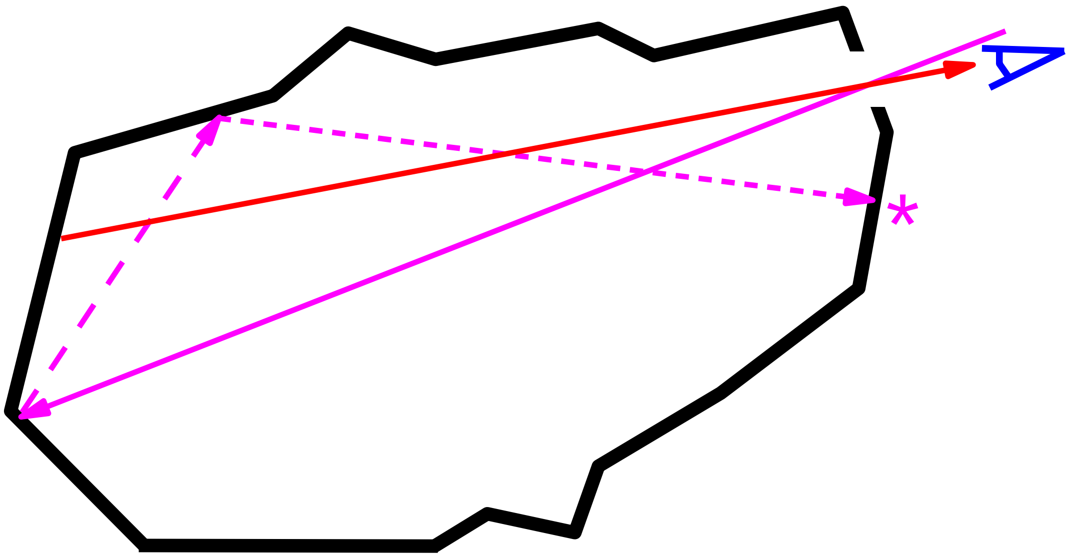
Газ фотонов, черное излучение

Излучение имеет двойственную природу: это и волны, и поток частиц – фотонов. Фотоны между собой не взаимодействуют – аналогия с идеальным газом.



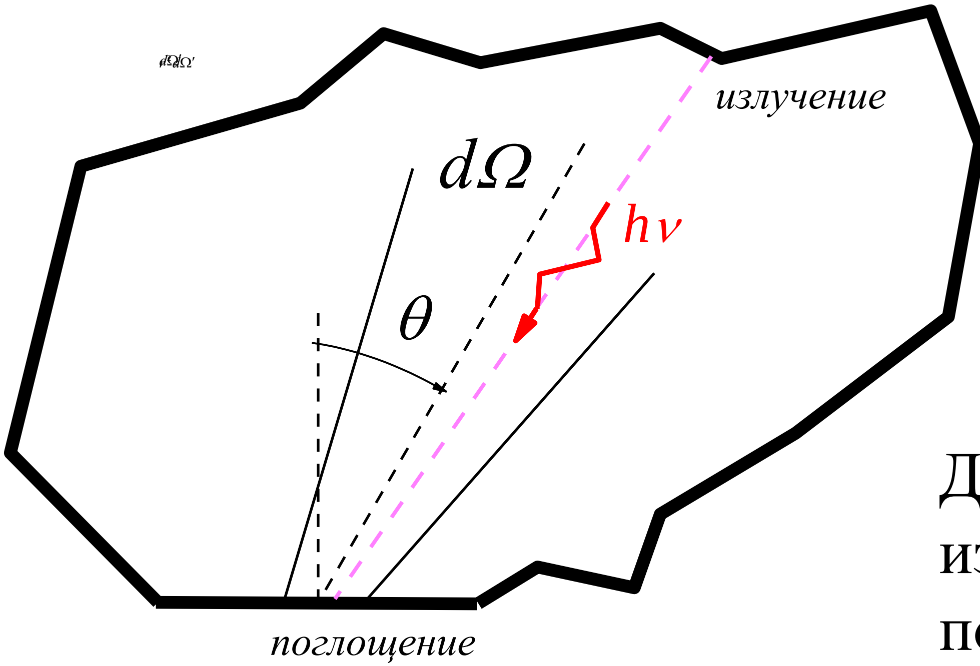
Внутри находящейся при постоянной температуре замкнутой полости с излучающими и поглощающими стенками устанавливается равновесие.

Равновесное излучение в полости называется **черным излучением.**



Из малого отверстия в полости исходит только черное излучение

Абсолютно черное тело – когда нет отражения.



Плотность энергии излучения внутри полости: $u(T) = U(T)/V$.

Дифференциальный поток энергии излучения на поверхность полости:

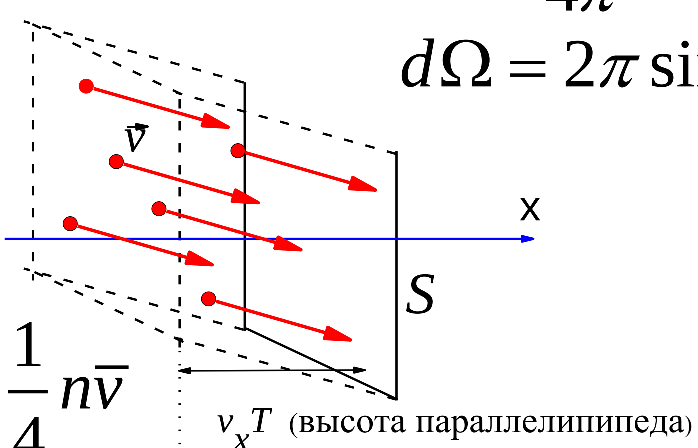
Аналогия с потоком молекул:

$$dJ(\vec{v}) = v dW(v) n \cos\theta \frac{d\Omega}{4\pi}$$

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$$

$$dI_0(T) = cu(T)\cos\theta \frac{d\Omega}{4\pi}$$

$$= \frac{1}{2} cu(T)\cos\theta \sin\theta d\theta$$



$$J = \frac{1}{4} n\bar{v}$$

$$I_0(T) = \frac{c}{2} u(T) \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta = \frac{c}{4} u(T)$$

Учтем, что излучение может иметь разные частоты ν. Введем парциальную плотность энергии излучения в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, $\rho(\nu,T)$. Причем

$$u(T) = \int_0^\infty \rho(\nu,T)\,d\nu$$

Парциальный поток $$i_0(\nu,T) = \frac{c}{4}\rho(\nu,T)$$

Введем излучательную способность поверхности стенок $E_0(T)$ как величину полной энергии, излучаемой во все стороны в полость в единицу времени с единицы площади – то есть это поток излучаемой с поверхности энергии. В равновесии для абсолютно черного тела он равен падающему потоку $I_0(T)$:

$$E_0(T) = I_0(T) = \frac{c}{4} u(T)$$

Парциальная излучательная способность стенок $e_0(\nu, T)$

В равновесии для абсолютно черного тела

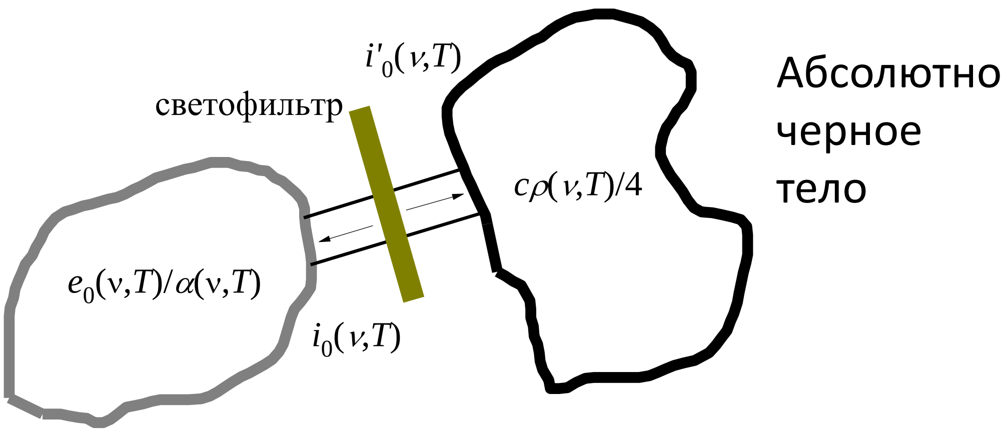
$$e_0(\nu, T) = i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T)$$

Закон Кирхгофа

Если материал стенок полости не является абсолютно черным, то условие баланса падающей и излучаемой энергии:

$$e_0'(\nu, T) = \alpha(\nu, T) i_0(\nu, T)$$

$\alpha(\nu, T) \le 1$ - безразмерный коэффициент поглощения (для абсолютно черного тела равен 1).



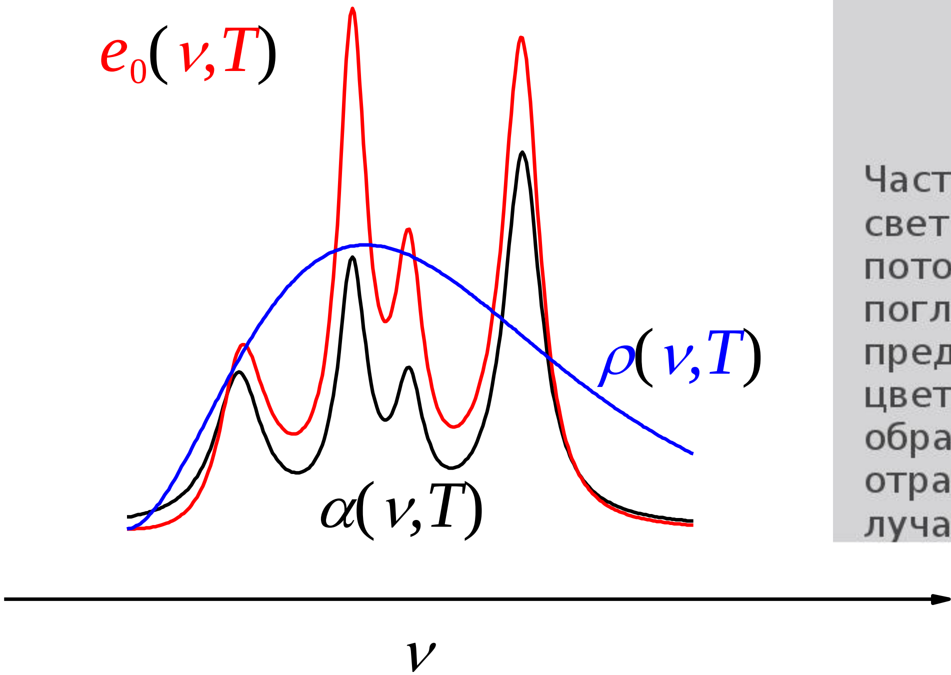
$$i_0'(\nu, T) = i_0(\nu, T)$$

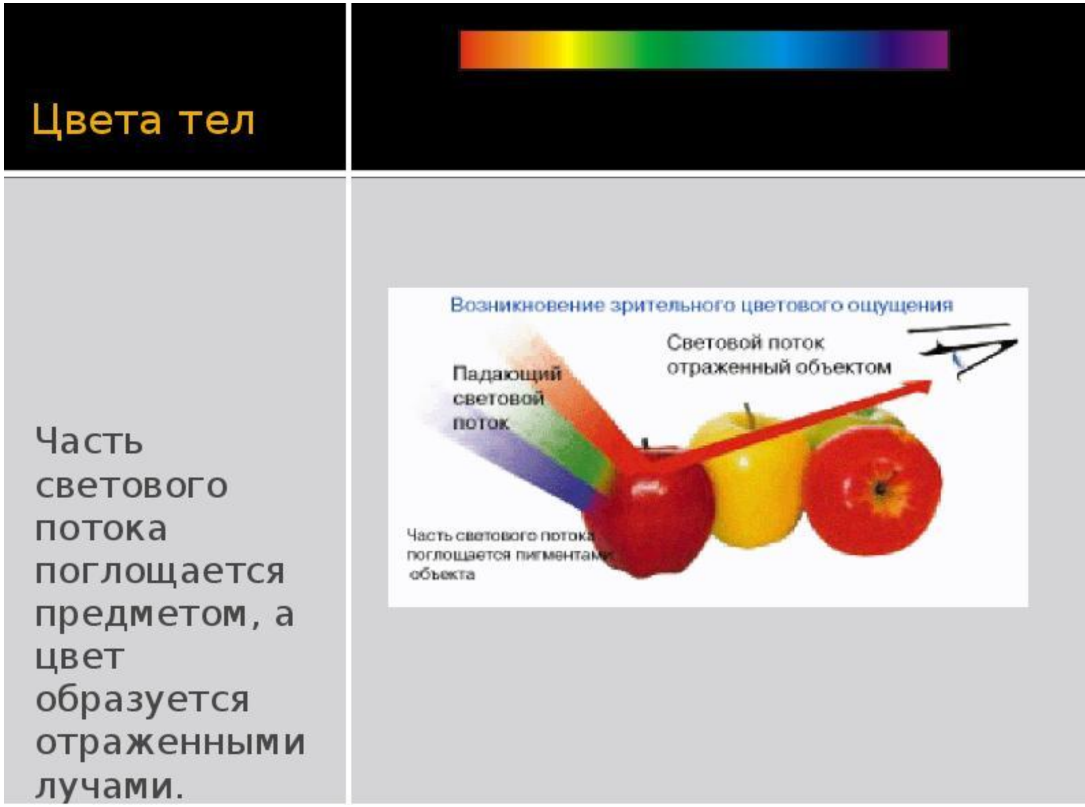
Отсюда

$$\frac{e_0'(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)} = i_0(\nu, T) = \frac{c}{4}\rho(\nu, T)$$

Закон Кирхгофа: Отношение излучательной способности к его поглощательной способности для всех тел одинаково при данной температуре.

Спектр излучения $e_0(\nu,T)$,
Спектр поглощения $\alpha(\nu,T)$
Универсальный спектр $\rho(\nu,T)$

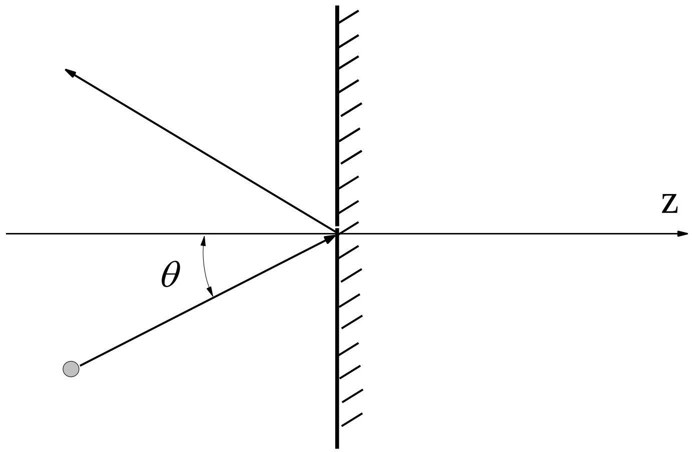




$$\frac{e_0'(\nu,T)}{\alpha(\nu,T)} = \frac{c}{4}\rho(\nu,T)$$

Спектральная плотность энергии черного излучения зависит только от температуры и не зависит от материала стенок

Давление фотонного газа



Давление идеального газа:

$$p = mn\overline{v_z^2} = n\overline{P_z v_z} = n\overline{Pv\cos^2\theta}$$

где P – импульс. Для фотонов $P = \varepsilon/c$, где ε - энергия. Тогда:

$$p = n\bar{\varepsilon}\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{3}n\bar{\varepsilon} = \frac{1}{3}u(T)$$

Для газа: $p = \dfrac{2}{3}n\dfrac{\overline{mv^2}}{2}$

Таким образам, равновесное излучение в полости имеет температуру, объем и давление.

Закон Стефана-Больцмана

$$p = \frac{1}{3}u(T)$$

$$U(T,V) = u(T)V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$u(T) = T\frac{1}{3}\frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3}u(T)$$

$$\frac{du(T)}{u(T)} = 4\frac{dT}{T}$$

После интегрирования

$$u(T) = aT^4,$$

где a – так называемая радиационная постоянная. Тогда

$$p = \frac{a}{3}T^4$$

(уравнение состояния фотонного газа).

Для потока энергии излучения имеем

$$\boxed{E_0(T) = \frac{c}{4}u(T) = \frac{ca}{4}T^4 = \sigma T^4}$$

Это **закон Стефана–Больцмана**.

$\sigma = ca/4$ называется постоянной Стефана–Больцмана.

Из закона Кирхгофа следует, что σ не зависит от природы материала, то есть является универсальной константой.

Закон Стефана–Больцмана может быть применен не только для равновесного излучения в полости (полость понадобилась здесь только для проведения термодинамических расчетов), но к находящимся при постоянной температуре любым излучающим поверхностям.

1 квадратный метр поверхности любого материала при $0^{o}C$ излучает около 300 ватт энергии.