

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

А. А. Онищук

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Часть I

Основы химической термодинамики

Учебное пособие

Новосибирск
2015

УДК 544.3
ББК Г24.5
О-58

Рецензент
д-р. физ.-мат. наук, проф. С. А. Дзюба

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

Онищук, А. А.

О-58

Химическая термодинамика : учеб. пособие / А. А. Онищук; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2015. – Ч. I. Основы химической термодинамики. – 86 с.

ISBN 978–5–4437–0427–2

Настоящее учебное пособие содержит первую часть курса химической термодинамики, читаемого студентам 3-го курса физического факультета Новосибирского государственного университета. В пособии приведены фундаментальные понятия термодинамики, основы термохимии, рассмотрены функции состояния термодинамических систем. Пособие предназначено для студентов ФФ НГУ.

УДК 544.3
ББК Г24.5

ISBN 978–5–4437–0427–2

© Новосибирский государственный университет, 2015
© Онищук А. А., 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Основные понятия	7
1.1. Термодинамические системы.....	7
1.2. Температура.....	9
1.3. Внутренняя энергия, работа и теплота.....	9
1.4. Термическое уравнение состояния идеального газа.....	11
1.5. Работа расширения идеального газа против внешнего давления.....	13
1.6. Работа расширения в равновесном и неравновесном процессах.....	14
1.7. Энтальпия.....	16
1.8. Условие полного дифференциала.....	17
Глава 2. Свойства газов	18
2.1. Кинетическая энергия идеального газа.....	18
2.2. Распределение молекул по скоростям.....	20
2.3. Барометрическая формула.....	23
2.4. Реальные газы.....	25
Глава 3. Первый закон термодинамики	30
3.1. Формулировка первого закона термодинамики для различных термодинамических систем.....	30
3.2. Теплоемкость.....	32
3.3. Уравнение адиабаты для идеального газа.....	37
Глава 4. Термохимия	39
4.1. Теплота процесса. Закон Гесса.....	39
4.2. Следствия из закона Гесса.....	41
4.3. Зависимость тепловых эффектов от температуры.....	42
4.4. Теплота образования.....	44
4.5. Теплота сгорания.....	46
Глава 5. Второй закон термодинамики	47
5.1. Формулировка второго закона термодинамики.....	47
5.2. Цикл Карно.....	49
5.3. Энтропия. Закон возрастания энтропии.....	52
5.4. Третье начало термодинамики.....	57
5.5. Расчет энтропии.....	58
5.5.1. Фазовые переходы.....	58
5.5.2. Изменение энтропии при равновесном изотермическом расширении идеального газа.....	58
5.5.3. Нагревание вещества при постоянном объеме.....	59
5.5.4. Нагревание газа при постоянном давлении.....	59

5.5.5. Изменение энтропии идеального газа в общем случае.....	60
5.5.6. Смешение двух идеальных газов (изотермически-изобарный процесс).....	60
5.5.7. Расчет изменения энтропии в неравновесном процессе.....	61
Глава 6. Функции состояния U, H, F, G, Ω. Химический потенциал. Работа внешнего источника.....	63
6.1. Внутренняя энергия.....	63
6.2. Энтальпия.....	64
6.3. Свободная энергия Гельмгольца.....	65
6.4. Свободная энергия Гиббса.....	66
6.5. Условия, определяющие направленность химической реакции.....	67
6.6. Химический потенциал.....	69
6.7. Ω -потенциал.....	74
6.8. Минимальная работа, совершаемая внешним источником.....	76
6.9. Химический потенциал компонентов идеальной газовой смеси.....	79
6.10. Летучесть.....	81
Список литературы.....	85

ВВЕДЕНИЕ

Исторически термодинамика возникла как раздел физического учения о превращении теплоты в механическую работу. Мощный импульс развития был дан этой отрасли знаний в начале 19 в., когда началось интенсивное развитие производительных сил. Широкое использование паровой машины поставило перед наукой задачу теоретического изучения работы тепловых машин с целью повышения их эффективности. Большой вклад в развитие термодинамики внес в 1820-х гг. французский физик С. Карно, доказавший теоремы о максимальном коэффициенте полезного действия тепловых двигателей. Эти теоремы позволили сформулировать один из основных законов термодинамики – второе начало. В 1840-х гг. в результате исследований Р. Майера и Д. Джоуля был установлен механический эквивалент теплоты, и на этой основе открыт закон сохранения и превращения энергии, называемый первым началом термодинамики. В виде оформленной системы знаний термодинамика появилась в 1850-х гг. в трудах Р. Клаузиуса и У. Томсона (Кельвина), давших современные формулировки второго начала термодинамики и определивших понятия энтропии и абсолютной температуры. Большое значение для термодинамики имели появившиеся в конце 19 в. работы Гиббса, в которых был создан новый метод термодинамических исследований (метод термодинамических потенциалов), установлены общие условия термодинамического равновесия, развита теория фаз и теория капиллярности.

В 20 в. термодинамика вышла за пределы первоначальных требований теплотехники и стала изучать закономерности тепловой формы движения материи в основном в равновесных системах и при переходе их в равновесное состояние. В зависимости от задач исследования современную термодинамику делят на физическую, химическую и техническую. *Физическая термодинамика* изучает общие теоретические основы термодинамики, а также устанавливает методы термодинамического исследования различных свойств изучаемых систем. *Химическая термодинамика* использует теоретические основы термодинамики при исследовании химических превращений. Она рассматривает термодинамические явления в области химии, а также зависимости термодинамических свойств веществ от их состава и агрегатного состояния. Химическая термодинамика включает в себя термохимию, учение о химическом равновесии и теорию растворов, термодинамику поверхностных явлений и другие разделы. *Техническая термодинамика* использует основные законы термодинамики при изучении взаимного превращения теплоты и работы.

Особенностью термодинамики является тот факт, что она рассматривает тела, состоящие из большого количества молекул. Классическая термодинамика не принимает во внимание поведение и свойства отдельных мо-

лекул, взаимодействие между ними, энергетические превращения внутри тел. Термодинамика имеет дело с макроскопическими переменными – объемом, давлением, температурой, концентрацией и т. п. и с соотношениями между ними. Поэтому термодинамический метод описания материальных систем существенно отличается от подхода статистической физики, в котором фигурируют положение и импульсы отдельных частиц системы. Предмет изучения термодинамики и статистической физики в значительной мере один и тот же – закономерности теплового движения равновесных систем. Отличие их друг от друга заключается в методах исследования.

Термодинамика не рассматривает механизм и скорость процессов, она устанавливает лишь общие закономерности превращений энергии в макроскопических телах. Таким образом, в некотором смысле химическая термодинамика является противоположностью химической кинетики, но вместе эти две дисциплины являются мощным инструментом исследования химических превращений.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

1.1. Термодинамические системы

Объектом изучения в термодинамике является термодинамическая система. Системой называют тело или группу тел, отделенных от окружающей среды мысленно или реально. Другими словами, под системой понимается совокупность тел любой физико-химической природы, которая полностью характеризуется некоторым числом не зависящих друг от друга макроскопических параметров. Если какую-нибудь совокупность тел рассматривать в качестве системы, то все остальные материальные тела будут являться внешними по отношению к этой системе.

Система может быть либо гомогенной (однородной), обладающей одними и теми же свойствами в любой точке (или же свойства которой изменяются непрерывно при переходе от одной точки к другой), либо гетерогенной, состоящей из нескольких разнородных частей или веществ в различных агрегатных состояниях. Гомогенные части гетерогенной системы, отделенные от остальной ее части границами (поверхностями раздела), называются фазами.

Системы могут быть открытыми, закрытыми и изолированными. Система, которая обменивается энергией и веществом с окружающей средой, называется открытой системой. Система, которая обменивается энергией и не обменивается веществом с окружающей средой, называется закрытой системой. Изолированная система не обменивается ни энергией, ни веществом с окружающей средой.

Полная совокупность свойств системы называется состоянием системы. Состояние макроскопической системы определяется некоторым количеством независимых термодинамических параметров, полностью характеризующих это состояние. Под термодинамическими параметрами подразумевают физические свойства, характеризующие макроскопическое состояние тел. Такими параметрами могут быть, например, температура, объем, напряженности электрического и магнитного полей и т. п. Состояние системы может зависеть как от внутренних, так и от внешних параметров. Величины, описывающие состояние внешних тел, с которыми взаимодействует изучаемая система, называются внешними параметрами, а величины, которые относятся к изучаемой системе – внутренними параметрами.

Интенсивные свойства системы – такие ее свойства, которые не зависят от размера системы или ее массы (температура, давление, плотность, концентрация, химический потенциал).

С другой стороны, свойства, значения которых изменяются пропорционально размерам или массе системы при ее разбиении на части, не на-

рушающем равновесного состояния, называются экстенсивными свойствами (масса компонентов, объем, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия и др.).

Физические величины, имеющие определенное значение для каждого равновесного состояния системы, называются термодинамическими величинами или параметрами состояния. К ним относятся, например, температура, давление, внутренняя энергия, энтальпия и энтропия. Параметры, которые поддаются непосредственному измерению (интенсивные свойства), называют основными параметрами состояния. Параметры состояния, которые не поддаются непосредственному измерению (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, свободная энергия Гельмгольца и т. д.), рассматривают как функции основных параметров состояния (функции состояния). Другими словами, функциями состояния называются такие величины, изменения которых при переходе системы из одного состояния в другое определяются только параметрами начального и конечного состояний, т. е. не зависят от пути, по которому система переходила из одного состояния в другое.

Термодинамическим процессом называется всякое изменение, происходящее в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из ее термодинамических параметров. Таким образом, термодинамический процесс в системе есть изменение ее состояния.

Равновесным состоянием системы называется такое состояние, которое не изменяется во времени, причем это постоянство не обусловлено протеканием какого-либо внешнего (по отношению к системе) процесса. Отсутствие протекания такого процесса фактически означает отсутствие потоков вещества или энергии в системе.

Стационарное состояние – такое состояние системы, при котором свойства системы не меняются во времени, но имеют место потоки вещества или энергии (или и того и другого).

Под равновесными процессами в термодинамике понимают процессы, проходящие через ряд равновесных состояний. Они протекают бесконечно медленно, т. е. изменение параметров, описывающих систему за конечный промежуток времени, бесконечно мало. Рассмотрим пример равновесного процесса. Пусть в цилиндре под поршнем находится газ. Если бесконечно медленно повышать температуру газа, то система будет проходить через ряд равновесных состояний. Для всех точек системы значения давления P и температуры T будут одними и теми же.

Неравновесные процессы – это такие процессы, при которых за конечный промежуток времени происходит конечное изменение параметров системы и, следовательно, равновесие системы нарушается.

Круговой процесс (цикл) – ряд изменений параметров состояния, заканчивающийся тем, что все они возвращаются к своим исходным значениям.

1.2. Температура

Одним из основополагающих принципов термодинамики является положение о существовании температуры. Это положение вытекает из опыта, который показывает, что если две равновесные системы А и В привести в тепловой контакт, то независимо от различия или равенства у них внешних параметров они или остаются по-прежнему в состоянии термодинамического равновесия, или равновесие в них нарушается и спустя некоторое время в процессе теплообмена обе системы приходят в новое равновесное состояние. Следовательно, состояние термодинамического равновесия системы определяется не только ее внешними параметрами, но и еще одной величиной T , характеризующей ее внутреннее состояние. Значения T при тепловом контакте различных равновесных систем в результате обмена энергией становятся для них одинаковыми, как при продолжающемся тепловом контакте, так и после его устранения. Эта величина, выражающая состояние внутреннего движения равновесной системы, имеющая одно и то же значение у всех частей сложной равновесной системы независимо от числа частиц в них, называется температурой. Будучи интенсивным параметром, температура в этом смысле является мерой интенсивности теплового движения. Положение о существовании температуры может быть сформулировано также следующим образом: состояние термодинамического равновесия определяется совокупностью внешних параметров и температурой.

Таким образом, температура является одним из основных независимых параметров и имеет важное значение в термодинамике. Она не может быть выражена через такие основные величины, как масса, длина, время, но ее можно качественно определить как функцию состояния, которая определяет направление передачи количества теплоты.

1.3. Внутренняя энергия, работа и теплота

Всякая термодинамическая система состоит из огромного числа атомов и молекул, находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой этого движения является энергия. Полная энергия системы разделяется на внешнюю и внутреннюю. Часть энергии, состоящая из энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних сил, называется внешней энергией. Остальная часть энергии системы называется внутренней энергией. В термодинамике не рассматри-

ваются движение системы как целого и изменение ее потенциальной энергии при таком движении, поэтому энергией системы является ее внутренняя энергия. Заметим, что потенциальная энергия системы в поле внешних сил входит в состав внешней энергии лишь при условии, что термодинамическое состояние системы при перемещении ее в поле внешних сил не меняется. Если же при перемещении системы во внешнем поле меняется ее состояние, то часть этой потенциальной энергии войдет в состав внутренней энергии системы.

Внутренняя энергия U системы состоит из энергии разных видов движения и взаимодействия входящих в систему частиц: энергия поступательного и вращательного движений молекул и колебательного движения атомов, энергия молекулярного взаимодействия, внутриатомная энергия заполненных электронных уровней, внутриядерная энергия и др. Таким образом, внутренняя энергия системы есть сумма всех видов энергий движения и взаимодействия частиц, составляющих систему. Внутренняя энергия является функцией внутренних параметров состояния: температуры, давления, состава системы и др. и однозначно определяет состояние системы, т. е. является функцией состояния. Определение полного запаса внутренней энергии невозможно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное внутренней энергии. Поэтому в термодинамике рассматривают изменение внутренней энергии, т. е. разность конечного и начального значений энергии. Внутренняя энергия – величина аддитивная, т. е. для сложной системы равна сумме внутренних энергий ее независимых частей.

При взаимодействии термодинамической системы с окружающей средой происходит обмен энергией. При этом возможны два различных способа передачи энергии от системы к внешним телам. Первый способ передачи энергии связан с изменением внешних параметров; передача энергии вторым способом происходит без изменения внешних параметров, но с изменением внутреннего параметра – энтропии. Энергия, переданная первым способом, называется работой, а энергия, переданная вторым способом – теплотой. Сам же процесс передачи теплоты называется теплообменом.

С молекулярно-кинетической точки зрения теплота связана с движением атомов и молекул, из которых состоят тела; она представляет собой микрофизическую форму передачи энергии от одного тела к другому путем непосредственного молекулярного взаимодействия, т. е. посредством обмена энергией между хаотически движущимися частицами обоих тел. Работа, в отличие от теплоты, представляет собой макроскопическую упорядоченную форму передачи энергии путем взаимного действия тел друг на друга. В данном курсе мы в основном будем рассматривать механиче-

скую работу, совершение которой проявляется в направленном перемещении макроскопических масс вещества.

Работа W , совершенная системой, и количество теплоты Q имеют размерность энергии, но работа и теплота не являются видами энергии, они представляют собой два различных способа передачи энергии, рассматриваемые в термодинамике. Работа W и количество теплоты Q отличны от нуля только при процессе, который испытывает система; состоянию же системы не соответствует какое-либо значение W или Q , и поэтому бессмысленно говорить о запасе теплоты или работы в теле. Принято считать работу W положительной, если она совершается системой над внешними телами, а количество теплоты Q считается положительным, если теплота передается системе.

1.4. Термическое уравнение состояния идеального газа

Одним из важнейших объектов изучения термодинамики является так называемый идеальный газ. Под этим названием подразумевают газ, взаимодействие молекулами которого настолько слабо, что им можно пренебречь. Физически допустимость такого пренебрежения может быть обеспечена либо малостью взаимодействия частиц при любых расстояниях между ними, либо достаточной разреженностью газа. В последнем, наиболее важном случае, разреженность газа приводит к тому, что его молекулы почти всегда находятся на значительных расстояниях друг от друга, на которых силы взаимодействия уже достаточно малы.

Для химически однородной термодинамической системы (газ, жидкость, изотропное твердое тело) при отсутствии внешних полей (гравитационного, электрического, магнитного) число независимых параметров, однозначно определяющих равновесное состояние системы, будет равно двум из трех (давления P , объема V , температуры T), так как любой из этих трех параметров является однозначной функцией двух заданных. Уравнение, устанавливающее связь между давлением, температурой и удельным объемом среды постоянного состава, называется термическим уравнением состояния. Это уравнение в общем виде может быть записано следующим образом:

$$f(P, V, T) = 0. \quad (1)$$

Термодинамика ничего не говорит относительно функциональной формы уравнения состояния, и нахождение уравнений состояния конкретных систем есть задача не только термодинамики, но молекулярной и статистической физики. Можно отметить, что для каждого вещества характер функциональной связи индивидуален и термодинамические свойства описываются конкретным для данного вещества уравнением состояния. Даже для газов, свойства которых изучены наиболее полно по сравнению с жид-

ким и твердым телом, вопрос построения уравнения состояния окончательно не решен. Теория уравнения состояния в настоящее время хорошо разработана лишь для «идеального» газа и в меньшей степени для плотных газов.

Уравнение состояния идеального газа, имеющее название Клапейрона – Менделеева, было получено путем объединения уравнений Бойля – Мариотта и Гей-Люссака и Шарля. В формальном виде для газа, состоящего из молекул одного сорта, оно записывается в виде

$$PV = \nu RT, \quad (2)$$

где P и V – давление газа и объем системы соответственно, T – температура, ν – число молей газа в системе, $R = 8.314$ Дж/(моль K) – универсальная газовая постоянная. Разделив правую и левую части уравнения (2) на объем, получим

$$P = cRT, \quad (3)$$

где $c = \frac{\nu}{V}$ есть молярная концентрация газа. Уравнение (3) можно записать через счетную концентрацию n (число молекул на единичный объем) в виде:

$$P = nkT, \quad (4)$$

где $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/ K – постоянная Больцмана, связанная с R выражением $R = N_A k$, где N_A – число Авогадро. Используя уравнение (2), можно дать термодинамическое определение идеального газа: идеальным газом является такой газ, который подчиняется уравнению Клапейрона – Менделеева. Зависимость P от V для идеального газа при постоянной температуре можно графически представить в виде кривых, которые называют изотермами (рис. 1).

Уравнение состояния (2) применимо не только к индивидуальному газу, но и к смеси идеальных газов в любой пропорции. Пусть в смеси присутствуют газы нескольких сортов. Обозначим эти сорта 1, 2, ..., i . Каждый газ, входящий в состав смеси, характеризуется своим парциальным давлением. Оно представляет собой давление, которое производило бы имеющееся в смеси количество данного газа, если бы он один занимал при той же температуре весь объем, занимаемый смесью. Согласно закону Дальтона общее давление смеси газов, находящихся в определенном объеме, равно сумме парциальных давлений всех входящих в него газов, т. е.

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_i, \quad (5)$$

где P_1, P_2, \dots, P_i – парциальные давления газов. Если газовая смесь содержит $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i$ молей газов различных сортов, то общее число молей будет равно $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_i$. Пусть общий объем смеси, занимаемый при температуре T , будет равен V , тогда очевидно, что для парциальных давлений

этих компонентов в смеси должны быть справедливы следующие соотношения:

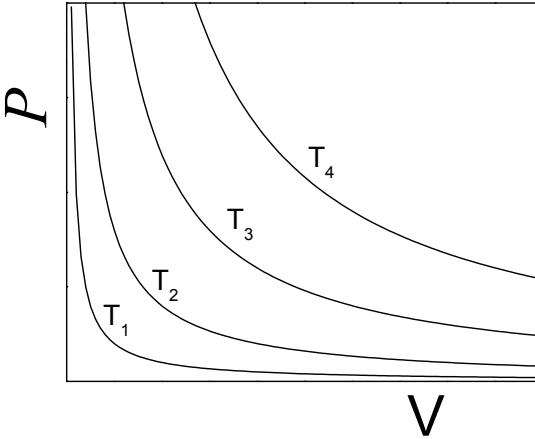


Рис. 1. Изотермы идеального газа

$$P_1 = \frac{\nu_1 RT}{V}, \quad P_2 = \frac{\nu_2 RT}{V}, \quad \dots, \quad P_i = \frac{\nu_i RT}{V}. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5), получим

$$P = (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_i) \frac{RT}{V} = \nu \frac{RT}{V}. \quad (7)$$

Если разделить одно из уравнений (6) на (7), то получим

$$P_i = \frac{\nu_i}{\nu} P. \quad (8)$$

Таким образом, мы получили, что парциальное давление газа i -го сорта есть общее давление, умноженное на мольную долю данного газа в смеси.

1.5. Работа расширения идеального газа против внешнего давления

Представим себе сосуд с поршнем, который может двигаться без трения. Пусть сосуд заполнен газом. Обозначим внешнее давление окружающей среды через P . При расширении газ совершает работу, равную $W = F\Delta x$, где F – сила, действующая на поршень со стороны внешнего давления, Δx – пройденное поршнем расстояние. Учитывая, что $F = P \cdot A$ (где P – внешнее давление, A – площадь поверхности поршня) и $A \cdot \Delta x = \Delta V$ (где ΔV – изменение объема системы в результате движения поршня), получим, что работа расширения против внешнего давления равна

$$W = P\Delta V. \quad (9)$$

В дифференциальном виде выражение для работы запишется следующим образом:

$$\delta W = PdV. \quad (10)$$

Представим себе, что газ в сосуде является идеальным, тогда состояние этого газа описывается уравнением Клапейрона – Менделеева (2). Тогда в равновесном изотермическом процессе работа расширения газа против внешнего давления будет

$$W = \int \delta W = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} PdV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (11)$$

где V_1 и V_2 – начальный и конечный объемы газа. Заметим, что величина P в уравнении (11) равна давлению газа (поскольку имеет место механическое равновесие между газом и внешней средой). Заметим также, что знак δ указывает на то, что работа не есть полный дифференциал. Учитывая уравнение (2), можно переписать выражение для работы расширения в виде

$$W = \nu RT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (12)$$

1.6. Работа расширения в равновесном и неравновесном процессах

Рассмотрим сосуд с поршнем, нагруженным четырьмя грузиками одинаковой массы (рис. 2). Общая масса грузиков создает внешнее давление P_1 . В начальный момент имеет место равновесие в системе, т. е. внутреннее давление равно внешнему P_1 . В результате поршень не движется. Это исходное равновесие изображено на рис. 3 точкой M . После снятия одного грузика внешнее давление уменьшится, а объем газа увеличится. Новое равновесное состояние изображено точкой 1 на рис. 3. После снятия второго, третьего и четвертого грузиков давление и объем будут меняться аналогично. Соответствующие точки равновесия обозначены 2, 3, 4. Обозначим конечное состояние равновесия точкой N . Изменение давления и объема газа от точки M до N изображается нижней ломаной кривой MN . Площадь под этой ломаной линией равна работе расширения газа $W_{расц}$ против внешнего давления: $W_{расц} = \sum P_i \Delta V_i$. Если теперь постепенно нагружать поршень грузиками, то газ будет сжиматься (верхняя ломаная линия NM). Площадь под верхней линией равна работе сжатия газа $W_{сж}$. Как видно из рисунка, $W_{сж} > W_{расц}$. Разность $W_{сж} - W_{расц}$ равна работе, затраченной на то, чтобы система вернулась в свое исходное состояние. Если теперь четыре гирьки заменить на восемь с массами в два раза меньшими, то получим рис. 4. Работа расширения увеличилась, а работа сжатия уменьшилась, и как следствие, разность $W_{сж} - W_{расц}$ уменьшилась. Если

поршень нагрузить бесконечным числом грузиков с бесконечно малой массой, то на линии MN получится бесконечное число точек. При этом верхняя и нижняя ломаные линии сольются в одну гладкую линию (рис. 4). Разность $W_{сж} - W_{расш} = 0$. Процессы сжатия и расширения протекают в этом случае бесконечно медленно. Такой процесс, который протекает бесконечно медленно и проходит через бесконечное число равновесных состояний, называется *равновесным процессом*. Равновесному процессу свойственна максимальная работа расширения.

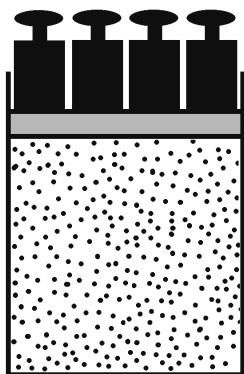


Рис. 2. Схематическое изображение сосуда с нагруженным поршнем

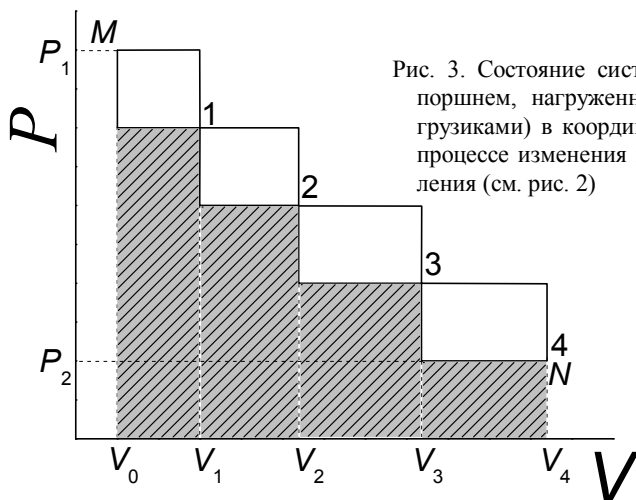


Рис. 3. Состояние системы (сосуд с поршнем, нагруженным четырьмя грузиками) в координатах $P - V$ в процессе изменения внешнего давления (см. рис. 2)

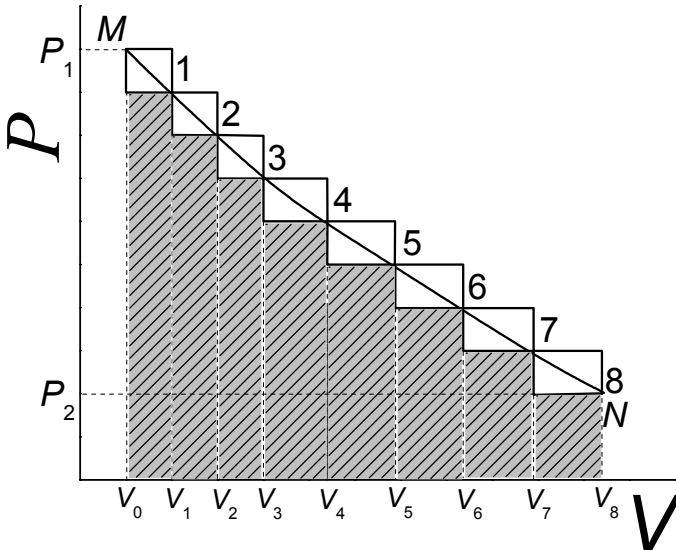


Рис. 4. Состояние системы (сосуд с поршнем, нагруженным восемью грузиками) в координатах $P - V$ в процессе изменения внешнего давления

1.7. Энтальпия

В термодинамике наряду с внутренней энергией U широко используют энтальпию H :

$$H = U + PV. \quad (13)$$

Таким образом, энтальпия представляет собой сумму внутренней энергии тела и работы, которую необходимо затратить, чтобы тело объемом V ввести в окружающую среду, имеющую давление P и находящуюся с телом в равновесном состоянии. Энтальпия системы аналогично внутренней энергии имеет вполне определенное значение для каждого состояния, т. е. является функцией состояния. Следовательно, в процессе изменения состояния для любого процесса перехода из исходного состояния (1) в конечное (2) имеем

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + \Delta(PV). \quad (14)$$

Для процесса, протекающего при постоянном давлении:

$$(\Delta H)_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + W, \quad (15)$$

где W – работа расширения. Энтальпия, как и внутренняя энергия, – величина аддитивная, т. е. для сложной системы равна сумме энтальпий ее независимых частей. Как и внутренняя энергия, энтальпия определяется с точностью до постоянного слагаемого. Эту функцию состояния удобно использовать при рассмотрении газофазных химических реакций при постоянном давлении, поскольку в этом случае энтальпия есть энергия, которую нужно затратить на изменение внутренней энергии и совершение работы расширения при изменении числа газообразных молекул в ходе реакции.

1.8. Условие полного дифференциала

В термодинамике часто могут встречаться уравнения типа

$$dZ = M(x, y)dx + N(x, y)dy, \quad (16)$$

где dZ является полным дифференциалом некоторой функции состояния Z , если выполняется условие

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (17)$$

Действительно, если $Z = Z(x, y)$ есть функция состояния, то ее полный дифференциал запишется в виде

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (18)$$

Из сравнения (16) и (18) видно, что $M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y$ и $N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x$. Тогда

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x}$$

и мы, таким образом, доказали справедливость уравнения (17) для функции Z , являющейся полным дифференциалом. Важно отметить, что если dZ является полным дифференциалом функции $Z(x, y)$, то значение интеграла от dZ будет определяться только начальным и конечным значениями системы:

$$\int_1^2 dZ = Z(x_2, y_2) - Z(x_1, y_1). \quad (19)$$

Из (19) следует, что интеграл от полного дифференциала по любому замкнутому контуру равен нулю:

$$\oint dZ = 0. \quad (20)$$

Последнее важное свойство нам, в частности, потребуется для того, чтобы ввести еще одну функцию состояния – энтропию.

ГЛАВА 2 СВОЙСТВА ГАЗОВ

2.1. Кинетическая энергия идеального газа

В дальнейшем при термодинамическом описании часто мы будем рассматривать идеальные газовые системы. Поэтому нам необходимо ввести некоторые уравнения, описывающие поведение идеальных газов. В основном мы будем рассматривать поведение газов в рамках молекулярно-кинетической теории. При описании идеального газа делается несколько предположений.

1. Суммарный объем всех молекул в системе много меньше объема самой системы. В этом смысле молекулы можно считать материальными точками.

2. Молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении.

3. Силы взаимного притяжения между молекулами малы, и ими можно пренебречь.

4. Молекулы испытывают упругие соударения друг с другом. Таким образом, общее количество кинетической энергии в системе не меняется.

Первым делом нам нужно получить выражение, связывающее давление с кинетической энергией идеального газа. Это выражение нам впоследствии потребуется для записи выражения для теплоемкости идеального газа.

Рассмотрим некую поверхность площади A в объеме, заполненном газом при температуре T и давлении P . Сила F , действующая на эту поверхность со стороны газа, равна суммарному импульсу, полученному стенкой от ударившихся молекул за единицу времени:

$$F = PA = \overline{\Delta p} \frac{N}{\Delta t}, \quad (21)$$

где $\overline{\Delta p}$ – среднее изменение импульса при ударе молекулы о стенку, N – число молекул, ударившихся за время Δt о стенку. Пусть ось x направлена по нормали к поверхности (рис. 5). При ударе одной молекулы ее импульс Δp меняется на противоположный, поэтому

$$\Delta p = m\mathbf{v}_x - (-m\mathbf{v}_x) = 2m\mathbf{v}_x, \quad (22)$$

где \mathbf{v}_x – проекция скорости на ось x . Рассмотрим бесконечно малое количество молекул $dN(\mathbf{v}_x)$, имеющих проекцию скорости на ось x в диапазоне между \mathbf{v}_x и $\mathbf{v}_x + d\mathbf{v}_x$. За время Δt на стенку попадут лишь те молекулы, которые сосредоточены в параллелепипеде площадью основания A и толщиной $\mathbf{v}_x \Delta t$ (см. рис. 5). Тогда уравнение (21) можно выразить в виде

$$F = PA = \int \frac{\Delta p}{\Delta t} dN(\mathbf{v}_x) = \int_0^{\infty} \frac{\Delta p}{\Delta t} A \mathbf{v}_x \Delta t d n(\mathbf{v}_x) = \int_0^{\infty} 2m\mathbf{v}_x^2 A d n(\mathbf{v}_x), \quad (23)$$

где $dn(v_x)$ – количество молекул в единичном объеме, имеющих

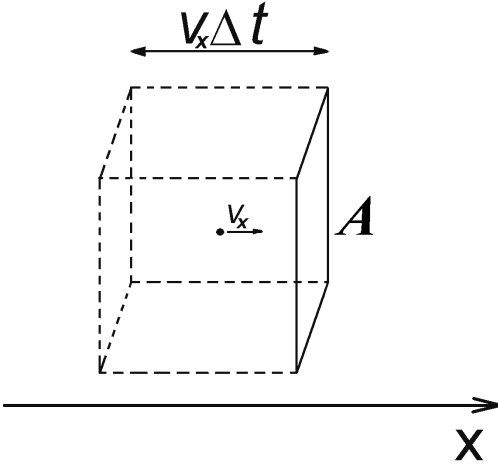


Рис. 5. Иллюстрация процесса соударения молекул газа со стенкой

проекцию скорости на ось x в диапазоне между v_x и $v_x + dv_x$. Тогда получаем из (23)

$$P = \int_0^{\infty} 2m v_x^2 dn(v_x) = 2mn \int_0^{\infty} v_x^2 dW(v_x) = mn \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 dW(v_x), \quad (24)$$

где n – концентрация молекул, величина $dW(v_x)$ есть вероятность найти молекулу в диапазоне скоростей между v_x и $v_x + dv_x$. Учитывая, что в соответствии с общим правилом определения среднего, среднеквадратичная скорость движения вдоль координаты x равна

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 dW(v_x), \quad (25)$$

получаем из (24) и (25)

$$P = nm \overline{v_x^2}. \quad (26)$$

Так как все оси равноправны и не имеют преимуществ друг перед другом, то

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}. \quad (27)$$

Тогда из уравнений (24)–(27) получаем

$$P = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \varepsilon_k, \quad (28)$$

где ε_k – средняя кинетическая энергия молекулы. Учитывая уравнение (4), получаем из (28):

$$\varepsilon_k = \frac{3}{2} kT. \quad (29)$$

Для средней кинетической энергии E_k , приходящейся на 1 моль, получаем

$$E_k = \varepsilon_k N_A = \frac{3}{2} RT. \quad (30)$$

2.2. Распределение молекул по скоростям

Обозначим через $dW(\vec{v})$ вероятность найти молекулу в единице объема газа, имеющую компоненты скорости, лежащие в интервале между v_x и $v_x + dv_x$, v_y и $v_y + dv_y$, v_z и $v_z + dv_z$. Мы будем считать, что газ находится в стационарном состоянии, так что установилось состояние молекулярного хаоса и оно не изменяется во времени. При этом число частиц с данными компонентами скорости не зависит от времени. Вероятность $dW(\vec{v})$ можно представить в следующем виде:

$$dW(\vec{v}) = g(\vec{v}) d\vec{v} = g(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z, \quad (31)$$

где $g(\vec{v}) = g(v_x, v_y, v_z)$ – плотность вероятности найти молекулу с компонентами скорости v_x, v_y, v_z . Функция $g(\vec{v})$ получила название функции распределения молекул по скоростям. Если интервал $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$ достаточно велик для того, чтобы в нем могло находиться сравнительно большое число молекул, то функция распределения будет плавно изменяться с изменением значения своих аргументов. Поскольку все направления движения молекул в пространстве равноправны, распределение скоростей должно быть изотропным и функция распределения $g(\vec{v})$ не может зависеть от направления скорости, т. е. $g(\vec{v}) \equiv g(v)$. Это означает, что $n(v_x, v_y, v_z)$ не может быть произвольной функцией от компонент скорости v_x, v_y, v_z , но должна являться функцией аргумента v , удовлетворяющего уравнению

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2, \quad (32)$$

т. е. абсолютной величины скорости. Поскольку молекулы движутся во всех направлениях с любыми скоростями, вероятность обнаружить молекулу, движущуюся вдоль оси x со скоростью v_x не зависит от того, какова величина проекций скорости на другие оси. Другими словами, ни одно из

значений v_x, v_y, v_z не обладает преимуществами перед другими значениями. С точки зрения вероятности, мы должны записать

$$dW(v_x) = f(v_x)dv_x, \quad (33)$$

$$dW(v_y) = f(v_y)dv_y, \quad (34)$$

$$dW(v_z) = f(v_z)dv_z, \quad (35)$$

где $dW(v_x), dW(v_y), dW(v_z)$ – вероятности найти молекулу в единице объема газа, имеющую компоненты скорости, лежащие в интервале между v_x и $v_x + dv_x, v_y$ и $v_y + dv_y, v_z$ и $v_z + dv_z$ соответственно. Важно отметить, что функция $f(\xi)$ одна и та же, независимо от того, каков ее аргумент v_x, v_y или v_z в силу эквивалентности всех направлений. Поскольку вероятности $dW(v_x), dW(v_y)$ и $dW(v_z)$ не зависят друг от друга, мы можем использовать теорему о произведении вероятностей, которая гласит: *вероятность случайного совпадения нескольких независимых событий равна произведению их вероятностей.*

$$dW(\vec{v}) = dW(v_x)dW(v_y)dW(v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z = f(v_x)f(v_y)f(v_z)d\vec{v} = g(\vec{v})d\vec{v}. \quad (36)$$

Таким образом, мы получаем

$$g(\vec{v}) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) \quad (37)$$

или

$$\ln g(\vec{v}) = \ln f(v_x) + \ln f(v_y) + \ln f(v_z). \quad (38)$$

Дифференцируя уравнение (38) по v_x , имеем

$$\frac{1}{g} \frac{dg(\vec{v})}{dv} \frac{dv}{dv_x} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x}. \quad (39)$$

Поскольку дифференцирование уравнения (32) по v_x дает очевидное соотношение:

$$\frac{dv}{dv_x} = \frac{v_x}{v}, \quad (40)$$

уравнение (39) переписывается в виде

$$\frac{1}{g} \frac{dg(\vec{v})}{dv} \frac{v_x}{v} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x}. \quad (41)$$

Аналогичные результаты получаем, дифференцируя по v_y и v_z :

$$\frac{1}{g} \frac{dg(\vec{v})}{vdv} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{v_x dv_x} = \frac{1}{f(v_y)} \frac{df(v_y)}{v_y dv_y} = \frac{1}{f(v_z)} \frac{df(v_z)}{v_z dv_z} = -2\alpha. \quad (42)$$

Величина α в уравнении (42) является константой, поскольку функции различных аргументов могут тождественно совпадать друг с другом во всей области их определения только если они равны одной и той же постоянной. Интегрируя (42), находим

$$g(v) = \frac{1}{Z} \exp(-\alpha v^2), \quad (43)$$

$$f(\xi) = \frac{1}{Z_0} \exp(-\alpha \xi^2), \quad (44)$$

где $\xi = v_x, v_y, v_z$, Z и Z_0 возникают из постоянных интегрирования. Между постоянными Z и Z_0 ввиду уравнений (37), (43) и (44) существует очевидная связь:

$$Z = Z_0^3. \quad (45)$$

Таким образом, если движение в разных направлениях статистически независимо, то функции распределения должны подчиняться уравнениям (43) и (44). Величину Z_0 находим из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dW(v_x) = \frac{1}{Z_0} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1, \quad (46)$$

$$Z_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha \xi^2) d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (47)$$

Интеграл (47) есть не что иное, как интеграл Пуассона.

В результате имеем

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp(-\alpha v_x^2) \quad (48)$$

и

$$dW(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp(-\alpha v_x^2) dv_x. \quad (49)$$

Рассчитаем средний квадрат скорости, используя уравнение (49):

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{dZ_0}{d\alpha}. \quad (50)$$

Дифференцируя (47) по α , получаем из (50)

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{2\alpha}. \quad (51)$$

Подстановка (51) в (26) при использовании (4) дает

$$\alpha = \frac{m}{2kT}. \quad (52)$$

Таким образом, получаем распределение Максвелла молекул по скоростям в виде

$$dW(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}\right) d\vec{v} \quad (53)$$

или

$$dW(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x. \quad (54)$$

Имея распределение Максвелла, можно теперь получить две важные величины: среднюю арифметическую скорость молекул \bar{V} и среднюю скорость \bar{v}_x движения вдоль координаты x (в одном направлении):

$$\bar{v} = \int v dW(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int v \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) d\vec{v} = \quad (55)$$

$$\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},$$

$$\bar{v}_x = \int_0^\infty v_x dW(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \quad (56)$$

Заметим, что в (55) был совершен переход в сферическую систему координат θ, φ, v , так что $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv$.

Зная величину \bar{v}_x , мы теперь можем записать выражение для потока частиц j , налетающих на единичную поверхность стенки в единицу времени. Этой величиной мы впоследствии будем пользоваться при проведении различных оценок.

$$j = n\bar{v}_x = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4}n\bar{v}. \quad (57)$$

2.3. Барометрическая формула

В отсутствие внешних полей все области пространства, которые занимает газ, можно считать эквивалентными. Однако если система находится во внешнем поле (например, гравитационном) элементы пространства, занимаемого системой, будут отличаться величиной потенциальной энергии. Тогда мы будем наблюдать распределение концентрации газа $n(x)$ и давления $P(x)$ вдоль оси x . Пусть сила тяжести направлена вниз, а ось x направлена вверх (рис. 6). Выделим слой газа толщиной dx . Тогда концентрация у нижней и верхней границ будет $n(x)$ и $n(x+dx)$, соответственно. Очевидно, что вес газа, сосредоточенного в слое толщиной dx с площадью основания A , равен $A\Delta P$, где ΔP есть разность давления, которое оказывает газ на нижнюю и верхнюю границы. Тогда, используя уравнение (4), можно записать

$$mgn(x)A dx = (P(x) - P(x+dx))A = (n(x) - n(x+dx))kTA = -kTAdn, \quad (58)$$

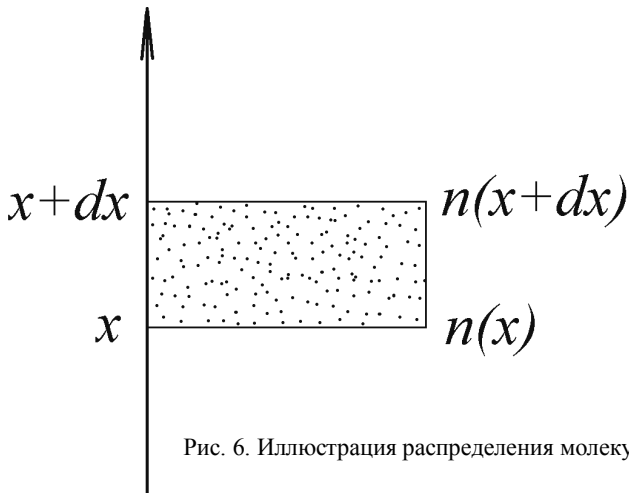


Рис. 6. Иллюстрация распределения молекул в поле силы тяжести

где m – масса молекулы газа, g – ускорение свободного падения, или

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dx, \quad (59)$$

где $dn = n(x + dx) - n(x)$. Интегрируя уравнение (59) от $x = 0$ (принятой за точку отсчета) до $x = h$, получаем

$$n(h) = n(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) = n(0) \exp\left(-\frac{U(h)}{kT}\right), \quad (60)$$

где $U(h)$ есть потенциальная энергия частицы, которая отсчитывается от положения $h = 0$.

Выражение (60) называется барометрической формулой. Данное выражение представляет собой распределение Больцмана в поле силы тяжести. Эта формула показывает, что плотность газа в поле силы тяжести убывает по экспоненциальному закону. Она уменьшается в e раз при поднятии на высоту $\delta = \frac{kT}{mg}$. Эту величину можно назвать характеристической длиной

распределения частиц в поле тяжести. Для водорода δ составляет при комнатной температуре около $3 \cdot 10^5$ м, для воздуха – около 10^4 м.

2.4. Реальные газы

При исследовании газовых законов оказалось, что реальные газы могут давать значительные отклонения от величин, вычисляемых по уравнению состояния идеального газа. Эти отклонения связаны с двумя факторами: наличием взаимного притяжения между молекулами и наличием у них собственного объема. Объем, занимаемый газом, представляет собой сумму объема самих молекул и объема межмолекулярных пространств. С возрастанием давления объем межмолекулярного пространства сильно уменьшается и объем самих молекул уже необходимо учитывать. Поэтому в уравнении Клапейрона – Менделеева объем должен быть уменьшен на некоторую величину, называемую несжимаемым объемом. Несжимаемый объем зависит от объема молекул, но не равен ему; он приблизительно в четыре раза больше собственного объема молекул.

Взаимное притяжение молекул газа обусловлено действием сил Ван-дер-Ваальса. Эти силы, вызывая уменьшение объема газа, действуют на него как некоторое добавочное давление P_{add} к внешнему, которое называют внутренним давлением. Таким образом, вместо уравнения (2) мы приходим к уравнению состояния реального газа:

$$(P + P_{add})(V - vb) = \nu RT, \quad (61)$$

где b – молярный несжимаемый объем.

Для того чтобы рассчитать энергию взаимодействия между молекулами, ее нужно выразить как функцию разделяющего их расстояния r . Аналитические представления таких зависимостей в общем случае оказываются довольно сложными. Однако для простых систем типа благородных газов взаимодействие между частицами хорошо описывается известным потенциалом Леннарда – Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right], \quad (62)$$

где $U(r)$ – потенциальная энергия взаимодействия между частицами, ε и σ_{LJ} – параметры. Типичная кривая $U(r)$ приведена на рис. 7. Легко уви-

деть, что слагаемое $\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12}$ в уравнении (62) соответствует отталкиванию

частиц, а $\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6$ – притяжению. Смысл параметров ε и σ_{LJ} также ясно

виден на кривой $U(r)$. Величина ε соответствует глубине потенциальной ямы, σ_{LJ} – расстоянию между центрами частиц, при котором энергия взаимодействия равна нулю, т. е. энергия притяжения равна энергии отталкивания частиц. При взаимодействии молекул одинакового сорта вели-

чину σ_{LJ} можно принимать равной диаметру частиц, поскольку при $r < \varepsilon$ потенциал отталкивания резко устремляется вверх, и потому можно считать, что радиус $\sigma_{LJ}/2$ соответствует границе частицы.

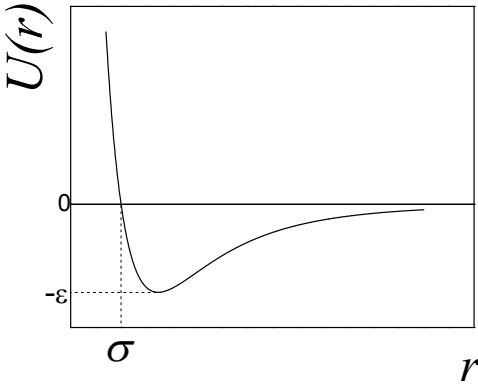


Рис. 7. Потенциал Леннарда-Джонса

В реальном газе средние расстояния между частицами много больше величины σ_{LJ} , поэтому можно считать, что взаимодействие сводится только к притяжению. Ван-дер-Ваальс оценил добавочное давление из простых соображений. Два соседних элемента газа будут взаимодействовать с силой, пропорциональной произведению количеств вещества, заключенных в этих элементарных объемах. Поэтому внутреннее добавочное давление пропорционально квадрату концентрации газа. Концентрация газа обратно пропорциональна его удельному объему V_m (т. е. объему, приходящемуся на 1 моль газа). В результате уравнение (61) перепишем в виде

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V - vb) = \nu RT, \quad (63)$$

где a – величина, постоянная для данного газа. Для 1 моля уравнение (63) примет вид

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (64)$$

Представим уравнение (64) в виде

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0. \quad (65)$$

При фиксированных P и T выражение (65) есть уравнение 3-го порядка и, следовательно, имеет либо три, либо один вещественный корень. Это зна-

чит, что при данных значениях давления и температуры уравнение (65) дает либо три, либо одно значения объема. Другими словами, на P - V диаграмме изотерма пересекает прямую $P = const$ либо в трех, либо в одной точке.

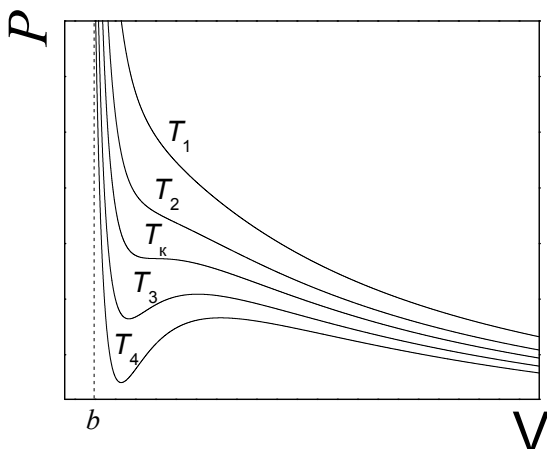


Рис. 8. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса для различных значений температуры

На рис. 8 приведены изотермы газа Ван-дер-Ваальса для различных значений температур. Изотерма, соответствующая температуре T_1 , мало отличается от изотермы идеального газа (см. рис. 1). Наиболее существенное отличие состоит в том, что ни при каких давлениях значение объема не может быть меньше b . При достаточно низких температурах (T_3, T_4) изотермы содержат волнообразный участок, так что прямая $P = const$ трижды пересекает изотерму. Как видно из рис. 8, с ростом температуры расстояние между двумя экстремумами уменьшается, и при температуре T_c они сливаются в одну точку. Эта температура T_c называется критической температурой. В критической точке исчезает различие между жидкостью и газом, нет и никакой границы раздела между ними. При этом теряют смысл такие понятия, как поверхностное натяжение и теплота парообразования.

Экспериментально измеренные изотермы реального газа несколько отличаются от изотерм Ван-дер-Ваальса (рис. 9). При высоких температурах экспериментальные кривые похожи на изотермы идеального газа. При низких температурах кривые имеют горизонтальный участок, на котором давление остается постоянным несмотря на изменение объема. Сравнение экспериментальной изотермы с изотермой Ван-дер-Ваальса проведено на рис. 10. При изотермическом сжатии одного моля реального газа на участке AB она ведет себя подобно изотерме идеального газа: давление возрас-

тает при уменьшении объема. При дальнейшем сжатии на участке BC

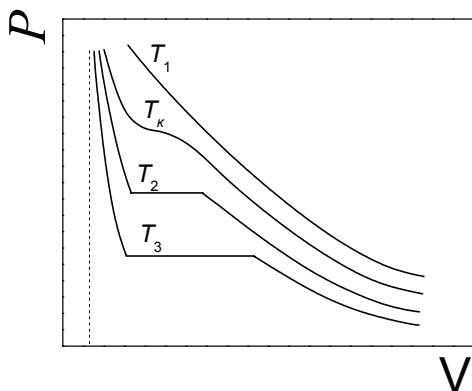


Рис. 9. Качественный вид экспериментально измеренных изотерм

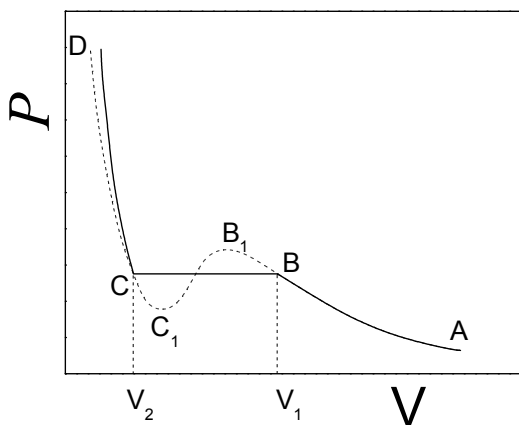


Рис. 10. Сравнение экспериментальной изотермы (сплошная линия) с изотермой Ван-дер-Ваальса (пунктир)

давление в сосуде остается неизменным, а в сосуде появляется жидкость. В точке C весь газ сконденсировался в жидкость. Участок BC соответствует равновесию между жидкой фазой и насыщенным паром. Дальнейшие попытки сжатия жидкости сопровождаются резким увеличением давления при самом незначительном уменьшении объема.

Сравнение теоретической кривой Ван-дер-Ваальса для той же самой температуры с экспериментально измеренной изотермой показывают, что на участке AB обе кривые практически совпадают. Это значит, что уравне-

ние Ван-дер-Ваальса вполне удовлетворительно описывает свойства ненасыщенного пара. Крутой ход теоретической изотермы на участке CD качественно правильно передает малую сжимаемость жидкости, хотя экспериментальная изотерма на этом участке идет еще круче. Но волнообразный участок теоретической изотермы совершенно не похож на соответствующее ему плато экспериментальной кривой. Однако оказывается, что ряд состояний, попадающих в область «горбов», может быть экспериментально осуществлен при соблюдении определенных условий. Так, в свободном от пыли и заряженных частиц пространстве удается при постепенном сжатии получить пар при давлении, большем давления насыщенного пара при данной температуре. Такой пар называется *пересыщенным*, и его состояния достаточно хорошо описываются участком BB_1 теоретической изотермы. Пересыщенный пар можно получить не только при изотермическом сжатии, но и при охлаждении насыщенного пара.

Жидкое состояние при постепенном изотермическом расширении вещества может сохраниться и при давлении, меньшем давления насыщенного пара при данной температуре. Такие состояния называются *перегретой жидкостью*, и им соответствует участок CC_1 теоретической изотермы Ван-дер-Ваальса. Перегретая жидкость может быть получена также нагреванием жидкости при постоянном давлении.

Таким образом, участки BB_1 и CC_1 теоретической изотермы соответствуют состояниям вещества, которые, хотя и неустойчивы, но могут быть осуществлены экспериментально. Такие состояния называются *метастабильными*.

Состояния вещества на участке C_1V_1 являются абсолютно неустойчивыми и вообще не могут осуществляться в природе, так как им соответствует уменьшение давления при сжатии. Наличие неосуществимого участка на изотермах Ван-дер-Ваальса при температурах ниже критической означает, что при постепенном изменении объема вещество не может все время оставаться однородным: в некоторый момент должно произойти расслоение вещества на две фазы – жидкую и газообразную.

Важно отметить, что эмпирическое уравнение Ван-дер-Ваальса, полученное с целью введения малых поправок к уравнению состояния идеального газа, фактически оказалось эффективным в гораздо более широкой области. В самом деле, оно указало на существование критической температуры и на необходимость расслоения вещества на фазы при температурах ниже критической. Оно также отразило возможность существования состояний пересыщенного пара и перегретой жидкости, качественно описало малую сжимаемость жидкостей и т. д.

ГЛАВА 3 ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Формулировка первого закона термодинамики для различных термодинамических систем

Первый закон термодинамики представляет собой частный случай всеобщего закона сохранения и превращения энергии применительно к тепловым процессам. Существует много формулировок первого закона (первого начала) термодинамики. Приведем некоторые из них.

Формулировка 1: *Энергия изолированной системы постоянна.* Если бы энергия изолированной системы могла увеличиваться без взаимодействия с окружающей средой, то можно было бы сконструировать вечный двигатель первого рода, т. е. машину, производящую работу без затраты энергии. Поэтому формулировка 2 звучит следующим образом: *Вечный двигатель первого рода невозможен.*

Формулировка 3: *Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего. Переход ее из одного вида в другой происходит в строго эквивалентных количествах.*

В термодинамике рассматриваются два типа внешних воздействий: воздействия, связанные с изменением внешних параметров системы (система совершает работу W), и воздействия, не связанные с изменением внешних параметров и обусловленные изменением внутренних параметров (системе сообщается некоторое количество теплоты Q). Поэтому, согласно первому началу, теплота, сообщенная системе, равна алгебраической сумме величин ΔU и W , где ΔU – изменение внутренней энергии и W – работа, совершенная системой в ходе передачи теплоты. Таким образом, в формальном виде первое начало термодинамики можно записать

$$Q = \Delta U + W. \quad (66)$$

Поскольку в данном курсе из всех видов работы мы будем рассматривать только работу расширения, то уравнение (66) можно записать в виде

$$Q = \Delta U + P\Delta V. \quad (67)$$

Для бесконечно малого количества теплоты, сообщенной системе первое начало запишется в виде

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (68)$$

или

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (69)$$

В уравнении (68) стоит полный дифференциал dU , поскольку внутренняя энергия является функцией состояния. Величины δQ и δW не являются полными дифференциалами, поскольку теплота и работа не являются функциями состояния. Действительно, на простом примере идеального

газа видно, что работа расширения зависит от того, каким путем произошел переход из исходного в конечное состояние (см. раздел 1.6). Величина δQ , как видно из уравнения (68), есть сумма полного дифференциала dU и неполного дифференциала δW и потому не является полным дифференциалом. Важно подчеркнуть, что при записи уравнений (66)–(69) мы предполагаем, что система при взаимодействии с внешней средой обменивается только энергией. Другими словами, мы рассматриваем закрытые системы с постоянным числом частиц в них. Системы с переменным числом частиц мы будем рассматривать позднее в главе 6.

Наиболее часто мы будем рассматривать следующие термодинамические процессы: изотермический ($T = const$); изохорный ($V = const$); изобарный ($P = const$); адиабатный или адиабатический ($Q = const$). Ниже запишем первое начало термодинамики для идеального газа в этих процессах.

Изотермический процесс ($T = const$). Если газ идеальный, то внутренняя энергия газа не зависит ни от объема, ни от давления и определяется только температурой. Это легко продемонстрировать на простейшем примере одноатомного газа типа аргона. В рамках приближения идеального газа, притяжение между молекулами отсутствует, и единственным взаимодействием между молекулами являются упругие соударения. Поэтому изменение внутренней энергии этого газа может быть вызвано только изменением кинетической энергии молекул, которая является линейной функцией температуры (см. уравнения (29) и (30)). Таким образом, при $T = const$ изменение внутренней энергии равно нулю ($dU = 0$). Поэтому из уравнения (68) имеем

$$\delta Q = \delta W \quad (70)$$

или (см. уравнения (11) и (12))

$$Q = W = \int \delta W = \int P dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (71)$$

Изохорный процесс ($V = const$). Поскольку объем системы постоянен ($dV = 0$), то работа расширения равна нулю:

$$\delta W = P dV = 0. \quad (72)$$

Тогда уравнения (66) и (68) примут вид:

$$Q = \Delta U, \quad (73)$$

$$\delta Q = dU, \quad (74)$$

т. е. вся подведенная теплота расходуется на увеличение внутренней энергии.

Изобарный процесс ($P = \text{const}$). Первое начало термодинамики для изобарного процесса в случае, когда совершается только механическая работа объемного расширения, запишется в виде

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV = d(U + PV) = dH \quad (75)$$

или

$$Q = \Delta H. \quad (76)$$

Адиабатический процесс ($Q = 0$). Для изолированной системы имеем

$$\delta W = -dU. \quad (77)$$

Более подробно это уравнение мы обсудим позднее, после введения понятия теплоемкости.

3.2. Теплоемкость

Теплоемкостью C называется отношение количества теплоты, сообщаемой системе в каком-либо процессе, к соответствующему изменению ее температуры, т. е.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (78)$$

Такое определение теплоемкости неоднозначно, что обусловлено тем, что δQ не является полным дифференциалом. В зависимости от условий опыта теплоемкость может изменяться от $-\infty$ до $+\infty$. Действительно, предположим, что в систему поступает некоторое количество теплоты δQ , а система расширяется при постоянной температуре, тогда $dT = 0$ и теплоемкость $C = +\infty$. Если же тепло уходит из системы, а система сжимается при постоянной температуре, то $C = -\infty$. Чтобы однозначно определить теплоемкость, необходимо указать, при каких условиях в систему вводится теплота.

Пусть термодинамическая система определяется макроскопическими параметрами T , P и V . Если вводить в эту систему теплоту при постоянном ее объеме (Q_V), то получим изохорную теплоемкость (C_V):

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}. \quad (79)$$

Эта теплоемкость определяется однозначно, т. е. она является функцией состояния системы. Действительно, как видно из уравнения (74), $\delta Q_V = dU$. В этом уравнении δQ_V является полным дифференциалом, так как правая часть равенства есть полный дифференциал. В результате уравнение (79) можно переписать в виде

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (80)$$

Если вводить теплоту в систему, которая находится под постоянным внешним давлением, то получим изобарную теплоемкость:

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT}. \quad (81)$$

В уравнении (81) теплота δQ_P является полным дифференциалом, поэтому теплоемкость C_P определяется однозначно и является функцией состояния системы. Это положение подтверждается уравнением (75), откуда видно, что $\delta Q_P = dH$. Поскольку dH является полным дифференциалом, то и δQ_P является полным дифференциалом. В результате уравнение (81) можно переписать в виде

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P. \quad (82)$$

Теплоемкость, отнесенная к единице массы вещества, называется удельной теплоемкостью, в расчете на один атом – атомной. Теплоемкость, отнесенная к 1 молю вещества, называется молярной теплоемкостью. В данном курсе будем обозначать символами c_V и c_P изохорную и изобарную молярные теплоемкости. Различают также истинную (мгновенную) и среднюю теплоемкости. Истинная теплоемкость определяется при бесконечно малом приращении температуры, как записано в формулах (80) и (82). Средняя теплоемкость \bar{C} определяется из формулы

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (83)$$

где T_1 – исходная температура, а T_2 – температура системы после подведения в нее теплоты. Чем уже интервал температур, тем ближе средняя теплоемкость к истинной. В данном курсе мы будем иметь дело с истинной теплоемкостью.

Если в качестве параметров состояния рассматриваются температура и объем, то в общем случае $U = U(T, V)$, т. е.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (84)$$

Подставляя уравнения (80) и (84) в уравнение первого начала термодинамики (68) и заменяя δW на PdV , получаем

$$\delta Q = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (85)$$

Кроме требуемой для нагрева при постоянном объеме теплоты $C_V dT$, при увеличении V расходуется дополнительная теплота, во-первых, для того

чтобы совершить работу PdV , и, во-вторых, для того чтобы увеличить внутреннюю энергию $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$.

Если в частном случае подвод тепла производится при постоянном давлении, то $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$, откуда, используя (85), получаем

$$\delta Q_P = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (86)$$

или

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (87)$$

Для идеального газа внутренняя энергия зависит только от температуры (см. уравнение (30)), т. е. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. Тогда уравнение (84) с учетом

(80) запишется в виде

$$dU = C_V dT. \quad (88)$$

Кроме того, как следует из уравнения (2) Клапейрона – Менделеева, для 1 моля мы можем записать $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$. Поэтому, как следует из (87),

для разницы между молярными теплоемкостями идеального газа при постоянном давлении и постоянном объеме справедливо выражение

$$c_P - c_V = R. \quad (89)$$

Выражение (89) носит название уравнения Майера.

Величину теплоемкости идеального газа можно получить из молекулярно-кинетической теории. Как было показано в главе 2 (раздел 2.1), внутренняя энергия идеального газа равна его кинетической энергии. В случае одноатомного газа средняя кинетическая энергия для одной молекулы составляет $\varepsilon_k = \frac{3}{2}kT$ (см. уравнение 29). Учитывая изотропность распределения по скоростям, получим для средней кинетической энергии, приходящейся на одну поступательную степень свободы $\varepsilon_k^{(1)} = \frac{1}{2}kT$. На-

помним, что числом степеней свободы (j) системы материальных точек называют в теоретической механике число *независимых* переменных q_1, q_2, \dots, q_j , значениями которых можно однозначно описать любую возможную конфигурацию этих точек. Сами эти переменные называются *обобщенны-*

ми координатами системы. Если число атомов в системе равно N , число степеней свободы составляет $j=3N$.

Поскольку внутренняя энергия 1 моля одноатомного идеального газа равна $\frac{3}{2}RT$, его молярная теплоемкость равна $c_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R$. Выражение для теплоемкости одноатомного идеального газа можно записать через число j_{tr} поступательных степеней свободы:

$$c_V = \frac{j_{tr}}{2} R. \quad (90)$$

Тогда, как следует из уравнения Майера (89),

$$c_P = \frac{j_{tr} + 2}{2} R. \quad (91)$$

Если мы имеем дело с многоатомным газом, все движения молекул и атомов распределяются по величинам характерных скоростей следующим образом: самым медленным является поступательное движение молекул; за ним следует вращательное движение молекул, рассматриваемых как абсолютно твердые тела; самыми быстрыми являются внутримолекулярные колебания атомов за счет сил межуатомного взаимодействия. Такое соотношение типичных характерных скоростей позволяет в удовлетворительном приближении рассматривать эти типы движений как независимые. Другими словами, можно выделить поступательные, вращательные и колебательные степени свободы.

Далее, отметим, что колебания атомов в молекуле всегда имеют малые амплитуды по сравнению с ее размерами. Поэтому, рассматривая поступательное и вращательное движение молекулы, т. е. отвлекаясь пока от внутримолекулярных движений, можно приближенно считать ее жестким (абсолютно твердым) телом, характеризующимся некоторым эллипсоидом инерции, и связать с ней систему координат, в которой начало отсчета движется вместе с центром инерции, а оси вращаются, совпадая в каждый момент с главными осями тензора инерции. Двухатомная молекула характеризуется двумя компонентами тензора инерции, соответствующими вращению вокруг осей, перпендикулярных оси молекулы (вращение вокруг оси молекулы не нужно рассматривать, если атомы считаются материальными точками). Другими словами, двухатомная молекула характеризуется двумя вращательными степенями свободы. Если молекула состоит из трех или большего числа атомов, не лежащих на одной прямой, то число вращательных степеней свободы равно трем, и средняя кинетическая энергия, приходящаяся на каждую из них, будет та же, что и в случае поступательного движения. Последнее утверждение следует из теоремы о равномерном распределении Максвелла – Больцмана, которая гласит: *Если система находится в состоянии термодинамического равновесия, то средняя*

кинетическая энергия равномерно распределена между всеми степенями свободы. Таким образом, на каждую поступательную и вращательную степени свободы молекулы приходится энергия $1/2 kT$.

Особый случай представляет собой гармоническое колебательное движение. В курсе статистической физики легко доказывается, что если из общего выражения для потенциальной энергии $U_{pot}(q_1, q_2, \dots)$ выделяется слагаемое $U_{i,pot}(q_i)$, относящееся к i -ой степени свободы, и оно представляет собой квадратичный член $U_{i,pot} = \frac{1}{2}\beta_i q_i^2$ ($\beta_i = const$), то средняя потенциальная энергия для этой степени свободы равна

$$U_{i,pot} = \frac{1}{2}kT. \quad (92)$$

Если движение, сопряженное изменению только i -й координаты, представляет собой гармоническое колебание, то соответствующая потенциальная энергия имеет вид (92). Отсюда следует, что средняя энергия, приходящаяся на любую колебательную степень свободы, представляющую собой сумму кинетической энергии поступательного движения и потенциальной энергии, равна

$$U_{i,vib} = \varepsilon_k^{(i)} + U_{i,pot} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT. \quad (93)$$

Таким образом, на каждую колебательную степень свободы приходится два вклада по $\frac{1}{2}kT$. Поэтому при высоких температурах (>1000 К), когда колебания молекул «разморожены» и можно считать, что энергия молекул равномерно распределена по всем степеням свободы, молярные теплоемкости c_V и c_P можно записать в виде

$$c_V = \frac{1}{2}(j_{tr} + j_{rot} + 2j_{vib})R, \quad (94)$$

$$c_P = \frac{1}{2}(j_{tr} + j_{rot} + 2j_{vib} + 2)R, \quad (95)$$

где j_{tr} , j_{rot} , j_{vib} – число поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы соответственно. При комнатной температуре можно считать, что колебания «выморожены», и, таким образом, колебательные степени свободы не вносят вклад в теплоемкость. Поэтому

$$c_V = \frac{1}{2}(j_{tr} + j_{rot})R, \quad (96)$$

$$c_P = \frac{1}{2}(j_{tr} + j_{rot} + 2)R. \quad (97)$$

В твердой фазе, состоящей из N атомов, присутствуют только колебательные степени свободы. Число колебаний равно общему числу степеней свободы $j = 3N$. Поэтому молярная теплоемкость твердого тела при высоких температурах (когда разморожены все колебания) равна

$$c_V = 3NR. \quad (98)$$

Уравнение (98) носит название закона Дюлонга и Пти.

3.3. Уравнение адиабаты для идеального газа

При выводе уравнения адиабаты для идеального газа будем исходить из выражения для первого начала термодинамики для идеального газа (68), которое, принимая во внимание уравнение (88), для 1 моля вещества запишем в виде

$$\delta Q = c_V dT + PdV. \quad (99)$$

В адиабатном процессе система не обменивается теплотой с окружающей ее средой, т. е. $\delta Q = 0$. Тогда из (99) следует

$$c_V dT + PdV = 0. \quad (100)$$

Из уравнения (2) состояния идеального газа, выражая P через T и V и подставляя в (100), получаем:

$$c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0. \quad (101)$$

Интегрируем (101), считая c_V независимым от T :

$$c_V \ln T + R \ln V = \text{const}. \quad (102)$$

Заменяя $R = c_P - c_V$, получаем из (102)

$$\ln(V^{(c_P/c_V-1)} T) = \text{const}. \quad (103)$$

Величина $\frac{c_P}{c_V} = \gamma$ называется показателем адиабаты. В результате получаем

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (104)$$

Если заменить температуру в уравнении (104) ее значением, взятым из уравнения Клапейрона – Менделеева, то получится уравнение адиабаты идеального газа с независимыми переменными P и V :

$$PV^\gamma = \text{const}. \quad (105)$$

Уравнение (105) называется уравнением Пуассона. Используя еще раз уравнение Клапейрона – Менделеева, можно получить уравнение адиабаты с независимыми переменными P и T :

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{const}. \quad (106)$$

Так как $\gamma > 1$, то из (104) следует, что при адиабатическом сжатии газ нагревается. Это явление находит применение в дизелях, где воспламенение горючей смеси осуществляется путем адиабатического сжатия.

ГЛАВА 4 ТЕРМОХИМИЯ

4.1. Теплота процесса. Закон Гесса

В ходе химических реакций происходит изменение внутренней энергии системы, обусловленное тем, что внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии прореагировавших веществ. Изучение изменений внутренней энергии при химических превращениях имеет большое значение, так как изменения внутренней энергии при реакции (или теплота реакции) являются необходимыми исходными величинами для термодинамических расчетов химических реакций (определение константы равновесия, выход продуктов реакции), имеющих большое значение для химических исследований и в химико-технологической практике. Изменение внутренней энергии в процессе химического превращения вещества происходит путем поглощения (или выделения) теплоты и совершения работы. Изучением теплот химических реакций занимается *термохимия*.

Теплота реакции в общем случае не является изменением функции состояния и зависит от пути процесса. Однако, по крайней мере, в двух простейших случаях независимость от пути распространяется на теплоты процесса (в том числе и химической реакции).

Если реакция протекает при постоянном объеме и при этом не совершается электрической и других видов работы, то согласно уравнению (73) теплота реакции будет равна

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (107)$$

Величиной Q_V здесь и далее мы обозначаем теплоту реакции при постоянном объеме. Если реакция протекает при постоянном давлении и совершается только работа объемного расширения, то в соответствии с уравнениями (76) теплота реакции будет равна

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (108)$$

Величиной Q_P здесь и далее мы обозначаем теплоту реакции при постоянном давлении. В указанных двух случаях теплота процесса равна изменению функций состояния, и поэтому она не зависит от пути процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояния. Количество теплоты в уравнениях (107) и (108) представляет собой теплоту процесса или теплоту превращения, если процесс в системе идет при постоянной температуре.

Таким образом, определение тепловых эффектов в термохимии производится при соблюдении следующих условий:

1) в ходе реакции объем или давление поддерживаются постоянными ($P = const$ или $V = const$);

- 2) не совершается никакой работы кроме работы расширения;
- 3) температура исходных веществ и продуктов одинакова.

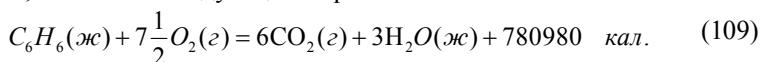
Указанный закон независимости суммарной теплоты химической реакции от пути процесса был открыт русским ученым Г. И. Гессом и носит его имя. *Закон Гесса* является основным законом термохимии.

Закон Гесса: тепловой эффект ряда последовательных реакций равен тепловому эффекту любого другого ряда реакций при условии, что исходные вещества и конечные продукты в обоих случаях одни и те же и находятся в одинаковых состояниях (например, газообразном) и в одних и тех же условиях (Т, Р и т. д.).

Этот закон был открыт Гессом раньше, чем было получено уравнение первого закона термодинамики. Он является частным случаем первого закона термодинамики. Закон Гесса широко используется при термохимических расчетах. Он позволяет вычислять тепловые эффекты и для таких химических реакций, тепловые эффекты которых на опыте трудно определить.

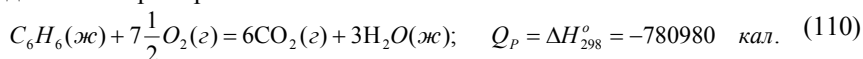
В термохимии используют два способа записи тепловых эффектов реакции. Один из способов заключается в том, что к правой части стехиометрического уравнения химической реакции прибавляют член, показывающий разность между внутренними энергиями (или энтальпиями) исходных веществ и продуктов реакции, т. е. убыль внутренней энергии (энтальпии) системы. Если эта убыль положительна, то при реакции теплота выделяется, если убыль отрицательна, то теплота поглощается извне.

Например, окисление жидкого бензола до газообразной двуокиси углерода и жидкой воды при постоянном давлении, протекающее с выделением теплоты, запишется следующим образом:



Такая система записи теплот химических реакции называется *термохимической*. Рядом с химическими формулами ставят символы (т), (ж) и (г), указывающие на твердое, жидкое и газообразное состояние соответствующего компонента.

Более распространенным является другой способ записи теплот химических реакций. Наряду со стехиометрическим уравнением реакции записывается величина разности между внутренними энергиями (энтальпиями) продуктов реакции и исходных веществ. Если эта разность положительна, то теплота в ходе реакции поглощается, если отрицательна, то теплота выделяется. Пример такой записи:



Значок $^{\circ}$ в ΔH_{298}° означает, что реакция проводится при стандартном состоянии всех исходных веществ и продуктов реакции (о чем более под-

робно будем говорить ниже); 298 обозначает температуру реакции $T = 298 \text{ K}$. Последняя система записи теплот химических реакций называется *термодинамической*.

Реакции, при которых теплота поглощается, называются *эндотермическими*, а реакции, протекающие с выделением теплоты, называются *экзотермическими*.

Соотношение между величинами $Q_V = \Delta U$ и $Q_P = \Delta H$ легко установить, считая газообразные компоненты идеальными газами и пренебрегая изменением объема жидкой и твердой фаз в ходе реакции. Действительно, из уравнений (15), (107) и (108) следует

$$Q_P = Q_V + P\Delta V. \quad (111)$$

Из уравнения состояния идеального газа $P\Delta V = \Delta \nu RT$ (где $\Delta \nu$ – прирост числа молей газообразных участников реакции в соответствии со стехиометрическим уравнением) получаем

$$Q_P = Q_V + \Delta \nu RT. \quad (112)$$

Используя формулу (112), легко найти Q_V для реакции окисления бензола (110) при $T = 298 \text{ K}$ и $R = 1.987 \text{ кал/(моль K)}$:

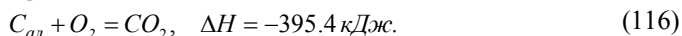
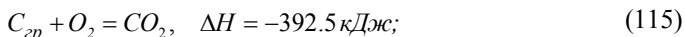
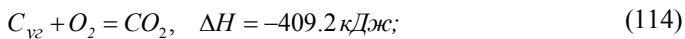
$$Q_V = Q_P - \Delta \nu RT = -780980 - (6 - 7\frac{1}{2}) \cdot 1.987 \cdot 298 = -780092 \text{ кал}. \quad (113)$$

4.2. Следствия из закона Гесса

Первое следствие из закона Гесса: *тепловой эффект разложения какого-нибудь химического соединения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования (закон Лавуазье – Лапласа).*

Второе следствие из закона Гесса: *если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между тепловыми эффектами этих реакций представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.*

Например, уголь большой чистоты, а также графит и алмаз при сгорании до оксида углерода дают следующие тепловые эффекты (на 1 моль углерода):



Не имея возможности экспериментально определить тепловые эффекты перехода из одного аллотропного состояния в другое, можно, пользуясь следствием из закона Гесса, рассчитать их величину. Этот закон позволяет с термохимическими уравнениями производить те же алгебраические дей-

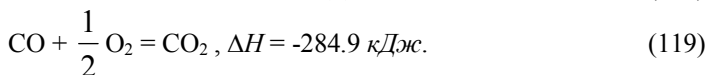
ствия, что и с обычными алгебраическими уравнениями. Другими словами, из имеющихся трех реакций (114)–(116) нужно составить такую линейную комбинацию, чтобы получилась нужная нам реакция. Допустим, что нас интересует теплота образования алмаза из графита:

$$C_{sp} = C_{ал}. \quad (117)$$

Реакцию (117) мы легко получим, вычитая (116) из (115): (117) = (115) – (116). Тогда тепловой эффект реакции (117) равен $\Delta H_{117} = \Delta H_{115} - \Delta H_{116} = -392.5 - (-395.4) = 1.9 \text{ кДж}$. Аналогичным образом получим теплоту графитизации угля, равную -16.7 кДж .

Третье следствие из закона Гесса: если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода от одного конечного состояния в другое.

Таким образом, закон Гесса позволяет определить тепловые эффекты таких реакций, которые или нереализуемы, или не могут быть проведены до конца. Приведем еще один пример. Сжигая углерод и монооксид углерода до диоксида, мы опытным путем можем определить тепловые эффекты этих реакций:



Тепловой же эффект реакции



экспериментально очень трудно определить потому, что нельзя сжечь уголь в монооксид углерода без того, чтобы не образовался частично диоксид углерода. Однако мы можем на основании следствия из закона Гесса определить тепловой эффект его образования. Для этого, вычитая уравнение (119) из уравнения (118), получаем уравнение (120), что дает нам $\Delta H_{120} = \Delta H_{118} - \Delta H_{119} = -409.2 - (-284.9) = -124.3 \text{ кДж}$.

4.3. Зависимость тепловых эффектов от температуры

Тепловые эффекты изменяются с температурой, при которой происходит превращение. Используя закон Гесса, можно найти эту зависимость теплоты реакции от температуры. Рассмотрим переход системы из состояния А в состояние В. Это может быть химическое превращение или переход вещества из одной аллотропной формы в другую. Проведем ее в прямом направлении при температуре T_1 . Пусть тепловой эффект этого пере-

хода равен $\Delta H(T_1)$. Если же проводить процесс при другой температуре T_2 , то тепловой эффект перехода будет равен $\Delta H(T_2)$. Для того чтобы найти разность тепловых эффектов $\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1)$, необходимо организовать цикл (рис. 11). Согласно закону сохранения энергии все количество теплоты поглощенной или выделившееся в этом цикле в сумме равно нулю, т. е. запас энергии в конце кругового процесса равен запасу энергии в начале процесса:

$$\Delta H(T_1) + C_B(T_2 - T_1) - \Delta H(T_2) + C_A(T_1 - T_2) = 0, \quad (121)$$

где C_A и C_B – теплоемкости системы в исходном и конечном состояниях (предполагается, что теплоемкость в интервале от T_1 до T_2 можно считать независимой от температуры). Тогда получаем

$$\frac{\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1)}{T_2 - T_1} = C_B - C_A, \quad (122)$$

т. е. увеличение теплового эффекта при повышении температуры на 1 К равняется разности между теплоемкостью продуктов и реагентов. Уравнение (122) носит название закона Кирхгофа. В более точной записи закон Кирхгофа выражен уравнением

$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = C_V^B(T) - C_V^A(T) \quad (123)$$

для изохорного процесса и уравнением

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = C_P^B(T) - C_P^A(T) \quad (124)$$

для изобарного процесса, где $C_V^B(T)$, $C_V^A(T)$, $C_P^B(T)$, $C_P^A(T)$ теплоемкости при постоянном объеме и давлении для продуктов и реагентов соответственно.

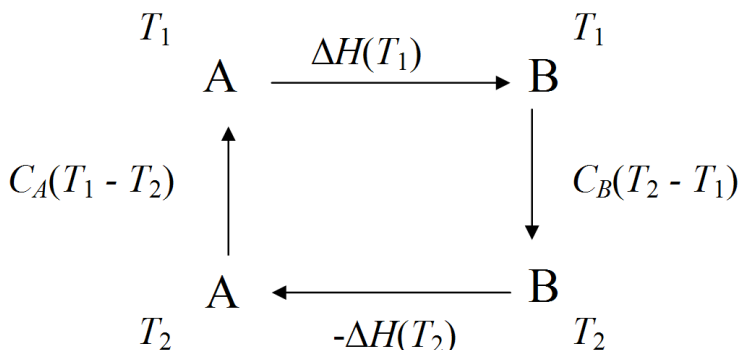


Рис. 11. Схема циклического процесса для иллюстрации закона Кирхгофа

Из закона Кирхгофа следует, что тепловой эффект не зависит от температуры, когда теплоемкости исходных и конечных веществ одинаковы. Это наблюдается, в частности, когда исходное и конечное вещества находятся в кристаллическом состоянии.

4.4. Теплота образования

Теплотой образования называется тепловой эффект реакции образования химического соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях. Теплоты образования (ΔH_f) принято относить к массе моля образующегося соединения при температуре 25°C (298 K) и давлении 1 атм . Важно отметить, что каждый участник реакции образования данного соединения находится при давлении 1 атм . Если соединение образуется из нескольких газообразных веществ, то парциальное давление каждого реагента равно 1 атм . Теплоты образования, полученные при таких условиях, называются стандартными.

Из закона Гесса вытекает, что тепловой эффект реакции равен разности между теплотами образования из простых веществ продуктов реакции и такими же теплотами образования исходных веществ. Стандартные теплоты образования приведены в справочниках. Пользуясь этими справочниками, можно вычислить теплоту любой химической реакции. Для этого нужно из суммы теплот образования продуктов вычесть сумму теплот образования реагентов. Например:



Зная из справочника теплоты образования участников реакции: $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CaO}) = -151700$ (кал/моль), $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CaC}_2) = -14100$ (кал/моль), $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CO}) = -24420$ (кал/моль) и учитывая, что углерод является простым веществом (его теплота образования равна нулю), получаем для реакции (125) $\Delta H_{298}^\circ = -14100 - 24420 + 151700 = 113180$ (кал/моль).

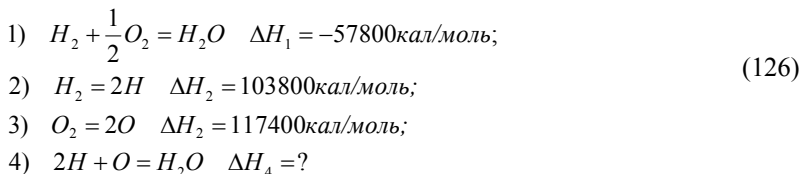
Теплоты образования могут быть измерены экспериментально лишь в некоторых случаях. В большинстве случаев теплоты образования соединений получают путем расчета из закона Гесса из других термодимических величин.

Соединения, теплота образования которых положительна $\Delta H_f^\circ > 0$, называют эндотермическими; а соединения, теплота образования которых отрицательна $\Delta H_f^\circ < 0$ – экзотермическими.

В ряде случаев представляет интерес определение теплоты образования химического соединения не из простых веществ, а из атомов, т. е. из гипо-

тетических одноатомных газов (*атомная теплота образования*). Выделяющаяся при таком (мысленном) процессе теплота является мерой энергии всех в молекуле и имеет большое значение для определения энергии химических связей. Для вычисления атомной теплоты образования необходимо учитывать теплоту возгонки твердых и жидких веществ и теплоту диссоциации молекул газообразных веществ на атомы.

Так, например, атомную теплоту образования газообразной воды можно определить на основании следующих реакций:

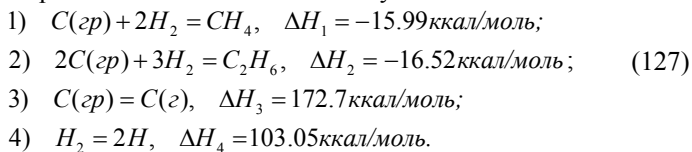


Легко увидеть, что интересующая нас реакция 4) является линейной комбинацией реакций 1), 2) и 3), т. е. $4) = 1) - 2) - \frac{1}{2} \cdot 3)$. Поэтому

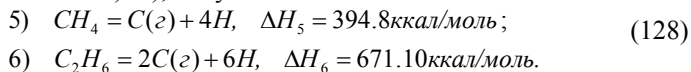
$$\Delta H_4 = -57800 - 103800 - \frac{1}{2} \cdot 117400 = -220300 \text{ ккал/моль}.$$

Понятие *энергия химической связи* означает прирост энергии моля индивидуального вещества при разрушении отдельной определенной связи в каждой молекуле и при взаимном удалении образовавшихся двух частей молекулы. Экспериментальное определение *истинной* энергии отдельной химической связи зачастую бывает связано с большими проблемами. Практически в качестве энергии химической связи нередко используется величина, являющаяся долей энергии полной диссоциации молекулы на атомы, которая приходится на данную связь. Эти значения энергии связи можно оценить, зная атомные теплоты образования соединений и используя закон Гесса.

Рассчитаем энергию связи С-С и С-Н в молекулах этана и метана.



Комбинируя уравнения 1)–4), получаем:



Теплоты диссоциации на атомы равны суммам энергий всех связей в молекуле:

$$\Delta H_5 = 394.8 \text{ ккал/моль} = 4E_{C-H}; \quad (129)$$

$$\Delta H_6 = 671.10 \text{ ккал/моль} = E_{C-C} + 6E_{C-H}.$$

Откуда получаем: $E_{C-H} = 98.7 \text{ ккал/моль}$, $E_{C-C} = 78.9 \text{ ккал/моль}$.

4.5. Теплота сгорания

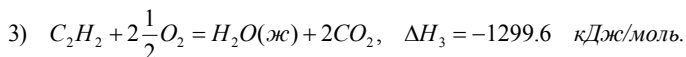
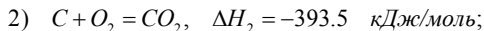
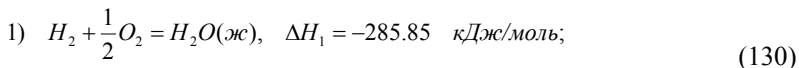
Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом с образованием, высших оксидов соответствующих элементов. В случае сгорания органических соединений рассчитывают тепловой эффект реакции полного сгорания данного соединения до CO_2 и водяного пара (или жидкой воды) и других соответствующих продуктов.

Знание теплот сгорания, так называемой теплотворной способности топлива, имеет большое практическое значение. Теплоты сгорания определяют при помощи особого прибора – калориметрической бомбы.

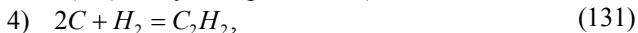
Теплоты сгорания органических соединений обнаруживают ряд закономерностей. Наиболее важная из них состоит в том, что во всех гомологических рядах теплота сгорания увеличивается с каждой CH_2 группой приблизительно на одну и ту же величину 660 кДж/моль независимо от ряда.

Органические соединения большей частью нельзя непосредственно получить из простых веществ и тем более нельзя измерить теплоту образования. Однако для них легко определить теплоту образования из простых веществ по теплоте сгорания, пользуясь следствием закона Гесса. Теплота образования соединения равна разности между теплотой сгорания элементов, входящих в его состав, и теплотой сгорания данного соединения. В более общем виде эту закономерность можно сформулировать таким образом: *теплота реакции равна разности теплот сгорания реагентов и теплот сгорания продуктов.*

Так, например, теплоту реакции образования ацетилен из простых веществ можно рассчитать по известным теплотам сгорания углерода, водорода и ацетилена:



Комбинируя реакции 1)–3), получаем реакцию 4):



причем $\Delta H_4 = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 - \Delta H_3 = 226.8 \text{ кДж/моль}$.

ГЛАВА 5 ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

5.1. Формулировка второго закона термодинамики

Из первого закона термодинамики и вытекающих из него закономерностей обмена энергией между телами при различных процессах нельзя сделать вывод о том, возможен ли данный процесс и в каком направлении он протекает. Между тем реальные процессы протекают в определенном направлении и, как правило, не изменив условий, нельзя заставить процесс пойти в обратном направлении. Поэтому очень важной для науки и техники является возможность предвидеть направление того или иного процесса.

Второй закон термодинамики устанавливает, какой процесс может протекать и в каком направлении в данной системе при рассматриваемых условиях (температуры, давления и концентрации) без сообщения энергии извне (т. е. самопроизвольно), каков предел его протекания и какое количество работы может быть получено при этом. Второй закон позволяет определить, какими должны быть условия, чтобы интересующий нас процесс мог протекать в заданном направлении. Это имеет большое значение как для исследования теоретических проблем, так и для решения различных практических задач. Таким образом, *второй закон определяет направление превращения энергии.*

Второй закон, так же как и первый, подтверждается всем накопленным опытом и имеет несколько формулировок. Первая из них: *теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более горячему* (постулат Клаузиуса). Отсюда следует, что в замкнутой системе переход теплоты в работу будет совершаться только при наличии разности температур, т. е. при наличии нагревателя и холодильника, обуславливающих процесс перехода теплоты от тела более нагретого к более холодному. Было установлено, что даже в самой идеальной машине в работу превращается только часть той теплоты, которая отдается от нагревателя к холодильнику. Количество теплоты, превращающейся в работу, зависит от разности температур. Вышесказанное может быть сформулировано иначе: *теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы* (постулат Томсона).

Предположим, что вторая из приведенных выше формулировок неправоверна. Тогда можно было бы построить тепловой двигатель, который совершал бы работу за счет теплоты, поглощаемой извне от тела, не более нагретого, чем сама система. Такой процесс протекал бы без нарушения первого закона термодинамики, но для практики он был равноценен получению работы из ничего, так как всякая машина имела бы практически неисчерпаемый источник теплоты в окружающей среде. Так, паропход мог

бы двигаться, отнимая теплоту океанской воды и не нуждаясь в топливе. Такая машина называется *вечный двигатель второго рода*. Исходя из этого определения, можно сформулировать второй закон термодинамики, придав постулату Томсона иную форму – вечный двигатель второго рода невозможен.

Оба изложенные постулата (Клаузиуса и Томсона) являются формулировками второго закона термодинамики и эквивалентны друг другу, т. е. каждое из них может быть доказано на основании другого. Так как переход теплоты или ее превращение в работу рассматривается как единственный результат процесса, то, очевидно, необходимо, чтобы система, участвующая в теплообмене, возвращалась в результате процесса или совокупности процессов в первоначальное состояние. При таком циклическом процессе внутренняя энергия системы не изменится.

Большой вклад в исследовании превращения теплоты в работу внес С. Карно, который сделал вывод, что в тепловых машинах количество теплоты, полученное от источника теплоты, не может полностью переходить в работу; часть ее передается холодильнику. Схема циклического процесса, происходящего в тепловом двигателе, приведена на рис. 12. Рабочее тело получает от нагревателя количество теплоты $|Q_1|$ и совершает работу W . Но не вся теплота, полученная от нагревателя, превращается в работу. Часть ее $|Q_2|$ передается холодильнику (теплоприемнику). На данном

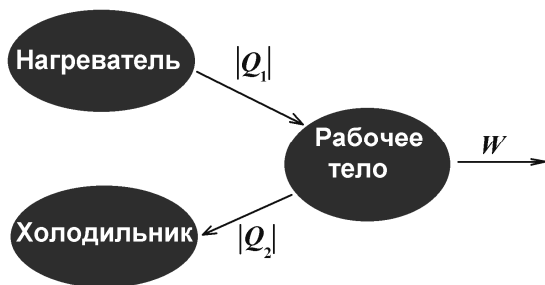


Рис. 12. Схематическое изображение теплового двигателя

этапе, чтобы не задумываться о знаке теплот Q_1 и Q_2 , мы будем рассматривать абсолютные значения этих величин. Таким образом, совершенная работа равна разности $|Q_1| - |Q_2|$. Отношение количества произведенной

работы W к количеству теплоты $|Q_1|$, полученной рабочим телом от нагревателя, называется коэффициентом полезного действия (η):

$$\eta = \frac{W}{|Q_1|} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|}. \quad (132)$$

Второй закон термодинамики в отличие от первого закона имеет более ограниченную область применения. Первый закон термодинамики справедлив и для систем, состоящих из большого числа частиц, и для отдельных частиц. Второй же закон относится исключительно к системам, состоящим из большого числа частиц, т. е. таким, поведение которых может быть охарактеризовано статистическими величинами, например температурой и давлением. Действительно, температура определяется средней кинетической энергией поступательного движения частиц, давление газа выражает суммарный эффект ударов молекул о стенку сосуда.

5.2. Цикл Карно

Основные термодинамические процессы (изотермический, изобарический, изохорический и др.) графически изображаются в виде некоторых отрезков кривых (или прямых) на диаграмме PV . Заметим, что рабочее тело в начале и в конце незамкнутого процесса находится в различных состояниях. В термодинамике большое значение имеют такие процессы, в которых термодинамическая система в конце процесса приходит в первоначальное состояние и параметры, определяющие это состояние, принимают первоначальные значения. Процесс, изображаемый замкнутой кривой ABCDA (рис. 13), является примером такого замкнутого процесса или цикла. Очевидно, работа, совершенная в результате этого цикла, численно

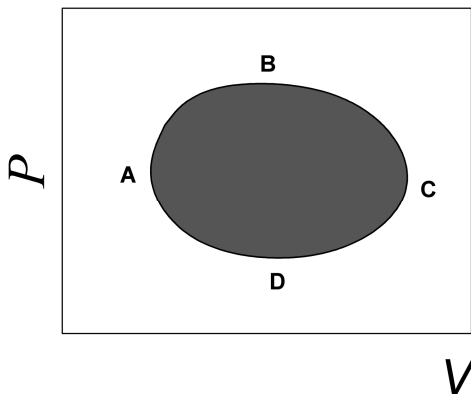


Рис. 13. Пример замкнутого процесса

равна площади, ограниченной кривой ABCD. В природе существует бесконечное количество циклов. Возникает вопрос, какой цикл из всего многообразия существующих циклов является самым экономичным, т. е. имеет наибольший коэффициент полезного действия? Такой цикл был предложен французским ученым С. Карно в 1824 г. Этот цикл носит название цикла Карно. Рассмотрим далее цикл Карно более подробно (рис. 14). Пусть у нас рабочим телом является 1 моль идеального газа, находящегося в сосуде с поршнем. В начальный момент времени рабочее тело находится в тепловом контакте с нагревателем (точка A). Температура рабочего тела равна температуре нагревателя T_1 , объем рабочего тела равен величине V_1 , а давление P_1 . Затем рабочее тело расширяется (оставаясь в контакте с нагревателем) в равновесном процессе изотермического расширения при постоянной температуре T_1 по изотерме AB . В процессе AB совершается

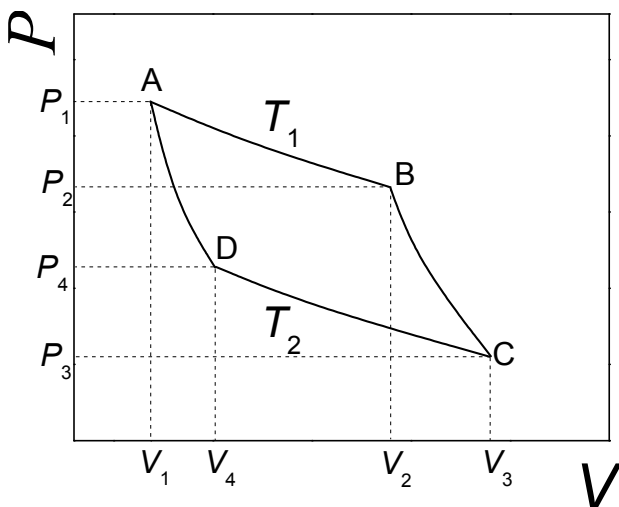


Рис. 14. Цикл Карно

работа W_1 . В точке B объем рабочего тела становится равен величине V_2 , а давление – P_2 . В этот момент рабочее тело отсоединяется от нагревателя, и далее расширение осуществляется адиабатически (процесс BC). В ходе этого адиабатического расширения температура падает от значения T_1 до величины T_2 , объем и давление меняются соответственно от V_2 и P_2 до V_3 и P_3 . Работу расширения в процессе BC обозначим W_2 . В точке C в момент

достижения температуры T_2 рабочее тело приводится в тепловой контакт с холодильником. Далее осуществляется процесс равновесного изотермического сжатия при температуре T_2 по изотерме CD . При этом объем и давление меняются соответственно от V_3 и P_3 до V_4 и P_4 . Работа этого процесса равна W_3 . В точке D разрывается тепловой контакт рабочего тела с холодильником. Затем происходит адиабатическое сжатие. При таком сжатии происходит повышение температуры рабочего тела, и, в конце концов рабочее тело возвращается в исходное состояние (точка A) с температурой T_1 , объемом V_1 и давлением P_1 . Работа процесса адиабатического сжатия (DA) равна W_4 .

Для того чтобы получить коэффициент полезного действия в цикле Карно (уравнение (132)), необходимо записать полную работу W , совершаемую в цикле:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4. \quad (133)$$

Работы W_1 и W_3 в равновесных изотермических процессах равны (см. уравнение (71))

$$W_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right), \quad (134)$$

$$W_3 = RT_2 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right). \quad (135)$$

Работы W_2 и W_4 адиабатического расширения и сжатия соответственно равны (см. уравнения (77) и (88))

$$W_2 = -C_V (T_2 - T_1), \quad (136)$$

$$W_4 = -C_V (T_1 - T_2). \quad (137)$$

Объемы газа V_2 , V_3 и V_4 , V_1 связаны между собой уравнениями адиабаты (см. уравнение (104)):

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad (138)$$

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}. \quad (139)$$

Разделив уравнение (138) на (139), получаем

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} \quad (140)$$

или

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (141)$$

Таким образом, суммируя работы всех четырех процессов и учитывая (134), (135), (136), (137) и (141), получаем:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (142)$$

Учитывая (134) и (142) и тот факт, что в изотермическом процессе AB справедливо равенство $|Q_1| = W_1$, можно записать выражение для коэффициента полезного действия:

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = \frac{W}{W_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (143)$$

или

$$\frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (144)$$

Коэффициент полезного действия не зависит от природы рабочего вещества, а зависит только от температур нагревателя и холодильника. Легко увидеть из уравнения (143), что $0 < \eta < 1$. Коэффициент полезного действия равен нулю когда $T_1 = T_2$, т. е. когда нет цикла, и равен единице, когда холодильник имеет температуру абсолютного нуля (что недостижимо).

5.3. Энтропия. Закон возрастания энтропии

Из уравнения (144) получаем

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}. \quad (145)$$

Если теперь считать теплоту, которую поглощает рабочее тело, положительной, а теплоту, отдаваемую рабочим телом, отрицательной, то выражение (145) запишется следующим образом:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (146)$$

Отношение $\frac{Q}{T}$ называется приведенной теплотой процесса. Любой произвольный цикл из равновесных процессов может быть заменен суммой бесконечно малых циклов Карно, ограниченных бесконечно малыми отрезками изотерм и конечными отрезками адиабат (рис. 15). Сумма площадей этих циклов в пределе равна площади исходного цикла. Для каждого бесконечно малого цикла имеем

$$\frac{\delta Q_i}{T_i} + \frac{\delta Q_j}{T_j} = 0, \quad (147)$$

где i и j – номера изотермических процессов в данном цикле Карно. Следовательно, для всех циклов Карно, которыми мы описываем данный процесс, можно записать

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (148)$$

В пределе для произвольного исходного цикла мы можем заменить сумму на интеграл по замкнутому контуру. При этом нужно помнить, что в цикле

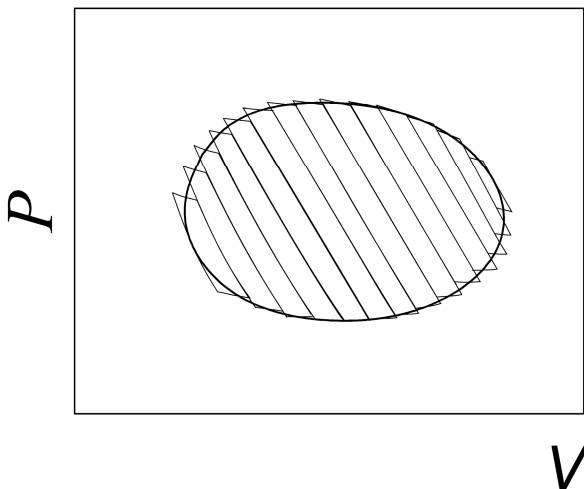


Рис. 15. Пример замены произвольного процесса на сумму циклов Карно

Карно мы имеем дело с равновесными процессами. Поэтому получаем

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T} = 0, \quad (149)$$

где $\delta Q_{\text{равн}}$ есть бесконечно малая теплота в равновесном процессе. Но если интеграл по замкнутому контуру в уравнении (149) равен нулю, это означает, что существует такая функция S состояния, полный дифференциал которой равен подынтегральному выражению в уравнении (149):

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}. \quad (150)$$

Функция состояния S получила название *энтропии*. О функции S можно сказать следующее:

- энтропия есть функция состояния, т. е. такая функция, которая не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое;

- энтропия является, подобно внутренней энергии U , аддитивной величиной, т. е. энтропия сложной системы равна сумме энтропии ее отдельных частей;

- из уравнения (150) следует, что энтропия определяется с точностью до аддитивной постоянной величины, т. е.

$$S = S_0 + \int \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}. \quad (151)$$

Рассмотрим теперь переход системы из начального в конечное состояния двумя путями – равновесным и неравновесным. В обоих процессах изменение внутренней энергии должно быть одинаково, так как U есть функция состояния. Запишем первое начало термодинамики для равновесного и неравновесного процессов:

$$\delta Q_{\text{равн}} = dU + \delta W_{\text{равн}}, \quad (152)$$

$$\delta Q_{\text{неравн}} = dU + \delta W_{\text{неравн}}. \quad (153)$$

Известно, однако, что в равновесном процессе работа расширения, совершаемая системой, больше, чем в неравновесном процессе (см. глава 1, раздел 1.6). Поэтому из сопоставления уравнений (152) и (153) получаем:

$$\delta Q_{\text{равн}} > \delta Q_{\text{неравн}}, \quad (154)$$

или

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T} > \frac{\delta Q_{\text{неравн}}}{T}. \quad (155)$$

В общем виде выражение для энтропии будет иметь вид

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (156)$$

где знак равенства относится к равновесным процессам, а знак неравенства – к неравновесным.

Учитывая уравнение (156), можно теперь записать первое начало термодинамики (см. уравнения (68) и (69)) в виде

$$TdS \geq dU + \delta W \quad (157)$$

или

$$TdS \geq dU + PdV. \quad (158)$$

Уравнения (156) и (157) объединяют первое и второе начала термодинамики.

В том случае, когда отсутствует теплообмен между системой и окружающей средой ($\delta Q = 0$), т. е. система является адиабатной, уравнение (156) принимает вид

$$dS \geq 0 \quad (159)$$

или в интегральном виде:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0. \quad (160)$$

Таким образом, энтропия адиабатной системы постоянна в равновесных процессах и возрастает в неравновесных. Исследуя энтропию, можно предсказывать направление процесса. Если в изолированной системе энтропия для какого-нибудь процесса согласно расчету должна возрасти, то процесс возможен (т. е. может протекать самопроизвольно). Если энтропия изолированной системы должна убывать, то процесс невозможен. При постоянстве энтропии процесс равновесен, т. е. в каждой точке процесса система бесконечно близка к равновесию. В изолированной системе процессы прекратятся, когда энтропия системы достигнет максимального значения. Таким образом, признаком равновесия изолированной системы является максимальное значение энтропии. В качестве иллюстрации возрастания энтропии в изолированной системе можно привести пример выравнивания температуры между двумя соприкасающимися телами. Пусть у нас имеются два массивных тела с разными температурами T_1 и T_2 , причем $T_1 > T_2$. Эти два тела образуют нашу систему, теплоизолированную от окружающей среды. Приведем тела в тепловой контакт на бесконечно малый промежуток времени. За этот промежуток времени более горячее тело 1 передаст более холодному телу 2 бесконечно малое количество теплоты, равное по абсолютной величине δQ . Ввиду массивности тел, значения температуры тел при передаче бесконечно малого количества теплоты практически не изменятся и останутся равными T_1 и T_2 для тел 1 и 2 соответственно. Общее изменение энтропии системы в этом процессе равно

$$dS = dS_1 + dS_2, \quad (161)$$

где dS_1 и dS_2 – изменение энтропии первого и второго тел соответственно. Поскольку количество теплоты, переданное от первого тела ко второму бесконечно мало, можно считать, что тела в ходе теплопередачи не выйдут из состояния внутреннего равновесия, поэтому учитывая тот факт, что первое тело теряет теплоту и поэтому теплота первого тела запишется со знаком минус, а второе тело получает теплоту и теплота для второго тела запишется со знаком плюс, имеем:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \frac{-\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2}. \quad (162)$$

Но ввиду того, что $T_1 > T_2$, мы можем записать очевидное неравенство для абсолютных значений приведенных теплот:

$$\left| \frac{\delta Q}{T_1} \right| < \left| \frac{\delta Q}{T_2} \right|. \quad (163)$$

Учитывая (163), получаем из (162)

$$dS > 0. \quad (164)$$

Таким образом, действительно, энтропия изолированной системы в самопроизвольном процессе возрастает. Данное свойство изолированных сис-

тем получило название *закона возрастания энтропии*, который формулируется обычно следующим образом: *если замкнутая система в некоторый момент времени находится в неравновесном макроскопическом состоянии, то наиболее вероятным следствием в последующие моменты времени будет монотонное возрастание энтропии системы.*

Закон возрастания энтропии был открыт Клаузиусом в 1865 г., а его статистическое обоснование было дано Больцманом в 1870-е гг.

Таким образом, во всех осуществляющихся в природе замкнутых системах энтропия никогда не убывает – она увеличивается или, в предельном случае, остается постоянной. Соответственно этим двум возможностям все происходящие с макроскопическими телами процессы принято делить на *необратимые* и *обратимые*. Под необратимыми подразумеваются процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии всей замкнутой системы; процессы, которые являлись бы их повторениями в обратном порядке, не могут происходить, так как при этом энтропия должна была бы уменьшиться. Обратимыми же называются процессы, при которых энтропия замкнутой системы остается постоянной и которые, следовательно, могут происходить и в обратном направлении. Строго обратимый процесс представляет собой, разумеется, идеальный предельный случай. Реально происходящие в природе процессы могут быть обратимыми лишь с большей или меньшей степенью точности.

Перенесение закона возрастания энтропии на Вселенную привело к выводам о «тепловой смерти» Вселенной. В законченном виде концепция «тепловой смерти» Вселенной была сформулирована на основе работ Р. Клаузиуса, из которых следовало, что Вселенная рано или поздно придет в состояние термодинамического равновесия. Тогда все процессы прекратятся и мир погрузится в состояние «тепловой смерти», при этом температура и все другие интенсивные параметры во всех местах Вселенной будут одинаковыми.

В противовес концепции «тепловой смерти» Вселенной Л. Больцман выдвинул «флуктуационную гипотезу». Он впервые установил статистическую природу второго начала термодинамики. Состояние термодинамического равновесия, по Больцману, является лишь наиболее часто встречающимся, наиболее вероятным. В равновесной системе всегда самопроизвольно могут возникнуть любые флуктуации, в том числе и очень большие. Распространяя эти выводы на Вселенную как целое, Больцман пришел к заключению, что Вселенная находится, вообще говоря, в состоянии термодинамического равновесия, однако в ней неизбежно возникают большие флуктуации. Такой огромной флуктуацией является та часть Вселенной, в которой мы находимся. Всякая флуктуация должна исчезнуть, но столь же неизбежно будут возникать флуктуации подобного рода в других

местах Вселенной. Таким образом, по Больцману, одни миры погибают, а другие – возникают.

Против флуктуационной гипотезы Больцмана был выдвинут ряд возражений. Одним из них является ничтожно малая вероятность сколь угодно больших флуктуаций.

Ни концепция «тепловой смерти», ни «флуктуационная гипотеза» не учитывали специфики Вселенной как гравитирующей системы. В то время как для идеального газа наиболее вероятным является равномерное распределение частиц в пространстве, в системе гравитирующих частиц однородное распределение не соответствует максимальной энтропии. Образование звезд и галактик из равномерного распределения вещества происходит не вследствие флуктуации, а является естественным процессом, идущим с ростом энтропии.

В соответствии с современными представлениями Метагалактика представляет собой расширяющуюся систему и, следовательно, является нестационарной. Расширение Вселенной приводит к изменению со временем расстояний между внегалактическими объектами в пространстве, и относительная скорость удаления двух объектов тем больше, чем они дальше друг от друга. Таким образом, нельзя утверждать, что временная эволюция нашей Вселенной представляет собой приближение ее к некоторому равновесному состоянию. Поэтому вопрос о «тепловой смерти» Вселенной ставить нельзя.

5.4. Третье начало термодинамики

Во второй половине 19 в. в результате экспериментальных исследований поведения веществ при низкой температуре было сформулировано третье начало термодинамики: *по мере приближения температуры к 0 К энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе ($T = 0$ К) принимает одну и ту же для всех систем универсальную постоянную величину, которую можно принять равной нулю.*

В настоящее время справедливость третьего начала обоснована для всех термодинамически равновесных систем. Из третьего начала непосредственно следует недостижимость температуры 0 К. Действительно, охлаждение системы осуществляется повторением следующих друг за другом процессов адиабатного расширения (при котором понижается температура) и изотермического сжатия (при котором уменьшается энтропия). По третьему началу при изотермических процессах, когда температура приближается к 0 К, энтропия перестает изменяться при сжатии. Поэтому состояние с $S = 0$ за конечное число указанных процессов недостижимо, а

следовательно, недостижим и 0 К, так как согласно тому же началу состояния с $T = 0$ К совпадает с состоянием $S = 0$. К температуре $T = 0$ К можно лишь асимптотически приближаться. По этой причине третьим началом термодинамики часто называют принцип недостижимости абсолютного нуля температуры.

5.5. Расчет энтропии

Уравнение (150), определяющее энтропию, является единственным исходным уравнением для термодинамического расчета изменения энтропии системы. Этот расчет можно сделать, только определив приведенные теплоты в равновесных процессах. Рассмотрим сначала способы расчета изменения энтропии в изотермических процессах.

5.5.1. Фазовые переходы

Рассмотрим фазовый переход при равновесных условиях и $T = const$. Пусть процесс происходит при постоянном давлении ($P = const$). Тогда, согласно уравнению (155), имеем

$$dS = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{равн}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{равн} = \frac{Q_{равн}}{T} = \frac{\Delta H}{T}, \quad (165)$$

где ΔH и T – энтальпия и температура фазового перехода соответственно, а интеграл берется от исходного состояния 1 до конечного состояния 2.

В случае, если фазовый переход осуществляется при постоянном объеме ($V = const$), имеем аналогичное уравнению (165) выражение

$$dS = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{равн}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{равн} = \frac{Q_{равн}}{T} = \frac{\Delta U}{T}. \quad (166)$$

Процессы плавления и испарения переводят систему из состояния с большим порядком расположения частиц в состояние с меньшим порядком. Поскольку оба процесса сопровождаются увеличением энтропии, можно считать, что энтропия является мерой беспорядка в системе.

5.5.2. Изменение энтропии при равновесном изотермическом расширении идеального газа

Пусть при изотермическом расширении ν молей идеального газа его давление и объем меняются от значений P_1 и V_1 до P_2 и V_2 . Поскольку при постоянной температуре идеального газа его внутренняя энергия также постоянна из уравнений (155) и (71), получаем

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{равн} = \frac{Q_{равн}}{T} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (167)$$

Как видно из уравнения (167), при равновесном изотермическом расширении газа энтропия увеличивается.

5.5.3. Нагревание вещества при постоянном объеме

Из уравнений (74) и (88) можно записать выражение для теплоты, полученной системой, содержащей ν молей вещества, при $V = const$:

$$\delta Q_V = \nu c_V dT. \quad (168)$$

Интегрирование уравнения (155) от температуры абсолютного нуля до T с учетом третьего начала термодинамики дает

$$S(T) = \int_0^T \frac{\nu c_V dT}{T}. \quad (169)$$

Энтропию, найденную относительно абсолютного нуля, называют абсолютной энтропией. Для удобства энтропии веществ часто отсчитывают от базисной температуры 298 К. Таким образом, молярная энтропия будет иметь вид

$$S(T) = S_{298} + \int_{298}^T \frac{c_V dT}{T}. \quad (170)$$

Если нас интересует изменение энтропии при нагреве ν молей вещества, то мы должны записать

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \nu \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V dT}{T}. \quad (171)$$

Для расчета нужно знать зависимость теплоемкости от температуры. Интегрирование можно осуществить аналитически, если зависимость теплоемкости от температуры приведена в справочнике в виде степенного ряда. Если же в данном температурном интервале теплоемкость можно считать постоянной (как в случае идеального газа), то уравнение (171) примет вид:

$$\Delta S = \nu c_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (172)$$

5.5.4. Нагревание газа при постоянном давлении

При $P = const$ из уравнений (75) и (82) для системы, содержащей ν молей вещества, имеем $\delta Q_P = \nu c_P dT$:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \nu \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P dT}{T}. \quad (173)$$

Интегрирование можно осуществить аналитически, если зависимость теплоемкости от температуры приведена в справочнике в виде степенного ряда. Если теплоемкость можно считать постоянной, то уравнение (173) примет вид

$$\Delta S = \nu c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (174)$$

5.5.5. Изменение энтропии идеального газа в общем случае

Для равновесного процесса с идеальным газом, в котором единственным видом работы является работа расширения, запишем уравнение (158) в виде

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}. \quad (175)$$

Тогда для системы, содержащей ν молей идеального газа, используя (88), получаем выражение для изменения энтропии при переходе из исходного состояния 1 в конечное состояние 2:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \nu \int_1^2 \frac{c_V dT}{T} + \nu \int_1^2 \frac{PdV}{T}. \quad (176)$$

Используя уравнение состояния идеального газа (2), получаем:

$$\Delta S = \nu \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V dT}{T} + \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (177)$$

Уравнение (177) позволяет определить изменение энтропии идеального газа, зная изменение двух параметров – T и V .

Исходя из уравнения (177) и используя уравнение Майера (89) и уравнение состояния идеального газа (2), можно выразить изменение энтропии при переходе системы из начального в конечное состояние через переменные T , P и P , V :

$$\Delta S = \nu c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad (178)$$

$$\Delta S = \nu c_V \ln \frac{P_2}{P_1} + \nu c_p \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (179)$$

5.5.6. Смешение двух идеальных газов (изотермически-изобарный процесс)

Смешение идеальных газов происходит в соответствии с теоремой Гиббса: *энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности занимает при температуре смеси тот же объем, что и вся смесь.* Таким образом, энтропия равновесных смесей идеальных газов является аддитивной функцией состава. Рассмотрим смешение двух газов в количестве ν_1 и ν_2 молей при постоянных температуре T и общем давлении P . В исходном состоянии мы имеем сосуд с внутренней перегородкой, разделяющей объемы V_1 и V_2 . В этих объемах

находятся два газа разных сортов при одном и том же давлении P . После того, как мы убрали перегородку каждый газ изменяет свой объем от первоначального до объема смеси, равного сумме исходных объемов газа. Изменение энтропии при смешении является суммой изменений энтропии каждого газа при его изотермическом расширении. В соответствии с уравнением (167) это изменение равно:

$$\Delta S = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (180)$$

Из уравнения (180) видно, что изменение энтропии при изотермическом смешении идеальных газов определяется только конфигурационной (зависящей от объема) частью энтропии.

5.5.7. Расчет изменения энтропии в неравновесном процессе

Поскольку изменение энтропии не зависит от пути перехода из исходного состояния в конечное, нужно вместо неравновесного процесса рассмотреть несколько последовательных равновесных процессов перехода из исходного состояния в конечное. Рассмотрим в качестве примера процесс замерзания переохлажденной воды при постоянном давлении и температуре -10°C . Спонтанная кристаллизация переохлажденной воды является неравновесным процессом, но можно вместо этого неравновесного процесса рассмотреть три равновесных процесса: 1) равновесный нагрев жидкой воды от -10°C до 0°C ; 2) равновесное замерзание воды при 0°C ; 3) равновесное охлаждение льда от 0°C до -10°C . Пусть мы имеем 1 моль воды. Тогда изменение энтропии в первом процессе:

$$\Delta S_1 = M \int_{263\text{K}}^{273\text{K}} C_l \frac{dT}{T} = MC_l \ln \frac{273}{263}, \quad (181)$$

где $C_l = 1.0$ кал/(г К) – удельная теплоемкость жидкой воды (которую в данном интервале температур можно считать постоянной), $M = 18$ г – масса 1 моля воды. Изменение энтропии во втором процессе фазового перехода при 0°C :

$$\Delta S_2 = M \frac{\Delta H(273\text{K})}{273}, \quad (182)$$

где $\Delta H(273\text{K}) = -79.9$ кал/г – удельная энтальпия кристаллизации воды при 0°C (273К). Изменение энтропии в третьем процессе равновесного охлаждения льда:

$$\Delta S_3 = M \int_{273\text{K}}^{263\text{K}} C_s \frac{dT}{T} = MC_s \ln \frac{263}{273}, \quad (183)$$

где $C_s = 0.5$ кал/(г К) – удельная теплоемкость льда (которую в данном интервале температур можно считать постоянной). Искомое изменение

энтропии при спонтанной кристаллизации 1 моль переохлажденной воды равно

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 18 \cdot \left(1.0 \cdot \ln \frac{273}{263} - \frac{79.9}{273} + 0.5 \frac{263}{273} \right) = -4.93 \text{ кал}/(\text{моль } K). \quad (184)$$

Теперь рассмотрим тот же самый процесс в изолированной системе, которая представляет собой большой тепловой резервуар, находящийся в контакте с каплей жидкой воды при температуре -10°C . Изменение энтропии системы при замерзании складывается из изменения энтропии воды и резервуара. Если резервуар достаточно велик, то теплота, выделяющаяся при замерзании одного моля воды, изменяет его температуру на бесконечно малую величину и, таким образом, резервуар не выводится из состояния внутреннего равновесия. Поэтому изменение энтропии резервуара можно рассчитать по формуле

$$\Delta S_R = M \frac{\Delta H(263K)}{263}, \quad (185)$$

где $\Delta H(263K) = 74.6$ кал/г – теплота, выделяющаяся при кристаллизации 1 г воды при ее замерзании при температуре -10°C . Изменение энтропии ΔS капли при замерзании при -10°C мы уже определили выше. Тогда изменение энтропии всей системы:

$$\Delta S_{\text{сист}} = \Delta S_R + \Delta S = 18 \frac{74.6}{263} - 4.93 = 5.10 - 4.93 = 0.17 \text{ кал}/(\text{моль } K). \quad (186)$$

Таким образом, энтропия изолированной системы возрастает, как и должно быть в самопроизвольном процессе.

ГЛАВА 6

ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ U, H, F, G, Ω . ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. РАБОТА ВНЕШНЕГО ИСТОЧНИКА.

6.1. Внутренняя энергия

Как следует из уравнения (158) для равновесных процессов, в которых единственной работой является работа расширения, мы можем записать дифференциальное выражение для внутренней энергии:

$$dU = TdS - PdV. \quad (187)$$

Уравнение (187) называется основным уравнением термодинамики. В нем в качестве независимых переменных выступают S и V . Их называют естественными или характеристическими переменными для внутренней энергии. При такой записи внутренняя энергия рассматривается как функция ее естественных переменных $U = U(S, V)$.

Обратимся теперь к механической аналогии и допустим, что сила (при одномерном движении) есть функция только координаты x . Тогда выражение для работы W есть

$$dW = f dx, \quad (188)$$

где f есть действующая сила. Работу можно представить как убыль некоторой функции $\phi(x)$:

$$dW = f dx = -d\phi(x), \quad (189)$$

откуда

$$f = -\frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (190)$$

В термодинамике, как следует из формулы (10), роль силы играет давление P и роль координаты – объем V . По аналогии с механическим потенциалом введем термодинамический потенциал так, чтобы производная по объему от этого потенциала равнялась давлению с обратным знаком. Как следует из уравнений (10) и (77), работа при адиабатическом процессе равна убыли внутренней энергии:

$$\delta W = PdV = -dU. \quad (191)$$

Поэтому внутреннюю энергию называют *адиабатическим потенциалом*.

Основное уравнение термодинамики (187) связывает пять функций состояния: T, S, U, P и V . Само же состояние простой системы определяется двумя параметрами. Поэтому, выбирая из пяти названных величин две в качестве независимых переменных, мы получаем, что основное уравнение содержит еще три неизвестные функции. Однако если независимыми переменными являются S и V , то для определения других трех переменных с помощью уравнения (187) нужно лишь дополнительно знать одно уравнение для энергии U как функции этих переменных:

$$U = U(S, V). \quad (192)$$

Действительно, зная выражение (192), можно с помощью уравнения (187) простым дифференцированием определить две другие переменные:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad (193)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (194)$$

Если взять вторую производную от $U(S, V)$, то

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} \quad (195)$$

или

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V}. \quad (196)$$

Таким образом, внутренняя энергия U в переменных S и V является характеристической функцией или термодинамическим потенциалом, поскольку в этом случае другие переменные (T и P) определяются дифференцированием U по S и V . Иначе говоря, первые и вторые производные от $U(S, V)$ по характеристическим переменным выражают все термодинамические свойства системы.

6.2. Энтальпия

Работать с естественными переменными внутренней энергии неудобно. Это относится, прежде всего, к энтропии, которую нельзя измерить. Не очень удобной переменной является объем, когда мы работаем с конденсированными фазами. Поэтому в термодинамике используют вспомогательные функции, связанные с внутренней энергией. Одна из таких функций – энтальпия ($H = U + PV$) – оказалась удобной при анализе тепловых эффектов химических реакций. Продифференцировав выражение (13) и заменив dU по уравнению (187), получим

$$dH = TdS + VdP. \quad (197)$$

Как можно увидеть, естественными переменными энтальпии являются S и P . Производные $H(S, P)$ по S и P дают

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad (198)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S, \quad (199)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_P} \quad (200)$$

или

$$C_P = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P}. \quad (201)$$

Физический смысл энтальпии состоит в том, что при изобарных процессах изменение энтальпии равно поглощенному количеству теплоты. По этой причине функцию H часто называют также *тепловой функцией* или *теплосодержанием*.

6.3. Свободная энергия Гельмгольца

Работу \mathfrak{R} , совершаемую над системой при бесконечно малом равновесном изотермическом изменении ее состояния, можно написать в виде дифференциала (см. уравнение (157))

$$\delta \mathfrak{R} = -\delta W = dU - TdS = d(U - TS) = dF, \quad (202)$$

где

$$F = U - TS \quad (203)$$

есть новая функция состояния, называемая свободной энергией Гельмгольца. Из уравнения (202) можно сделать вывод, что работа, производимая над системой при равновесном изотермическом процессе, равна изменению свободной энергии Гельмгольца. Используя уравнение (187), получаем из (202)

$$dF = d(U - TS) = dU - d(TS) = -SdT - PdV. \quad (204)$$

Как видно из (204), естественными переменными для энергии Гельмгольца являются T и V . Производные $F(S, P)$ по T и V дают

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (205)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (206)$$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V. \quad (207)$$

Таким образом, функция F в переменных V и T является характеристической функцией или термодинамическим потенциалом. Пользуясь выражением (203), можно выразить внутреннюю энергию через свободную энергию Гельмгольца в виде

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V. \quad (208)$$

6.4. Свободная энергия Гиббса

Если в качестве независимых переменных выбрать T и P , то характеристической функцией будет функция

$$G(T, P) = U - TS + PV. \quad (209)$$

Функция G называется свободной энергией Гиббса. Иногда ее называют свободной энтальпией. Действительно, используя уравнение (187), получаем из (209)

$$dG = d(U - TS + PV) = -SdT + VdP. \quad (210)$$

Производные $G(T, P)$ по T и P дают

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (211)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad (212)$$

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P. \quad (213)$$

Энтальпия выражается через G аналогично тому, как U выражается через F :

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P. \quad (214)$$

Таким образом, формулы (193), (194), (198), (199), (205), (206), (211), (212) показывают, что, зная какую-либо из величин U , H , F или G (как функцию соответствующих двух переменных) и составляя ее частные производные, можно определить все остальные термодинамические величины. По этой причине величины U , H , F и G называют термодинамическими потенциалами (по аналогии с механическим потенциалом) или характеристическими функциями. Соотношения между величинами вышеприведенных термодинамических функций можно представить в виде схемы, изображенной на рис. 16.

Перепишав уравнение (203) в виде

$$U = F + TS, \quad (215)$$

можно рассматривать внутреннюю энергию как состоящую из двух частей – свободной энергии F и связанной энергии TS . Лишь часть внутренней энергии – свободная энергия F , которую система отдает вовне при $T = const$, может превратиться в работу в равновесном процессе. Другая часть внутренней энергии – связанная энергия TS – при $T = const$ не дает работы, а переходит только в теплоту: $Q = T\Delta S$. Энтропия есть, таким образом, фактор емкости связанной энергии. Для процессов, протекающих с изменением температуры, деление внутренней энергии на свободную и связанную не может быть проведено.

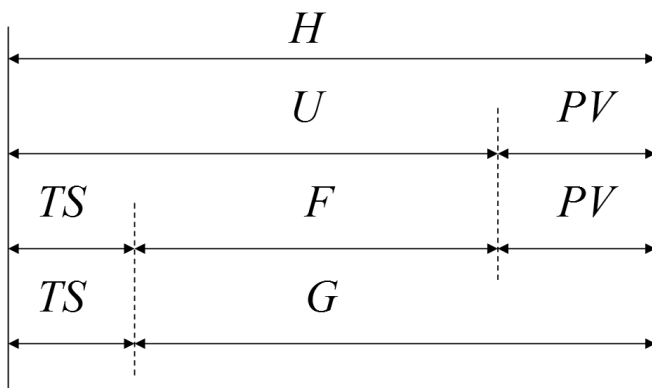


Рис. 16. Схематическое представление соотношения между термодинамическими потенциалами.

6.5. Условия, определяющие направленность химической реакции

Для характеристической функции F естественными переменными являются T и V . Поэтому свободную энергию Гельмгольца называют *изохорно-изотермическим потенциалом*. Уравнение (204) получено из выражения (158) для случая равновесного процесса. В общем же случае из уравнений (204) и (158) получаем

$$dF \leq -SdT - PdV. \quad (216)$$

Полагая $T = const$ и $V = const$, получаем из уравнения (216)

$$dF \leq 0, \quad (217)$$

т. е. изохорно-изотермический потенциал системы, находящейся при постоянных T и V , не изменяется при равновесных процессах и убывает при неравновесных процессах. Это свойство изохорно-изотермического потенциала позволяет судить о том, находится ли данная система в равновесии

или нет. В последнем случае направление неравновесного процесса определяется убылью данного потенциала при постоянных температуре и объеме системы.

Изохорно-изотермический потенциал системы при постоянных T и V стремится уменьшиться в естественных самопроизвольных процессах. Когда он достигает минимального значения (совместимого с данными T и V), система приходит в равновесие.

Характеристическая функция G , определяемая уравнением $G = U - TS + PV = H - TS$ и называемая свободной энергией Гиббса, является *изобарно-изотермическим потенциалом*. Так же как и в случае энергии Гельмгольца, получаем в общем случае

$$dG \leq -SdT + VdP. \quad (218)$$

Полагая $T = const$ и $P = const$, получаем из уравнения (218)

$$dG \leq 0, \quad (219)$$

т. е. изобарно-изотермический потенциал системы, находящейся при постоянных T и P , не изменяется при равновесных процессах и убывает при неравновесных процессах. Это свойство изобарно-изотермического потенциала позволяет судить о том, находится ли данная система в равновесии или нет. В последнем случае направление неравновесного процесса определяется убылью свободной энергии Гиббса при постоянных температуре и объеме системы. Равновесное состояние системы при данных T и P соответствует минимуму этого изобарно-изотермического потенциала.

Поскольку для внутренней энергии естественными переменными являются S и V , эта характеристическая функция называется *изохорно-изэнтропным потенциалом*. Уравнение (158) для нее запишется в виде

$$dU \leq TdS - PdV. \quad (220)$$

Тогда при постоянных S и V имеем

$$dU \leq 0. \quad (221)$$

Для всех неравновесных изохорно-изэнтропных процессах ($S = const$ и $V = const$) внутренняя энергия убывает. Когда величина U достигает минимума, система приходит в состояние равновесия.

Энтальпия $H = U + PV$ (см. уравнение (13)) является характеристической функцией при естественных переменных S и P , поэтому она называется *изобарно-изэнтропным потенциалом*. Дифференцируя уравнение (13) и принимая во внимание (158), получим для общего случая:

$$dH \leq TdS + VdP. \quad (222)$$

При постоянных S и P уравнение (222) запишется в виде

$$dH \leq 0. \quad (223)$$

Таким образом, энтальпия может служить критерием равновесия процесса при условии постоянства давления и энтропии. Энтропию непосред-

ственно измерить нельзя, и контроль ее постоянства в неравновесных процессах затруднителен. Поэтому энтальпия, так же как и внутренняя энергия, не находит широкого применения в качестве критерия направления процесса и равновесия.

6.6. Химический потенциал

До сих пор мы рассматривали системы, которые при взаимодействии с другими телами обмениваются только энергией (закрытые системы или системы с постоянным числом частиц). Однако в термодинамике широко изучаются также системы, в которых число частиц при равновесных процессах изменяется (системы с переменным числом частиц). Изменение числа частиц в системе может вызываться различными причинами. Например, в случае равновесной системы, состоящей из жидкости и ее насыщенного пара, при изменении объема всей системы частицы из жидкости переходят в пар (или наоборот из пара в жидкость), при этом полное число частиц в обеих фазах остается постоянным, но в каждой фазе оно разное. Изменение числа частиц происходит также в системах, в которых при изменении температуры или других параметров происходят химические реакции. Изменение числа частиц приводит к изменению U , H , F , G и других свойств системы. Все эти функции состояния обладают свойством аддитивности. Это свойство позволяет сделать некоторые выводы о характере зависимости всех этих функций состояния от числа частиц в системе. Для начала мы рассмотрим системы, содержащие молекулы одного сорта, а позднее обобщим результаты на случай присутствия в системе молекул разного сорта. Аддитивность величины означает, что при изменении количества вещества, а вместе с ним и числа молекул N в некоторое число раз эта величина меняется во столько же раз. Другими словами, можно сказать, что аддитивная термодинамическая величина должна быть однородной функцией первого порядка¹ относительно аддитивных переменных. Выразим внутреннюю энергию системы в виде функции энтропии S , объема V и числа частиц N . Будем теперь формально рассматривать N как еще одну независимую переменную. Поскольку внутренняя энергия U однородна относительно числа молекул, мы должны представить ее в виде произведения N на некоторую функцию f , независимую от N . Так как S и V сами по себе тоже аддитивны, функция U должна иметь вид

¹ Функция нескольких переменных называется однородной функцией этих переменных степени m , если при умножении этих переменных на произвольную величину t функция умножается на t^m , т. е. имеет место тождество $f(tx, ty) = t^m f(x, y)$ при любых допустимых значениях переменных x, y, t .

$$U = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \quad (224)$$

что является наиболее общим видом однородной функции первого порядка от N , S и V . Свободная энергия F есть функция от N , T и V . Поскольку температура постоянна в системе, а объем аддитивен, то из тех же соображений можно написать

$$F = Nf\left(T, \frac{V}{N}\right). \quad (225)$$

Аналогично для энтальпии H , выраженной в виде функции от N , S и P , запишем

$$H = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right). \quad (226)$$

И, наконец, для свободной энергии Гиббса, являющейся функцией N , P и T , имеем:

$$G = Nf(T, P). \quad (227)$$

Поскольку N теперь является независимой переменной, мы должны в выражение для полного дифференциала внутренней энергии добавить член, пропорциональный dN :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \quad (228)$$

где μ обозначает частную производную:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}. \quad (229)$$

Величина μ называется химическим потенциалом молекул, из которых состоит система. Из уравнения (228) легко увидеть, что μ является потенциалом химической энергии так же как давление является потенциалом механической энергии, а температура – потенциалом тепловой энергии. Когда две системы приводятся в контакт, их потенциалы выравниваются. Так, давления выравниваются за счет изменения объемов, а температуры – за счет изменения энтропий. Химический потенциал выравнивается за счет перехода молекул из области с высоким химическим потенциалом в область с низким химическим потенциалом.

Поскольку преобразование к другим потенциалам не затрагивает переменную N , то очевидно, что так же, как в выражении (228) для внутренней энергии, слагаемое μdN добавится в выражениях для дифференциалов H , F и G :

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \quad (230)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (231)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (232)$$

Поэтому величину μ можно получить дифференцированием по N любого из потенциалов (при постоянных других переменных):

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}. \quad (233)$$

Дифференцируя выражение (227), получаем

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = f(T, P), \quad (234)$$

где $f(T, P)$ есть некая функция температуры и давления. Комбинация уравнений (227) и (234) дает

$$G = \mu N. \quad (235)$$

Таким образом, химический потенциал тела (состоящего из одинаковых частиц) есть не что иное, как его изобарно-изотермический потенциал, отнесенный к одной молекуле. Будучи выражен в виде функции от P и T , химический потенциал не зависит от N . При этом его размерность есть Дж/молекула. Важно отметить, что вклад в дифференциалы характеристических функций, обусловленный изменением количества вещества в системе, можно записать не только через число молекул N , а, например, через число ν молей вещества в системе. Тогда крайние правые слагаемые в уравнениях (228), (230)–(232) будут выглядеть как $\mu d\nu$, где μ теперь есть химический потенциал, отнесенный к одному молю вещества. Уравнение (234) в этом случае переписется в виде

$$G = \mu \nu, \quad (236)$$

и размерность химического потенциала будет Дж/моль.

Далее мы перейдем к рассмотрению системы, состоящей из молекул разного сорта. Принято называть числом независимых компонент системы число веществ, количества которых в состоянии полного равновесия могут быть заданы произвольно. Все термодинамические величины системы в полном равновесии вполне определяются, например, значениями температуры, давления и числами молекул независимых компонент. Число независимых компонент может не совпадать с полным числом различных веществ в системе, если между этими веществами может происходить химическая реакция.

Вышеизложенные соображения для молекул одного сорта легко обобщить на случай системы, состоящей из молекул разных сортов. Теперь вместо понятия об одном химическом потенциале системы, как производной от какого-либо из ее термодинамических потенциалов по числу частиц, появляются химические потенциалы μ_i каждого из компонентов смеси – производные от термодинамического потенциала по числам частиц N_i этих компонентов. Соответственно, во всех формулах (228), (230)–(232)

вместо члена μdN надо писать теперь сумму $\sum_i \mu_i dN_i$. Тогда выражения

для дифференциалов характеристических функций запишутся в виде

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (237)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (238)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (239)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (240)$$

а химический потенциал i -го компонента будет выглядеть следующим образом:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,P,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}. \quad (241)$$

В формуле (241) химический потенциал представлен в расчете на одну молекулу. Можно его представить также в расчете на 1 моль, тогда вместо N_i и $N_{j \neq i}$ мы должны записать ν_i и $\nu_{j \neq i}$:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial \nu_i} \right)_{S,V,\nu_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial \nu_i} \right)_{S,P,\nu_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial \nu_i} \right)_{T,V,\nu_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu_i} \right)_{T,P,\nu_{j \neq i}}. \quad (242)$$

Необходимо отметить, что, поскольку характеристические функции U , H , F и G являются аддитивными величинами, они должны быть однородными функциями первого порядка по отношению ко всем аддитивным переменным. Так как S и V тоже аддитивны, характеристические функции в наиболее общем виде могут быть представлены как

$$U = N_{tot} f \left(\frac{S}{N_{tot}}, \frac{V}{N_{tot}}, \frac{N_1}{N_{tot}}, \frac{N_2}{N_{tot}}, \dots, \frac{N_i}{N_{tot}}, \dots \right), \quad (243)$$

$$F = N_{tot} f \left(T, \frac{V}{N_{tot}}, \frac{N_1}{N_{tot}}, \frac{N_2}{N_{tot}}, \dots, \frac{N_i}{N_{tot}}, \dots \right), \quad (244)$$

$$H = N_{tot} f \left(\frac{S}{N_{tot}}, P, \frac{N_1}{N_{tot}}, \frac{N_2}{N_{tot}}, \dots, \frac{N_i}{N_{tot}}, \dots \right), \quad (245)$$

$$G = N_{tot} f \left(T, P, \frac{N_1}{N_{tot}}, \frac{N_2}{N_{tot}}, \dots, \frac{N_i}{N_{tot}}, \dots \right), \quad (246)$$

где $N_{tot} = N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots$ есть общее число молекул в системе. В уравнении (246) функция $f\left(T, P, \frac{N_1}{N_{tot}}, \frac{N_2}{N_{tot}}, \dots, \frac{N_i}{N_{tot}}, \dots\right)$ не зависит ни от числа молекул i -го сорта, ни от общего числа частиц. Другими словами, G есть однородная функция первого порядка относительно переменных N_i . Тогда из теоремы Эйлера² с учетом равенства $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{j \neq i}}$ следует, что

$$G = \sum_i N_i \frac{\partial G}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i. \quad (247)$$

Выражение (247) является обобщением формулы (235).

Дифференцируя уравнение (247), получим

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i. \quad (248)$$

С другой стороны, уравнение (240) при постоянных T и P будет иметь вид:

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i. \quad (249)$$

Вычитая (249) из (248), получим:

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0. \quad (250)$$

В частности, для бинарного раствора уравнение (250) запишется в виде:

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (251)$$

или

$$d\mu_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\mu_1 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1, \quad (252)$$

где x_1 и x_2 – мольные доли компонента 1 и 2 в растворе соответственно.

Уравнения (250)–(252) называются *уравнениями Гиббса – Дюгема*; они имеют большое значение в термодинамике растворов.

Выведем важное соотношение между химическими потенциалами компонента, входящего в состав нескольких фаз гетерогенной системы. Переход количества dN_i компонента из фазы (I) в фазу (II) при равновесии и постоянных давлении и температуре обуславливает изменение изобарно-

² Теорема Эйлера об однородных функциях гласит: *сумма произведений частных производных однородной функции на соответствующие переменные равна произведению самой этой функции на степень ее однородности*, т. е.

$$x \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y + y \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x = m f(x, y).$$

изотермического потенциала dG системы, которое складывается из изменений изобарных потенциалов dG^I и dG^{II} обеих фаз:

$$dG = dG^I + dG^{II} = \mu_i^I dN_i^I + \mu_i^{II} dN_i^{II}, \quad (253)$$

так как $dN_i^I = -dN_i^{II}$ и при условии равновесия $dG = 0$, то

$$\mu_i^I dN_i^I + \mu_i^{II} dN_i^{II} = \mu_i^I dN_i^I - \mu_i^{II} dN_i^I = (\mu_i^I - \mu_i^{II}) dN_i^I = 0 \quad (254)$$

или

$$\mu_i^I - \mu_i^{II} = 0; \quad \mu_i^I = \mu_i^{II}. \quad (255)$$

Очевидно, что данный вывод можно распространить на третью и так далее фазы. Таким образом, химические потенциалы данного компонента во всех фазах системы, находящейся в равновесии, равны между собой.

При отсутствии равновесия, в соответствии с уравнением (219)

$$dG = (\mu_i^I - \mu_i^{II}) dN_i^I < 0. \quad (256)$$

Отсюда следует, что если $\mu_i^I - \mu_i^{II} > 0$, то $dN_i^I < 0$, если же $\mu_i^I - \mu_i^{II} < 0$, то $dN_i^I > 0$, т. е. компонент переходит из второй фазы в первую, если его химический потенциал во второй фазе больше, чем в первой; если же химический потенциал компонента во второй фазе меньше, чем в первой, компонент будет переходить из первой фазы во вторую. Таким образом, компонент самопроизвольно переходит из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, в которой химический потенциал меньше. Переход будет продолжаться до тех пор, пока химические потенциалы компонента в обеих фазах не сравняются.

6.7. Ω -потенциал

Как видно из уравнений (237)–(240), характеристическим функциям U , H , F , G соответствуют естественные переменные (S, V, N_1, \dots, N_k) , (S, P, N_1, \dots, N_k) , (T, V, N_1, \dots, N_k) , (T, P, N_1, \dots, N_k) соответственно. Это означает, что данные термодинамические потенциалы позволяют описать поведение системы (направление самопроизвольного процесса, условия равновесия) при постоянных вышеуказанных естественных переменных и, в частности, при постоянных числах частиц N_1, \dots, N_k . При изучении систем с переменным числом частиц нам потребуется еще один термодинамический потенциал, дифференцирование которого по соответствующим характеристическим переменным позволяет найти числа частиц каждого сорта. Для того чтобы ввести такой термодинамический потенциал, рассмотрим формулу (239) для свободной энергии Гельмгольца, для которой естественными переменными являются T, V, N_1, \dots, N_k . Нам необходимо получить такую характеристическую функцию, для которой в термодинамическом тожде-

стве типа формулы (239) вместо последнего слагаемого $\sum_i \mu_i dN_i$ будет присутствовать $\sum_i N_i d\mu_i$. Таким образом, вместо независимой переменной N_i будет μ_i . Для этого представим $\sum_i \mu_i dN_i$ в уравнении (239) в виде

$$\sum_i \mu_i dN_i = \sum_i d(\mu_i N_i) - \sum_i N_i d\mu_i. \quad (257)$$

Подставляя выражение (257) в (239), получаем

$$d\left[F - \sum_i \mu_i N_i\right] = -SdT - PdV - \sum_i N_i d\mu_i. \quad (258)$$

Слева под знаком дифференциала стоит функция состояния, которую с учетом формулы (247) представим в виде

$$F - \sum_i \mu_i N_i = F - G = -PV. \quad (259)$$

Полученную функцию состояния обозначим буквой Ω :

$$\Omega = F - G = -PV. \quad (260)$$

Данная функция называется *большим термодинамическим потенциалом* или Ω -потенциалом, причем:

$$d\Omega = -SdT - PdV - \sum_i N_i d\mu_i. \quad (261)$$

Число частиц i -го сорта получается дифференцированием Ω -потенциала по химическому потенциалу при постоянных температуре, объеме и числах частиц других сортов:

$$N_i = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}\right)_{T, V, \mu_{j \neq i}} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_i}\right)_{T, V, \mu_{j \neq i}}. \quad (262)$$

Производные Ω по T и V дают

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu_i}, \quad (263)$$

$$P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu_i}. \quad (264)$$

Полученный термодинамический потенциал будет полезен, в частности, при рассмотрении фазовых переходов, когда числа молекул в каждой фазе могут меняться в процессах типа конденсации пара, испарения или кристаллизации, но химические потенциалы компонентов постоянны во всей системе.

6.8. Минимальная работа, совершаемая внешним источником

Рассмотрим в общей постановке вопрос о работе, совершаемой теплоизолированным источником работы над телом, находящимся во внешней среде. Температура T_0 и давление P_0 среды отличны от температуры T и давления P тела. Во внешней среде находится также некоторый объект, теплоизолированный как от среды, так и от тела, который может совершать работу над телом. Среда вместе с находящимися в ней телом и источником работы образует замкнутую систему постоянного объема. Источник работы является внешним источником по отношению к телу, поэтому мы его будем называть «внешним источником». Среда обладает настолько большим объемом и энергией, что изменение этих величин в результате происходящих с телом процессов не приводит к сколько-нибудь



Рис. 17. Схематическое изображение системы, в которой совершается работа внешнего источника над телом

заметному изменению температуры и давления среды, которые можно, следовательно, считать постоянными. Если бы среды не было, то работа, произведенная теплоизолированным объектом над телом при заданном изменении состояния тела (т. е. заданных начальном и конечном состояниях), была бы вполне определенной величиной, равной изменению внутренней энергии тела. Наличие же среды, тоже участвующей в процессе, делает результат неоднозначным.

В течение процесса тело может обмениваться теплом и работой со средой. Работа, произведенная над телом средой, должна быть выделена из полной произведенной над телом работы, так как нас интересует лишь та работа, которая производится данным источником работы. Таким образом,

полное изменение энергии тела ΔU при некотором изменении его состояния складывается из трех частей: из произведенной над телом работы \mathfrak{R} внешнего источника, из работы W , произведенной средой над телом, и из полученного от среды тепла Q :

$$\Delta U = \mathfrak{R} + W + Q. \quad (265)$$

Как уже было указано, благодаря большим размерам среды ее температуру и давление можно считать постоянными, поэтому произведенная ею над телом работа есть

$$W = P_0 \Delta V_0, \quad (266)$$

где ΔV_0 есть изменение объема среды. Так как среда в ходе процесса не выходит из состояния внутреннего равновесия, отданное ею количество тепла равно

$$Q_0 = T_0 \Delta S_0, \quad (267)$$

где ΔS_0 есть изменение энтропии среды (буквы с индексом нуль относятся к среде, а без индекса – к телу). Поскольку система теплоизолирована, тепло Q , полученное телом, равно

$$Q = -Q_0. \quad (268)$$

Таким образом, уравнение (265) запишется в виде

$$\Delta U = \mathfrak{R} + P_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0. \quad (269)$$

Далее, в силу закона возрастания энтропии имеем

$$\Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \quad (270)$$

(энтропия теплоизолированного источника работы вообще не меняется), или

$$\Delta S_0 \geq -\Delta S. \quad (271)$$

Поэтому из выражений (269) и (271) с учетом того, что при постоянном объеме всей системы $\Delta V_0 = -\Delta V$, находим

$$\mathfrak{R} \geq \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V. \quad (272)$$

Знак равенства достигается при обратимом процессе (т. е. в ходе которого полная энтропия системы не меняется). Таким образом, мы приходим к выводу, что процесс совершается с минимальной затратой работы, если он происходит обратимо. Величина минимальной работы определяется формулой

$$\mathfrak{R}_{\min} = \Delta(U - T_0 S + P_0 V). \quad (273)$$

(T_0 и P_0 как постоянные величины могут быть внесены под знак Δ .)

Если в ходе процесса тело остается в тепловом равновесии со средой ($T = T_0$), то уравнение (273) запишется в виде

$$\mathfrak{R}_{\min} = \Delta(F + P_0 V). \quad (274)$$

Если же при этом объем тела постоянен, из уравнения (274) получаем

$$\mathfrak{R}_{\min} = \Delta F, \quad (275)$$

т. е. минимальная работа равна изменению свободной энергии Гельмгольца тела.

Если же постоянны температура и давление тела, причем $T = T_0$ и $P = P_0$, то имеем

$$\mathfrak{R}_{\min} = \Delta(U - TS + PV) = \Delta G, \quad (276)$$

т. е. работа, произведенная внешним источником, равна изменению свободной энергии Гиббса тела.

Минимальной работе можно присписать еще один термодинамический смысл. Пусть S_{tot} есть полная энтропия тела вместе со средой. Если тело находится в равновесии со средой, то S_{tot} есть функция от их полной энергии U_{tot} :

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{tot}}(U_{\text{tot}}). \quad (277)$$

Если же тело не находится в равновесии со средой, то их суммарная энтропия отличается от значения $S_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})$ (при том же значении их суммарной энергии U_{tot}) на некоторую величину $\Delta S_{\text{tot}} = S_b - S_a$. Как видно из рис. 18, величина ΔS_{tot} есть изменение полной энтропии при переходе системы из равновесного состояния в точке a в неравновесное состояние в

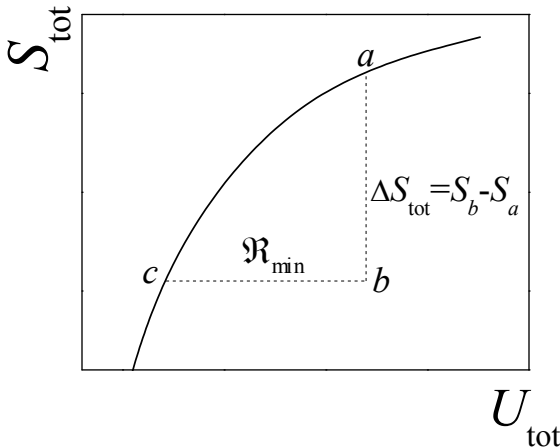


Рис. 18. Схематическое изображение зависимости полной энтропии от полной энергии

точке b с той же полной энергией системы. На рис. 18 сплошная линия изображает функцию $S_{tot}(U_{tot})$, а вертикальный отрезок ba – величину ΔS_{tot} . Горизонтальный же отрезок cb есть изменение полной энергии при обратимом переходе тела из состояния равновесия со средой в состояние, соответствующее точке b . Другими словами, отрезок cb изображает минимальную работу, которую должен затратить некоторый внешний источник для приведения тела из состояния равновесия со средой в данное состояние в точке b . Состояние равновесия, о котором при этом идет речь (точка c на рис. 18), не совпадает с состоянием равновесия, соответствующим данному значению U_{tot} (точка a).

Поскольку тело представляет собой очень малую часть всей системы, то происходящие с ним процессы приводят лишь к относительно ничтожным изменениям полной энергии и энтропии. В этом случае из графика на рис. 18 следует, что

$$\Delta S_{tot} = -\frac{dS_{tot}(U_{tot})}{dU_{tot}} \mathfrak{R}_{\min}. \quad (278)$$

Но производная $\frac{dU_{tot}}{dS_{tot}}$ есть равновесная температура системы, т. е. температура среды T_0 . Таким образом,

$$\Delta S_{tot} = -\frac{\mathfrak{R}_{\min}}{T_0}. \quad (279)$$

Эта формула показывает, что если внутри изолированной системы образуется некоторая флуктуация (плотности, температуры и т. п.), выводящая систему из состояния равновесия, то минимальная работа, которую нужно затратить на образование этой флуктуации, связана с изменением энтропии системы в результате флуктуации простым соотношением: $\mathfrak{R}_{\min} = -\Delta S_{tot} T_0$.

6.9. Химический потенциал компонентов идеальной газовой смеси

Смесь идеальных газов, подчиняющаяся уравнению Клапейрона – Менделеева, есть идеальный раствор газов. Поскольку молекулы идеального газа не взаимодействуют друг с другом, внутренняя энергия идеального раствора газов равна сумме внутренних энергий компонентов, каждая из которых равна $U_i = \nu_i \bar{U}_i$, где ν_i – число молей i -го компонента, \bar{U}_i – внутренняя энергия одного моля чистого i -го компонента:

$$U = \sum_i U_i = \sum_i \nu_i \bar{U}_i. \quad (280)$$

Кроме того, поскольку в идеальном газе молекулы не взаимодействуют друг с другом, энтропия S идеальной газовой смеси равна сумме энтропий компонентов, каждый из которых занимает объем V смеси.

Энтропия является однородной функцией чисел молей компонентов $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k$ в системе. Тогда по теореме Эйлера (см. сноски (1) и (2) на с. 76 и 80 соответственно) можно записать

$$\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial S}{\partial \nu_i} \right)_{T, P, \nu_{j \neq i}} = S. \quad (281)$$

Обозначим частную производную:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \nu_i} \right)_{T, P, \nu_{j \neq i}} = \bar{S}_i. \quad (282)$$

Величина \bar{S} называется парциальной энтропией i -го компонента. Таким образом, получаем:

$$\sum_i \nu_i \bar{S}_i = S. \quad (283)$$

Для того чтобы записать энтропию \bar{S}_i , приходящуюся на 1 моль i -го компонента в смеси, рассмотрим процесс, в котором в исходном состоянии 1 моль i -го компонента занимает объем ν_i^o при температуре T и некотором стандартном давлении P_0 , а в конечном состоянии на него приходится парциальный объем $\frac{V}{\nu_i}$, при температуре T и парциальном давлении P_i .

Тогда получаем (см. уравнение (167))

$$\bar{S}_i = S_i^o(T, P_0) + R \ln \left(\frac{P_0}{P_i} \right), \quad (284)$$

где $S_i^o(T, P_0)$ – энтропия 1 моля в исходном состоянии, а второй член в правой части есть изменение энтропии при изотермическом расширении 1 моля от объема ν_i^o до $\frac{V}{\nu_i}$. Объединяя уравнения (283) и (284), получим

$$S = \sum_i \nu_i S_i^o(T, P_0) + R \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{P_0}{P_i} \right). \quad (285)$$

Используя (280), запишем выражение для свободной энергии Гельмгольца:

$$F = U - TS = \sum_i v_i \bar{U}_i(T) - T \sum_i v_i S_i^o(T, P_0) - RT \sum_i v_i \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right). \quad (286)$$

Введем обозначение:

$$\Phi_i = \bar{U}_i(T) - TS_i^o(T, P_0). \quad (287)$$

Тогда, учитывая тот факт, что $P_i = \frac{v_i RT}{V}$, получаем из (286)

$$F = \sum_i v_i \Phi_i - RT \sum_i v_i \ln P_0 + RT \sum_i v_i \ln \frac{RT}{V} + RT \sum_i v_i \ln v_i. \quad (288)$$

По определению химический потенциал i -го компонента есть

$$\begin{aligned} \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial v_i} \right)_{T, V, v_{j \neq i}} &= \Phi_i - RT \ln P_0 + RT \ln \frac{RT}{V} + RT \ln v_i + RT = \\ &= \Phi_i + RT + RT \ln \frac{P_i}{P_0}. \end{aligned} \quad (289)$$

Обозначим первые два члена в уравнении (289) через

$$\mu_i^0 = \Phi_i + RT. \quad (290)$$

Величина μ_i^0 имеет смысл химического потенциала i -го компонента при температуре T и стандартном давлении P_0 . Таким образом, в окончательном виде получаем выражение для химического потенциала i -го компонента в смеси идеальных газов:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \quad \text{Дж/моль}. \quad (291)$$

Принято при работе с газовыми смесями в качестве стандартного давления выбирать $P_0 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}$.

Химический потенциал, отнесенный к одной молекуле, запишется в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \quad \text{Дж/молекула}. \quad (292)$$

6.10. Летучесть

Термодинамические потенциалы реальных газов можно определить, зная уравнение состояния. Однако, уравнение Ван-дер-Ваальса является неточным, применение же других, более точных уравнений состояния приводит к сложным формулам для термодинамических потенциалов чистых газов. Г. Льюис и М. Рендалл предложили формальный прием, который позволяет связать найденные опытным путем свойства реального газа

(отклонения его от идеального состояния) с его термодинамическими параметрами и изучать таким путем термодинамические закономерности в реальных газовых смесях. При этом сохраняются простые формы, присущие термодинамическим уравнениям идеальных газов. Метод этот распространяется и на растворы.

По методу Льюиса и Рендалла вводится новая функция f . Эта функция называется *термодинамической летучестью* или *обобщенной летучестью* или, более кратко, *летучестью* (а также фугитивностью). Вид зависимости химического потенциала i -го компонента смеси от этой функции постулируется:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_{i0}} \right), \quad (293)$$

где f_{i0} – фугитивность, соответствующая стандартному давлению, а μ_i^0 – стандартный химический потенциал. Значения f_i при различных давлениях и температурах необходимо найти для каждого реального газа. Дополнительно к тождеству (293) вводится условие, по которому величина функции f_i по мере уменьшения давления газа приближается к величине парциального давления P_i :

$$\lim_{P_i} \frac{f_i}{P_i} = 1 \quad (\text{при } P_i \rightarrow 0). \quad (294)$$

Таким образом, метод Льюиса по существу представляет математический прием, который состоит во введении новой функции f_i вместо парциального давления. Из тождества (293) следует, что для изотермического процесса перехода из состояния 1 в состояние 2 изменение химического потенциала равно

$$\Delta\mu = \mu_{i,2} - \mu_{i,1} = RT \ln \left(\frac{f_{i,2}}{f_{i,1}} \right), \quad (295)$$

где $\mu_{i,1}$, $\mu_{i,2}$, $f_{i,1}$, $f_{i,2}$ – химические потенциалы и летучести для i -го компонента в состояниях 1 и 2 соответственно. Таким образом, трудности вычисления $\Delta\mu$ для процессов с реальными газами переносятся на поиски зависимости летучести реального газа от давления и температуры.

Формулы для химического потенциала, как и все вытекающие из них, сохраняют внешний вид уравнений для идеальных газов, в которые вместо давлений входят летучести. Уравнение (295) и условие (294) являются основой для вычисления летучести газа. Рассмотрим в качестве примера однокомпонентный газ, фугитивность и давление которого, как всегда, обозначаем f и P соответственно. Тогда уравнение для химического потенциала запишется в виде

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{f}{f_0} \right), \quad (296)$$

при дополнительном условии

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (\text{при } P \rightarrow 0). \quad (297)$$

Дифференцируя выражение (296) по давлению (при $T = \text{const}$), получаем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T. \quad (298)$$

Используя тот факт, что из уравнений (212) и (235) непосредственно следует

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \mathbf{v}_m, \quad (299)$$

где \mathbf{V}_m есть мольный объем, перепишем (298) в виде

$$d \ln f = \frac{\mathbf{V}_m}{RT} dP. \quad (300)$$

Интегрирование в пределах между состояниями 1 и 2 дает

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \mathbf{v}_m dP. \quad (301)$$

Вычислить летучесть одного моля газа по уравнению (301) можно различными путями. Проще всего это сделать, подставив в подынтегральное выражение мольный объем, выраженный как функция давления по уравнению состояния, например, по уравнению Ван-дер-Ваальса. Наиболее точный способ заключается в графическом нахождении интеграла уравнения (301). Для этого по экспериментальным значениям объема, который занимает один моль газа при разных давлениях, строят кривую зависимости V от P . Величину интеграла вычисляют, определяя площадь под соответствующей частью кривой. Имея экспериментальные данные для зависимости \mathbf{V}_m от P , можно вычислить так называемую объемную поправку реального газа α , определяемую по уравнению

$$\mathbf{v}_m = \frac{RT}{P} - \alpha. \quad (302)$$

Подставим это значение \mathbf{V}_m в уравнение (301) и проинтегрируем:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{RT}{P} - \alpha \right) dP = \ln \frac{P_2}{P_1} - \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \alpha dP. \quad (303)$$

Уменьшаем нижний предел интегрирования P_1 до очень малых величин так, чтобы в соответствии с условием (297) $f_1 = P_1$. Сокращаем $\ln f_1 = \ln P_1$, затем приравняем P_1 нулю и, опуская индекс 2, получаем

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP \quad (304)$$

или

$$\frac{f}{P} = \exp\left(-\frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP\right). \quad (305)$$

Отношение $\frac{f}{P}$ называют *коэффициентом активности* или *коэффициентом летучести* газа и обозначают греческой буквой γ :

$$\gamma = \frac{f}{P}. \quad (306)$$

При небольших давлениях поправку α можно считать постоянной. Тогда уравнения (304) и (305) приобретают вид

$$\ln f = \ln P - \frac{\alpha P}{RT}, \quad (307)$$

$$\frac{f}{P} = \exp\left(-\frac{\alpha P}{RT}\right). \quad (308)$$

Значения летучести, рассчитанные по уравнению (308), являются достаточно точными в широком интервале давлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии // Ред. чл.-корр. АН СССР проф. Я. И. Герасимов. М.; Л. : Химия, 1964.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М. : Наука, 1976.
3. Левич В. Г. Курс теоретической физики. М. : Наука, 1969. Т. 1.
4. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск : Наука, 1966.
5. Бурштейн А. И. Молекулярная физика. Новосибирск : Наука, 1986.
6. Микрюков В. Е. Курс термодинамики. М. : Учпедгиз, 1960.
7. Ноздрев В. Ф. Курс термодинамики. М. : Просвещение, 1967.
8. Кубо Р. Термодинамика. М. : Мир, 1970.

Учебное издание

А. А. Онищук

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Часть I

Основы химической термодинамики

Учебное пособие

Редактор *А. С. Штыкова*

Подписано в печать
Формат 60x84 1/8. Уч.-изд. л. усл.-печ. л.
Тираж 50 экз. Заказ №

Редакционно-издательский центр НГУ.
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.