

## Часть III. Теплота, работа, законы термодинамики

### Глава 15. Термодинамический подход, первое начало термодинамики

#### 15.1. Термодинамические системы и параметры

До сих пор молекулярные системы мы рассматривали, опираясь на описание поведения отдельных молекул. Однако при изучении макроскопических систем полезную информацию самого разного типа можно получить, отвлекаясь от их конкретного молекулярного устройства. Пространственные размеры макроскопических систем много больше размеров молекул, а число молекул в них огромно. Так, в  $1 \text{ см}^3$  воздуха при нормальных условиях содержится около  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул. Такое большое количество приводит к качественным изменениям в используемых подходах для изучения макроскопических систем. Для них обнаружен ряд эмпирических законов, на основе которых с использованием математического аппарата можно устанавливать связи между разными их свойствами. Такой подход называется *термодинамическим подходом*, а общий раздел физики, использующий этот подход, называется *термодинамикой*.

Причем термодинамикой охватываются не только состоящие из отдельных молекул системы, но и любые другие вещества, включая, например, металлы, строение которых определяется непрерывной решеткой атомов. Термодинамическому описанию поддаются также результаты внешнего воздействия на систему — путем приложения внешних механических сил, наложения гравитационных, магнитных и электрических полей. С помощью термодинамики можно изучать даже световое излучение.

Термодинамической системой в состоянии равновесия называется макроскопическая система, в которой нет никаких потоков массы, энергии, импульса и др. Если изучается небольшая часть термодинамической системы, то оставшуюся часть называют окружающей средой (окружением), или термостатом. В условиях термодинамического равновесия можно считать, что термостат не меняет свое состояние независимо от того, какие процессы происходят в изучаемой системе. Если макроскопическая система не обменивается с внешними телами ни энергией (в том числе и излучением), ни веществом, то тогда она называется изолированной.

Опыт показывает, что любая изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может (иногда этот закон называется *нулевым началом термодинамики*). Переход системы из произвольного (неравновесного) в равновесное состояние называется релаксационным процессом, или *релаксацией*, а характерное время, в течение которого он происходит, — временем релаксации. Состояние системы называется стационарным, если ее макроскопические параметры с течением времени не изменяются.

Термодинамика равновесных систем (равновесная термодинамика) рассматривает только такие изменения состояния системы, в которых начальное и конечное состояния являются равновесными. Промежуточные состояния могут быть любыми, в том числе неравновесными.

Опыт показывает, что поведение макроскопической равновесной системы вполне характеризует сравнительно небольшое число параметров, таких как давление, температура, объем. Эти макроскопические параметры называются *термодинамическими*

*параметрами*. Могут в числе термодинамических параметров быть и силовые поля: поле сил тяжести, электрическое и магнитное поля.

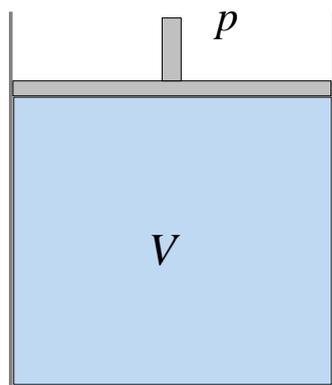
Термодинамические параметры доступны измерению. Давление измеряется с помощью манометров. Объем системы определяется геометрическими параметрами системы. Ранее, в гл. 2, мы вводили температуру как среднюю кинетическую энергию молекул в идеальном газе. Было показано, что при тепловом контакте двух газов их температуры выравниваются. Поэтому температуру можно измерять с помощью газовых термометров, которые также представляют собой манометры, показания которых пересчитываются с использованием уравнения состояния идеального газа как  $T = pV/\nu R$ .

В состоянии термодинамического равновесия температура во всех частях системы одна и та же. Опыт показывает, что если две системы  $A$  и  $B$ , находящиеся в равновесных состояниях, привести в тепловой контакт, то они в результате обмена энергией приходят в другое равновесное состояние. Если имеются три равновесные системы  $A$ ,  $B$  и  $C$  и если системы  $A$  и  $B$  порознь находятся в равновесии с системой  $C$ , то все три системы находятся в термодинамическом равновесии и между собой (свойство *транзитивности термодинамического равновесия*). Это свойство позволяет сравнивать значения величины температуры у разных систем, не приводя их в непосредственный тепловой контакт, а пользуясь каким-либо третьим телом.

Термодинамические параметры системы подразделяются на *интенсивные* и *экстенсивные*. К интенсивным относятся параметры, не зависящие от массы или числа частиц в системе (например, давление и температура). Параметры, пропорциональные массе или числу частиц, называются экстенсивными, или аддитивными (например, энергия и объем). Экстенсивные параметры характеризуют систему в целом, интенсивные имеют смысл (принимают определенные значения) в каждой отдельной точке системы.

## 15.2. Процессы: равновесные, неравновесные, обратимые, необратимые

В термодинамической системе можно изменять давление, объем, температуру. Пример такого опыта показан на рис. 15.1, где представлен цилиндр с поршнем, помещенный в термостат с некоторой определенной температурой. Осуществляемый над системой процесс изменения ее термодинамических параметров называется *равновесным*, или *квазистатическим*, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система все время находится в равновесных состояниях. Для опыта на рис. 15.1 это означает медленное перемещение поршня или медленный нагрев (охлаждение).



$T$

**Рис. 15.1.** Термодинамическая система с заданными давлением, объемом и определяемой внешним термостатом температурой

Неравновесные процессы возникают при быстром изменении внешних условий (быстрое движение поршня на рис. 15.1, резкое изменение температуры путем переноса цилиндра в другой термостат), при наличии значительной начальной неоднородности в распределении параметров внутри цилиндра и т. д.

Процессы в изолированной системе могут быть обратимыми и необратимыми. *Обратимым процессом* является такой процесс, когда система при возвращении в исходное состояние проходит ту же последовательность состояний, что и в прямом процессе. Такие процессы должны быть равновесными. В неравновесном процессе состояния системы в прямом и обратном процессах не могут быть тождественными. Справедливо и обратное. Если параметры системы в состоянии равновесия определяются внешними условиями однозначно, то всякий равновесный процесс является обратимым.

Отметим, что есть более общее определение обратимого процесса: процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2 называется обратимым, если возвращение этой системы в исходное состояние 1 можно осуществить без каких-либо изменений в окружающих внешних телах (безразлично каким способом). В противном случае процесс называется необратимым.

Примером необратимого процесса может служить переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому телу при тепловом контакте между ними. Из опыта следует, что обратный переход невозможен. Необратимыми являются процессы получения теплоты трением, расширение газа в пустоту, диффузия молекул.

Отдельно отметим, что равновесные процессы являются всегда лишь некоторым приближением к реальной ситуации, так как они требуют бесконечно малых скоростей изменения термодинамических параметров системы.

### 15.3. Уравнение состояния, термодинамические коэффициенты

Опыт показывает, что для газов и жидкостей в равновесном состоянии давление, объем и температура связаны между собой, их взаимозависимость определяется уравнением, которое называется *уравнением состояния*:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (15.1)$$

Вид этой функциональной зависимости различен для разных сред. Для идеального газа уравнением состояния является уравнение (3.16):

$$pV - \nu RT = 0. \quad (15.2)$$

Здесь  $\nu$  — число молей газа ( $\nu = M/\mu$ , где  $M$  — масса газа, а  $\mu$  — молекулярный вес).

Определяемые уравнением (15.1) графические зависимости давления, объема и температуры друг от друга называются соответствующими диаграммами, чаще всего мы будем использовать  $pV$ -диаграмму — графическую зависимость давления от объема.

Из самого факта наличия уравнения состояния следует ряд важных соотношений между экспериментально измеряемыми величинами. В качестве примера рассмотрим следующие три опыта, в которых осуществляются равновесные изменения термодинамических параметров для сосуда с газом или жидкостью (или твердым телом)

объема  $V$ , который находится под воздействием некоторого давления  $p$  в термостате с температурой  $T$  (см. рис. 15.1).

**А.** Измерение изменения объема при изменении температуры при постоянном давлении ( $p = const$ ). В результате получается изобарический коэффициент теплового расширения:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

**Б.** Измерение изменения давления при изменении температуры при постоянном объеме ( $V = const$ ). Здесь определяется термический коэффициент давления:

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

**В.** Измерение изменения объема при изменении давления при постоянной температуре ( $T = const$ ). В результате находится изотермическая сжимаемость:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Данные величины называются *термодинамическими коэффициентами*. (Могут быть и другие термодинамические коэффициенты, например, для сжатия или расширения в изолированной системе.)

Оказывается, что термодинамические коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\kappa$  между собой связаны. Действительно, из уравнения (15.1) следует, что давление является функцией объема и температуры:  $p = p(V, T)$ . Продифференцировав это равенство по температуре при постоянном давлении, получим:

$$0 = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Из чего легко увидеть, что

$$p \frac{\beta \kappa}{\alpha} = 1. \quad (15.3)$$

То есть если система характеризуется полностью давлением, объемом и температурой (нет внешних полей и др.), то наличие уравнения состояния означает, что только два из этих трех параметров являются независимыми. На практике труднее всего измерить величину  $\beta$ , так как поддерживать постоянным объем непросто из-за температурного расширения материала стенок сосуда. Соотношение (15.3) позволяет тогда для определения  $\beta$  ограничиться более простыми измерениями коэффициентов  $\alpha$  и  $\kappa$ .

### 15.4. Внутренняя энергия

Полная энергия термодинамической системы за вычетом кинетической и потенциальной энергии ее центра масс называется *внутренней энергией системы*  $U$ . Для молекулярной системы ее внутренняя энергия равна сумме кинетической энергии теплового движения молекул и энергии их взаимодействия между собой.

Внутренняя энергия  $U$  является функцией температуры  $T$  и внешних параметров — объема и других (внешнего электрического поля  $E$ , например):

$$U = U(T, V, E, \dots). \quad (15.4)$$

Внутренняя энергия полностью определяется набором этих параметров и является поэтому функцией состояния системы: при одинаковых значениях параметров внутренняя энергия также одна и та же. Малое изменение внутренней энергии при изменении независимых внешних параметров является поэтому полным дифференциалом. Например, для внутренней энергии как функции температуры и объема:

$$dU(T, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (15.5)$$

Энергия молекул идеального газа в отсутствие внешних полей определяется только их кинетической энергией — взаимодействием между молекулами здесь пренебрегается. Как следует из (2.6), для одноатомного газа

$$U = N \frac{3}{2} kT = \nu \frac{3}{2} RT,$$

где  $\nu$  — число молей. Для идеального газа из многоатомных молекул, как следует из изложенного в гл. 6, внутренняя энергия включает энергии внутримолекулярных вращений и колебаний. В большинстве случаев, однако, и для идеального газа многоатомных молекул внутренняя энергия приблизительно пропорциональна температуре (см. конец п. 6.4):

$$U \cong \nu c_V T, \quad (15.6)$$

где  $c_V$  есть теплоемкость при постоянном объеме. Внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема (что физически понятно, так как нет взаимодействия между молекулами).

### 15.5. Работа

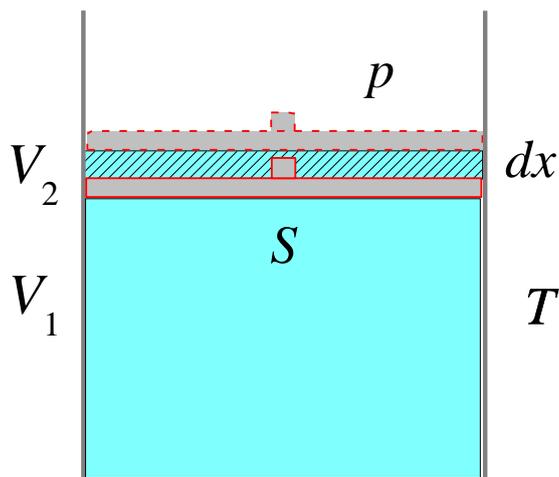
Если находящийся в сосуде под поршнем газ начнет расширяться (см. рис. 15.2), то будет совершаться работа. При изменении положения поршня на величину  $dx$  эта работа есть

$$\delta A = F dx = p S dx = p dV, \quad (15.7)$$

где  $p$  — давление газа,  $dV$  — изменение объема на дифференциально малую величину. В дальнейшем будем считать совершаемую системой работу положительной (газ расширяется и толкает поршень). Отрицательной тогда будет работа, совершаемая над системой (газ сжимается поршнем под воздействием внешних сил).

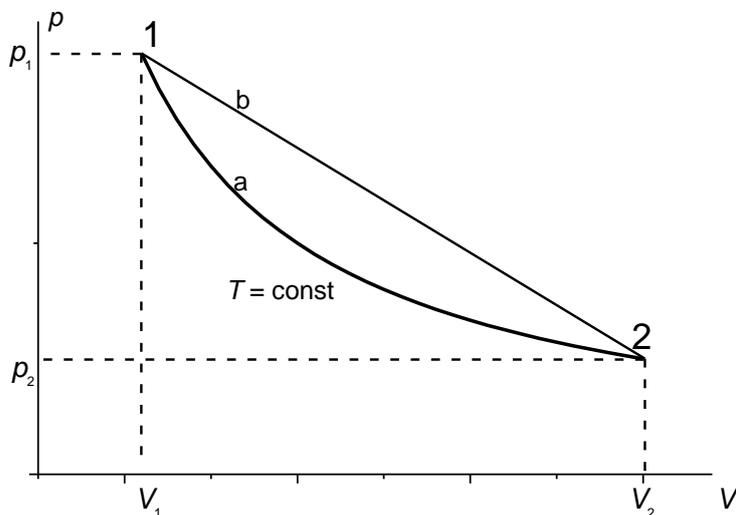
При изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$  работа в равновесном процессе выражается интегралом

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV. \quad (15.8)$$



**Рис. 15.2.** Изменение положения поршня на величину  $dx$  при давлении  $p$ .  $S$  — площадь поршня.

Величина  $\delta A$  не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния (в отличие от изменения внутренней энергии  $dU$ ). Поэтому для нее используются специальные обозначения, отличающие ее от полных дифференциалов. Действительно, интеграл (15.8) зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Эта зависимость иллюстрируется примером, приведенным на рис. 15.3. Этот рисунок показывает зависимость давления от объема ( $pV$ -диаграмма) для двух разных процессов перехода из точки 1 в точку 2.



**Рис. 15.3.**  $pV$ -диаграмма системы, совершающей переход из точки 1 в точку 2 двумя путями:  $a$  и  $b$

Путь  $a$  представляет собой изотермическое расширение (температура постоянная), вдоль же пути  $b$  давление линейно падает с объемом (температура при этом меняется в соответствии с уравнением состояния). Очевидно, что произведенная при этом системой работа также отличается, так как эта работа определяется площадью под соответствующей зависимостью.

Произведенную работу просто вычислить для идеального газа. В частности, в изотермическом процессе ( $T = \text{const}$ ) работа есть

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} dV / V = \nu RT \ln(V_2 / V_1). \quad (15.9)$$

### 15.6. Теплота, первое начало термодинамики

Энергия, передаваемая от одной системы к другой при их непосредственном контакте, без совершения какой-либо работы, называется *теплотой*. Сопровождающийся передачей теплоты контакт тел называется тепловым контактом. Молекулярную природу процесса передачи теплоты легко понять, вернувшись к материалу пунктов 2.1 и 2.2, где рассматривался сосуд, разделенный на две части подвижным поршнем. Тогда мы получили, что в равновесии средние энергии молекул газов в двух частях сосуда равны между собой (и равны  $3/2kT$  для одноатомного газа). Если для одного из газов кинетическая энергия молекул больше (температура  $T$  больше), будет происходить передача ее избытка другому газу — до достижения равновесия.

Количество теплоты считается положительным, если система ее получает, и отрицательным, если она ее отдает. Теплоту будем обозначать как  $Q$ . Полученная или отданная телом теплота измеряется с помощью специальных приборов, называемых калориметрами. В технике количество теплоты измеряется в джоулях или в калориях, в системе СГС — в эргах. Калория — внесистемная единица, она равна количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 грамма воды на один градус Цельсия,  $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$ .

Из механики известно, что для изолированной системы полная механическая (кинетическая и потенциальная) энергия сохраняется (когда все действующие в системе силы являются консервативными). Закон сохранения энергии остается справедливым и при тепловом контакте тел. Тогда при переходе системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 изменение внутренней энергии является разностью получаемой системой от окружающей среды теплоты и произведенной этой системой работы, т. е.

$$U_2 - U_1 = Q - A \quad (15.10)$$

или

$$Q = U_2 - U_1 + A. \quad (15.11)$$

Закон сохранения энергии в виде этих уравнений называется *первым началом термодинамики*.

Из этих уравнений видно, что теплота, как и работа, функцией состояния не является, а зависит от процесса перехода из состояния 1 в состояние 2. Действительно, для любого перехода разность внутренних энергий  $U_2 - U_1$  одна и та же, поэтому полученная (или переданная) теплота  $Q$  в зависимости от процесса изменяется так же, как и работа  $A$ .

Дифференциально малое изменение  $Q$  будем обозначать как  $\delta Q$ . В дифференциальной форме первое начало термодинамики выглядит как

$$dU = \delta Q - \delta A$$

или

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

С учетом (15.7)

$$dU = \delta Q - pdV \quad (15.12)$$

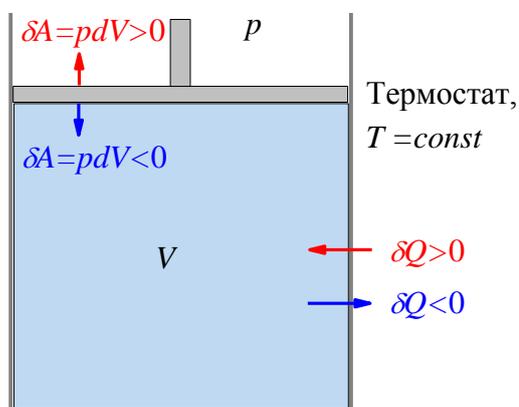
или

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (15.13)$$

Происходящие с системой изменения проиллюстрированы на рис. 15.4; здесь указаны также знаки для произведенной работы и полученного тепла.

Если в систему включить и окружающую среду, то энергия такой полной системы остается постоянной: одни части полной системы отдают теплоту, другие получают ее; одна часть системы совершает положительную работу над другой, последняя же, наоборот, совершает отрицательную работу.

Уравнения (15.10–13) справедливы для равновесных и неравновесных процессов.



**Рис. 15.4.** Иллюстрация происходящих с системой изменений при получении тепла и производстве работы

### 15.7. Теплоемкость процесса

Ранее, в п. 6.5, мы ввели понятие теплоемкости  $c_V$  при постоянном объеме (см. (6.6)) как отношение величины изменения энергии системы к изменению ее температуры. Внутренняя энергия  $U$  системы, помимо температуры, в общем случае может зависеть также и от объема (или от давления — температура, давление и объем связаны уравнением состояния), и от внешних полей при их наличии. Если рассматривать внутреннюю энергию как функцию температуры и объема, тогда  $c_V$  представляется в виде:

$$c_V = \left( \frac{\partial U(T, V)}{\partial T} \right)_V. \quad (15.14)$$

При постоянном объеме работа не совершается, поэтому внутренняя энергия меняется только за счет притока (оттока) теплоты.

Более общее определение теплоемкости — включая случаи, когда объем изменяется, — это отношение величины полученной системой теплоты  $\delta Q$  к изменению ее температуры  $dT$ . Такую теплоемкость будем обозначать просто как  $c$ :

$$c = \delta Q/dT. \quad (15.15)$$

Теплоемкость  $c$  определяет количество теплоты, необходимое для изменения температуры на 1 К. Когда масса тела равна единице (один грамм или один килограмм — в зависимости от системы измерений), теплоемкость называют удельной. Чаще используют молярную теплоемкость — теплоемкость одного моля. Ниже мы всегда будем подразумевать именно молярную теплоемкость.

Так как величина  $\delta Q$  зависит от процесса, то одна и та же система в зависимости от происходящего в ней процесса обладает различными теплоемкостями. Из первого начала термодинамики в виде (15.13) имеем:

$$\delta Q = dU(T, V) + pdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV \quad (15.16)$$

(внутренняя энергия в общем случае зависит не только от температуры, но и от объема). Или с учетом (15.14):

$$\delta Q = c_v dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

В результате имеем:

$$c = c_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}, \quad (15.17)$$

где значение производной  $\frac{dV}{dT}$  как раз и определяется типом процесса.

В частности, если процесс является изохорическим (объем  $V$  постоянен), то  $\frac{dV}{dT} = 0$  и система имеет теплоемкость  $c_v$ . Если процесс изобарический (постоянным является давление), то система обладает теплоемкостью  $c_p$ :

$$c_p = c_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (15.18)$$

Для идеального газа внутренняя энергия не зависит от объема и является функцией только температуры, т. е.  $(\partial U / \partial V)_T = 0$ . Так как  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$  (для одного моля), то тогда из (15.17) получаем:

$$c_p - c_v = R. \quad (15.19)$$

Это соотношение называется *соотношением Майера*. Для одноатомного идеального газа из него следует, что  $c_p = (5/2)R$ . Увеличение теплоемкости по сравнению с  $c_v$  происходит здесь из-за того, что полученная теплота для поддержания постоянного давления должна расходоваться также на работу по расширению газа.

### 15.8. Адиабатический и политропический процессы в идеальном газе

Система, заключенная в непроводящую тепло оболочку, называется адиабатически изолированной. В этом случае подвод и отвод теплоты отсутствуют, и процесс называется *адиабатическим*, для него  $\delta Q = 0$ . Формально можно говорить и о его теплоемкости, она просто равна нулю ( $c = 0$ ).

Также можно говорить и о теплоемкости для изотермического процесса, для него теплоемкость является бесконечной ( $c = \infty$ ). С целью формального обобщения всех этих случаев, включая случаи постоянного объема и постоянного давления, вводится понятие политропического процесса. Процесс называется *политропическим*, если он происходит при постоянной теплоемкости: все указанные процессы тогда являются просто частными его случаями.

Рассмотрим политропический процесс в идеальном газе с молярной теплоемкостью  $c$ . В идеальном газе  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  и вместо (15.17) имеем:

$$c = c_v + p \frac{dV}{dT}$$

или

$$(c - c_v)dT = pdV.$$

Поставим цель описать процесс в переменных «давление – объем». Для этого надо исключить температуру. Для одного моля здесь  $T = pV/R$ , и тогда отсюда получим:

$$(c - c_v)(pdV + Vdp) = (c_p - c_v)pdV.$$

Здесь мы заменили  $R$  с помощью соотношения Майера (15.19) на разность  $c_p - c_v$ . Сокращая подобные члены, получаем:

$$(c_p - c)pdV + (c_v - c)Vdp = 0.$$

Если ввести обозначение  $n = \frac{c_p - c}{c_v - c}$ , то уравнение процесса примет вид:

$$npdV + Vdp = 0.$$

Его решение есть

$$pV^n = const. \quad (15.20)$$

Величина  $n$  называется показателем политропы.

В частности, для адиабатического процесса  $c = 0$ , и тогда  $n = c_p/c_v$ . Вводя для этого отношения теплоемкостей обозначение  $\gamma$ , вместо (15.20) имеем:

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (15.21)$$

Это уравнение для адиабатического процесса в идеальном газе называется *уравнением Пуассона*, а сама эта зависимость называется *адиабатой*. Величина  $\gamma$  называется показателем адиабаты. Для одноатомного идеального газа  $\gamma = 5/3$ . Для газов всегда  $\gamma > 1$ , поэтому на  $pV$ -диаграмме адиабаты падают круче изотерм.

Если исключить давление (пользуясь уравнением состояния), то уравнение адиабаты примет вид:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (15.22)$$

При адиабатическом расширении газа его давление и температура падают; при сжатии, наоборот, растут.

Теплоемкости для разных политропических процессов в идеальном газе собраны ниже в табл. 15.1 с указанием соответствующих им значений  $n$ .

Таблица 15.1

#### Показатели политропы для разных процессов в идеальном газе

$n = 0$	$p = \text{const}$	$c = c_p$	изобара
$n = 1$	$pV = \text{const}$	$c = \infty$	изотерма
$n = \gamma$	$pV^\gamma = \text{const}$	$c = 0$	адиабата
$n = \infty$	$V = \text{const}$	$c = c_v$	изохора

### 15.9. Скорость звука в идеальном газе

Распространение звука в среде происходит благодаря волнам сжатия/разрежения. Из курса механики известно, что скорость звука в среде есть

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_x}, \quad (15.23)$$

где  $\rho$  — плотность среды, а значок « $x$ » обозначает тип процесса. Опыт показывает, что распространение звука хорошо описывается в адиабатическом приближении, т. е. когда считается, что участки сжатия/разрежения не успевают обмениваться теплом с окружающей средой. Так как для идеального газа  $\rho = mN/V$ , где  $m$  — масса молекул, то для адиабатического процесса из уравнения адиабаты (15.21) следует, что  $p = \text{const} p^\gamma$ . Тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\text{адиаб}} = \gamma \text{const } \rho^{\gamma-1} = \gamma \frac{p}{\rho},$$

и из (15.23) имеем:

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}. \quad (15.24)$$

Из скорости звука можно поэтому определить  $\gamma$ . Это важно потому, что непосредственное определение на опыте теплоемкости  $c_V$  затруднено, так как плотность газа, а следовательно, и его теплоемкость малы по сравнению со значениями соответствующих величин для используемого в таких измерениях калориметра, и трудно поэтому учитывать изменение объема последнего при изменении температуры. Удобнее по этой причине измерять теплоемкость  $c_p$  — для этого требуется поддерживать постоянным давление, что значительно проще.

Отметим, что скорость звука лишь ненамного отличается от средней скорости молекул в газе:

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\gamma \frac{pV}{mN}} = \sqrt{\gamma \frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{\gamma\pi}{8}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cong 0.8\bar{v}$$

(оценка для одноатомного газа).

## Глава 16. Преобразование теплоты в работу

### 16.1. Тепловая машина, циклы, КПД

Тепловой машиной называется устройство, позволяющее производить работу за счет потребляемого тепла. Работа может совершаться в результате расширения рабочего тела (обычно газа) в сосуде с подвижным поршнем, типа показанного на рис. 15.2. Согласно (15.9), при изотермическом расширении газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  совершается работа

$$A_{12} = \nu RT \cdot \ln(V_2/V_1).$$

Для воспроизведения рабочего процесса на данном устройстве за расширением должно последовать сжатие до прежнего объема. То есть машина должна быть циклической.

Сжатие можно совершить, только затратив некоторую работу. Чтобы суммарная работа после расширения и сжатия была положительной, сжатие надо проводить при более низкой температуре. Поэтому тепловая машина должна иметь как минимум два находящихся при разных температурах тепловых резервуара. Их будем называть нагревателем и охладителем. От нагревателя рабочее тело получает при расширении положительное количество теплоты  $Q_1$ , а часть этой теплоты  $Q_2 < 0$  при сжатии отдает охладителю.

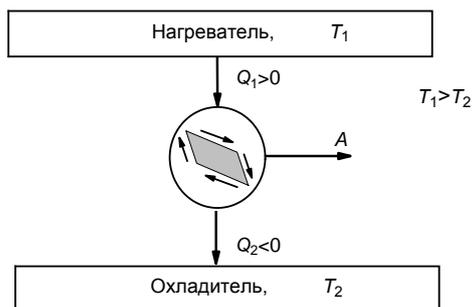
Важной характеристикой тепловой машины является коэффициент полезного действия (сокращенно КПД). Обозначать его будем  $\eta$ , он определяется как отношение совершенной работы  $A$  к полученному от нагревателя количеству теплоты  $Q_1$ :

$$\eta = A/Q_1. \quad (16.1)$$

КПД тепловой машины зависит от ее конкретного рабочего цикла.

### 16.2. Цикл Карно

Рассмотрим тепловую машину, использующую находящиеся при постоянных температурах два термостата: один нагреватель с температурой  $T_1$  и один охладитель с температурой  $T_2$  (рис. 16.1), и пусть рабочий цикл этой машины состоит из двух изотермических и двух адиабатических обратимых равновесных процессов. Такой цикл называется *циклом Карно*.



**Рис. 16.1.** Схематическое изображение тепловой машины

На рис. 16.2 показана  $pV$ -диаграмма цикла Карно. Сначала рабочее тело приводится в равновесие при тепловом контакте с нагревателем, чему на рис. 16.2 соответствует точка 1. Затем, медленно уменьшая внешнее давление, чтобы система находилась все время в равновесии, рабочее тело заставляют расширяться по изотерме 1–2. При этом от нагревателя рабочее тело получает положительное количество теплоты  $Q_1$  и совершает работу  $A_{12} > 0$  против удерживающей поршень силы. В точке 2 тепловой контакт с нагревателем прерывается, рабочее тело машины адиабатически изолируется, и дальше происходит равновесное расширение газа по адиабате 2–3 с совершением также положительной работы  $A_{23}$ . При этом его температура падает до температуры охладителя  $T_2$ . В точке 3 устанавливается тепловой контакт с охладителем. Затем так же медленно (т. е. равновесно) рабочее тело сжимают по изотерме 3–4. При этом охладителем отнимается теплота  $Q_2 < 0$ , за счет этого газ производит отрицательную работу  $A_{34}$  (то есть над газом совершается работа внешней силы). Процесс продолжается до точки 4, которая лежит на адиабате 4–1. В этой точке тепловой контакт с охладителем прерывается и производится сжатие в начальную точку 1 по адиабате 4–1. При этом совершается отрицательная работа  $A_{41}$ , температура газа повышается до температуры нагревателя  $T_1$ , и все можно начинать сначала.

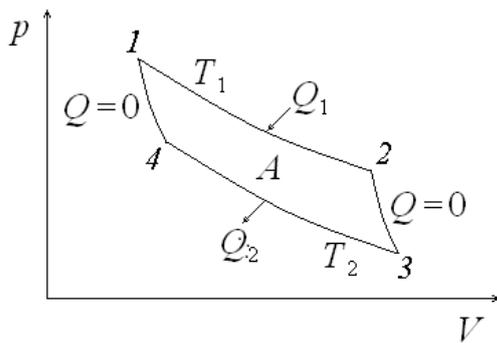


Рис. 16.2.  $pV$ -диаграмма цикла Карно

Так как в точке 1 внутренняя энергия до совершения цикла и после него одна и та же, из первого закона термодинамики (15.10) следует, что суммарная работа за цикл равна сумме полученной теплоты  $Q_1 > 0$  и отданной теплоты  $Q_2 < 0$ :

$$Q_1 + Q_2 = A.$$

Рассмотрим теперь в качестве рабочего тела идеальный газ. Поскольку для него внутренняя энергия зависит только от температуры, то на изотермах вся подводимая к рабочему телу теплота идет на совершение работы. Для изотермического процесса согласно (15.9)

$$Q_1 = A_{12} = \nu RT_1 \cdot \ln(V_2/V_1) > 0. \quad (16.2a)$$

Аналогично

$$Q_2 = A_{34} = \nu RT_2 \cdot \ln(V_4/V_3) < 0. \quad (16.2b)$$

На адиабатах 2–3 и 4–1 согласно (15.22) имеют место соотношения:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1},$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Если поделить эти равенства друг на друга, получим, что  $V_2/V_1 = V_3/V_4$ . Отсюда следует, что (16.2b) можно переписать в виде:

$$Q_2 = -\nu R T_2 \cdot \ln(V_2/V_1). \quad (16.3)$$

Тогда КПД цикла (16.1) есть

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (16.4)$$

Из (16.2a) и (16.3) получаем, что КПД рассматриваемого цикла Карно равен

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (16.5)$$

Отметим, что  $\eta < 1$ .

Из (16.2a) и (16.3) можно получить важное соотношение:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (16.6)$$

В дальнейшем мы докажем, что эта формула справедлива не только для идеального газа, но и для произвольного рабочего тела.

### 16.3. Физическая, техническая и химическая термодинамика

Термодинамика как научная дисциплина возникла для описания процессов превращения тепловой энергии в работу, необходимость чего была связана с начавшимся в XIX веке внедрением тепловых машин. Сразу же выяснилось, что описание этих процессов требует формулирования новых физических принципов. Совокупность этих принципов легла в основу так называемой *физической термодинамики*. Физическая термодинамика рассматривает основные физические закономерности, справедливые для всех без исключения систем; эти закономерности при этом иллюстрируются примерами для простых объектов. В данной книге главным образом рассматривается как раз вопросы физической термодинамики.

Рассмотрение прикладных аспектов термодинамики превращения тепла в работу и наоборот составляет предмет *технической термодинамики*. Ниже в настоящей главе будет рассмотрена работа некоторых важных технических устройств.

Термодинамические представления широко используются также при описании химических превращений, этот раздел термодинамики называется *химической термодинамикой*. Важные вопросы химической термодинамики будут затронуты в гл. 26.

## Глава 17. Второе начало термодинамики, термодинамическая температура

### 17.1. Формулировки второго начала

Второе начало термодинамики так же, как и первое, получено эмпирически. Его основоположником считается французский инженер и физик С. Карно (работы 1824 года). Современную его формулировку независимо друг от друга дали в 1850–1851 гг. шотландский физик В. Томсон и немецкий физик Р. Клаузиус.

Согласно Томсону, невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара (рис. 17.1).

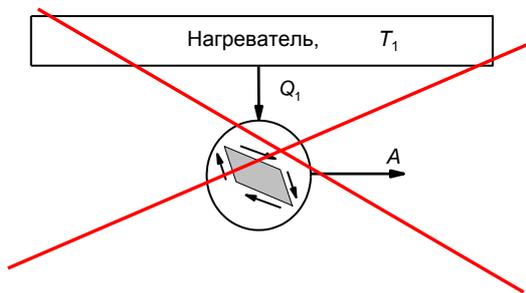


Рис. 17.1. Второе начало по Томсону

Согласно Клаузиусу, теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому (рис. 17.2).

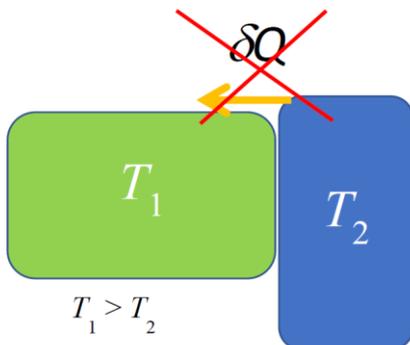


Рис. 17.2. Второе начало по Клаузиусу

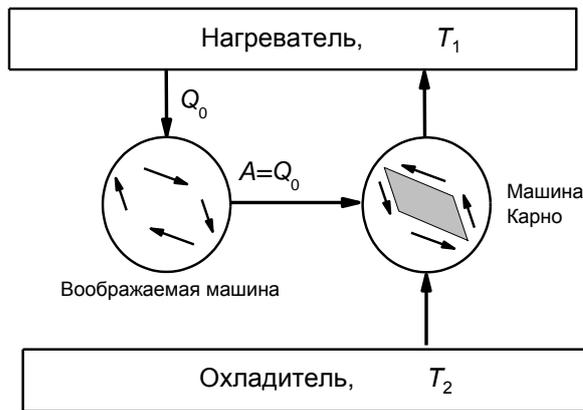
Обе эти формулировки эквивалентны. Докажем, что из формулировки Томсона следует формулировка Клаузиуса.

Пусть невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара, но при этом пусть (доказательство от противного) теплота может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому. Тогда берется тепловая машина, проводится круговой процесс, в результате которого машина отнимает теплоту от нагревателя и передает теплоту охладителю, и за счет разницы теплот совершает работу. Затем отданная

охладителю теплота передается от охладителя нагревателю (мы предположили, что это возможно). Состояние охладителя, таким образом, не изменяется. Единственным результатом данного кругового процесса является производство работы за счет отнятой от нагревателя теплоты. Но это есть нарушение исходного условия.

Теперь докажем, что из формулировки Клаузиуса следует формулировка Томсона.

Действительно, пусть теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому, но при этом возможен (опять от противного) круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара. Пусть этот «возможный» круговой процесс реализует показанная на рис. 17.3 машина слева — отнимает теплоту от нагревателя и за счет этой теплоты совершает некоторую работу, причем без участия охладителя. С помощью этой работы можно заставить другую тепловую машину — показанную на рис. 17.3 справа — работать в обратном направлении, т. е. отнимать тепло от некоего охладителя и передавать его тому же нагревателю. В результате тепло перейдет от менее нагретого тела к более нагретому, причем при завершении обоих циклов в отсутствие других изменений в системе. Но это есть нарушение исходного условия.



**Рис. 17.3.** Машина слева осуществляет гипотетический процесс производства работы за счет извлечения тепла из нагревателя без участия охладителя, машина Карно справа за счет этой работы осуществляет цикл в обратном направлении.

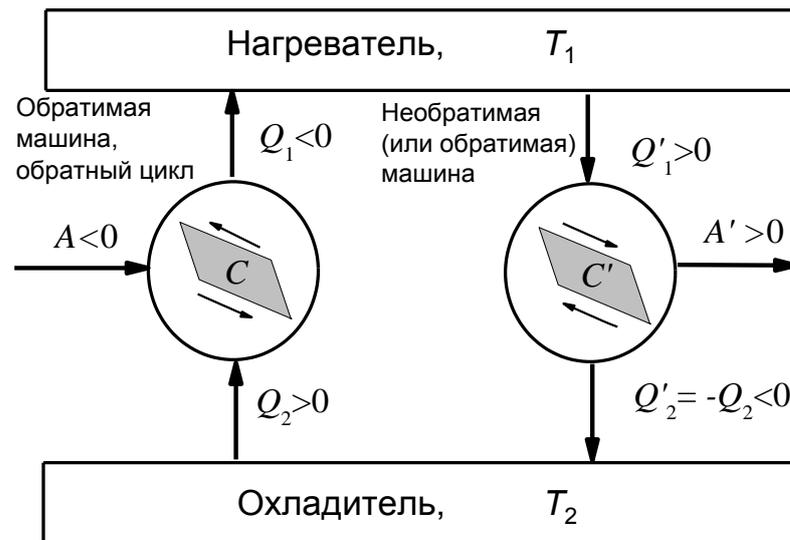
Существуют и другие эквивалентные формулировки второго начала термодинамики. О некоторых из них пойдет речь ниже.

Отметим здесь еще следующее. Закон сохранения энергии, как известно, отрицает возможность существования вечного двигателя — такого, который может производить больше работы, чем количество сообщенной ему извне энергии. Это так называемый вечный двигатель первого рода. Из формулировки Томсона следует принцип невозможности создания вечного двигателя второго рода: тепловой машины, единственным результатом работы которой является превращение в работу всей теплоты, заимствованной от одного теплового резервуара. (КПД такой машины был бы равен единице.) Возможность ее построения не отрицается законом сохранения энергии (первым началом термодинамики). Но по своему практическому значению такая машина практически не уступала бы вечному двигателю первого рода, так как с ее помощью можно было бы производить работу за счет неисчерпаемых запасов внутренней энергии, содержащейся в водах морей и океанов, в недрах Земли и в воздушной атмосфере.

## 17.2. Теорема Карно

Теорема Карно гласит: КПД тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, не зависит от природы рабочего вещества и устройства машины, а определяется только температурами нагревателя и охладителя; КПД работающей по циклу Карно необратимой тепловой машины меньше КПД имеющей те же нагреватель и охладитель обратимой тепловой машины.

Для доказательства рассмотрим две машины  $C$  и  $C'$  (рис. 17.4), работающие по циклу Карно между двумя тепловыми резервуарами — нагреватель и охладитель, с температурами  $T_1$  и  $T_2$ . Рабочее тело в каждой из машин может быть произвольным (например, это реальный газ). Но первая из них обратимая, а вторая машина может быть как обратимой, так и необратимой.



**Рис. 17.4.** Две машины: обратимая и необратимая (может также быть обратимой)

Пусть обратимая машина  $C$  совершает обратный цикл: берет от охладителя количество теплоты  $Q_2 > 0$ , нагревателю передает количество теплоты  $Q_1 < 0$ . Совершенная этой машиной работа:

$$A = Q_1 + Q_2.$$

При этом машина  $C'$  пусть совершает прямой цикл: берет от нагревателя теплоту  $Q_1' > 0$  и отдает охладителю теплоту  $Q_2' < 0$ . Причем без ограничения общности можно считать, что  $Q_2' = -Q_2$ , этого можно добиться путем надлежащего масштабирования двух машин. Тогда ее работа

$$A' = Q_1' + Q_2' = Q_1' - Q_2.$$

При этом суммарная работа двух машин есть

$$A + A' = Q_1 + Q_1'.$$

Так как из охладителя все полученное в обратном цикле  $C$  тепло будет извлечено в том же количестве при прямом цикле  $C'$ , то его состояние в результате не изменяется.

Тогда суммарная работа должна быть отрицательной или равной нулю, положительная работа запрещена вторым началом термодинамики (нельзя в круговом процессе получить работу, полностью превращая в нее теплоту, забираемую от теплового резервуара, без изменений в других телах). То есть получаем неравенство

$$Q_1' + Q_1 \leq 0. \quad (17.1)$$

Теперь сравним КПД двух машин  $C$  и  $C'$  — когда машина  $C$  тоже работает в прямом цикле. При прохождении прямого цикла обратимая машина  $C$  из нагревателя получает положительную теплоту  $-Q_1 > 0$  (из-за обратимости машины теплоты в обратном и прямом циклах отличаются только знаками) и отдает резервуару 2 отрицательную теплоту  $-Q_2 < 0$ . КПД этого прямого процесса согласно (16.4) есть

$$\eta = 1 + Q_2/Q_1.$$

Аналогично машина  $C'$  имеет КПД

$$\eta' = 1 + Q_2'/Q_1' = 1 - Q_2/Q_1'.$$

Для их разности тогда имеем:

$$\eta' - \eta = -\frac{Q_2}{Q_1'} - \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{(-Q_1)Q_1'}(Q_1' + Q_1) \leq 0,$$

с учетом (17.1) и того, что  $Q_2$ ,  $-Q_1$ , и  $Q_1'$  являются величинами положительными. То есть оказывается, что

$$\eta' \leq \eta. \quad (17.2)$$

Знак равенства для КПД двух машин относится к случаю, когда цикл  $C'$  также обратимый. В самом деле, обращением тогда цикла  $C'$  аналогично доказывается, что  $\eta' \geq \eta$ .

Таким образом, случай равенства в (17.2) показывает, что КПД у всех работающих по циклу Карно обратимых машин один и тот же, он не зависит от природы рабочего вещества и ее конкретного устройства. Неравенство же в (17.2) говорит о том, что КПД работающей по циклу Карно необратимой тепловой машины, имеющей те же самые тепловые резервуары, меньше КПД обратимой машины. Что в итоге и доказывает теорему Карно.

Рабочим веществом обратимой машины  $C$  может быть и идеальный газ. Тогда из равенства в (17.2) получаем, что всегда КПД обратимой машины совпадает с КПД (16.5) для машины с рабочим телом в виде идеального газа:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

т. е. КПД обратимой машины определяется только температурами нагревателя и охладителя.

А из неравенства (17.2) и соотношения (16.5) получаем:

$$1 + \frac{Q_2'}{Q_1'} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

откуда следует неравенство (ср. с равенством (16.6)):

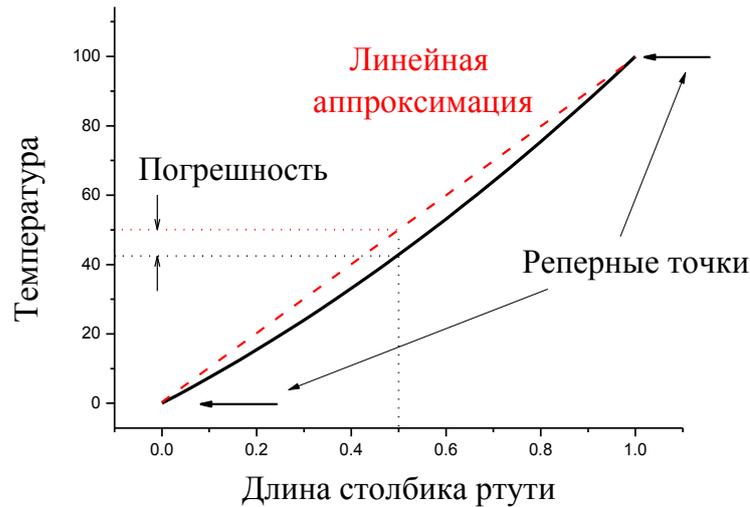
$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} \leq 0. \quad (17.3)$$

Как мы видим, теорема Карно является прямым следствием второго начала термодинамики в формулировке Томсона. С другой стороны, ее можно рассматривать как исходный постулат, тогда формулировка Томсона будет его следствием.

### 17.3. Об измерении температуры

Как уже говорилось, температуру можно измерять газовым термометром — на основе использования уравнения состояния идеального газа  $pV = \nu RT$ . Этот способ имеет, однако, очевидный недостаток, состоящий в том, что идеального газа не существует. В реальном газе есть взаимодействие между молекулами, и это вносит неустранимую погрешность в измерение температуры таким термометром. Казалось бы, что эту погрешность можно уменьшить понижением давления газа, так как при этом взаимодействия между молекулами ослабевают и газ по своим свойствам приближается к идеальному. Однако при низких давлениях падает точность измерения давления, то есть возникает дополнительная погрешность. К тому же при достаточно низких температурах любой реальный газ из-за межмолекулярных взаимодействий конденсируется в жидкость.

Проблемы возникают и при использовании других термометров. Например, термометры, работающие на основе теплового расширения (ртутные, спиртовые, водяные и другие), также вносят неустранимую погрешность из-за эффектов нелинейности при расширении рабочего тела. Допустим, мы откалибровали показания жидкостного термометра (длину столбика жидкости) при температурах таяния льда ( $0^\circ\text{C}$ ) и кипения воды ( $100^\circ\text{C}$ ) — см. рис. 17.5. Точный вид зависимости температуры от длины столбика априори неизвестен (эта зависимость всегда является нелинейной), что вносит неустранимую неопределенность в измерение промежуточных температур. (Хотя для многих практических применений эффекты нелинейности не столь значительны.)



**Рис. 17.5.** Эффекты нелинейности при тепловом расширении

Возникает тогда вопрос, а возможно ли вообще правильное измерение температуры. Более того, ввиду отсутствия идеального газа, возможно ли вообще корректное определение самого понятия температуры?

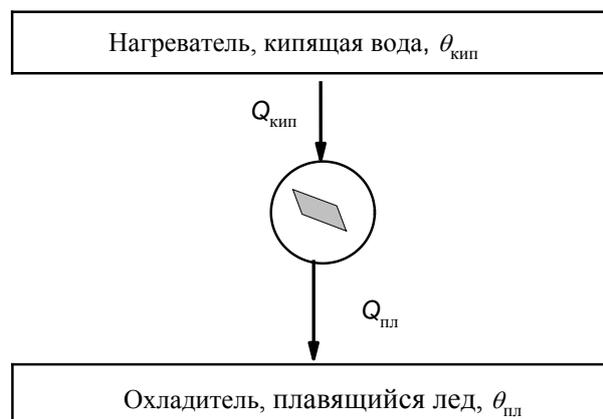
#### 17.4. Термодинамическая температура

Положительные ответы на эти вопросы даёт использование принципа Карно и обратимой тепловой машины, работающей по циклу Карно. Рассмотрим такую машину с произвольным рабочим телом, нагревателем для которой служит кипящая при атмосферном давлении вода, а охладителем является плавящийся лёд (см. рис. 17.6). Измерим количество получаемого при прохождении прямого цикла от нагревателя  $Q_{\text{кип}}$  и отдаваемого охладителю  $Q_{\text{пл}}$  тепла. Назовем термодинамическими температурами кипения воды и плавления льда величины  $\theta_{\text{кип}}$  и  $\theta_{\text{пл}}$  соответственно, определяемые с помощью двух соотношений:

$$\frac{\theta_{\text{кип}}}{\theta_{\text{пл}}} = \frac{Q_{\text{кип}}}{|Q_{\text{пл}}|}, \quad (17.4)$$

$$\theta_{\text{кип}} - \theta_{\text{пл}} = 100 \text{ K} \quad (17.5)$$

(т. е. измеряем термодинамическую температуру в кельвинах). Из этих двух уравнений можно найти обе величины  $\theta_{\text{кип}}$  и  $\theta_{\text{пл}}$ .

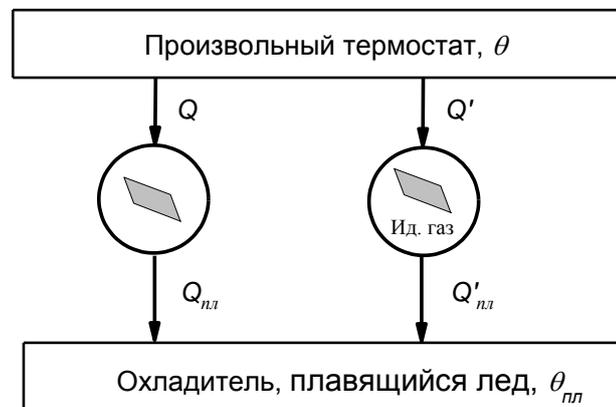


**Рис. 17.6.** Обратимая тепловая машина с произвольным рабочим телом, работающая по циклу Карно между двумя калиброванными температурами

Тогда термодинамическую температуру  $\theta$  любого произвольного термостата (см. рис. 17.7) можно определить, устроив для обратимой тепловой машины с тем же рабочим телом цикл между этим термостатом и плавящимся льдом. По определению

$$\theta = \frac{Q}{|Q_{пл}|} \theta_{пл}, \quad (17.6)$$

где  $Q$  — количество полученного от этого термостата тепла. Такое определение термодинамической температуры, согласно принципу Карно, не зависит от типа используемого рабочего тела обратимой тепловой машины.



**Рис. 17.7.** Определение термодинамической температуры произвольного термостата, сравнение с температурой идеального газа. Слева обратимая машина с произвольным рабочим телом, справа — с идеальным газом

Теперь необходимо установить связь  $\theta$  с введенной в п. 2.2 температурой, определяемой как средняя кинетическая энергия молекул идеального газа (см. (2.6)):

$$\frac{3}{2} kT = \overline{mv^2}$$

(газ одноатомный). Причем постоянная Больцмана  $k$  выбиралась в п. 2.2 так, чтобы

$$T_{кип} - T_{пл} = 100 \text{ К}. \quad (17.7)$$

Пусть теперь имеется также гипотетическая обратимая машина, рабочим телом которой является идеальный газ (см. рис. 17.7). Эта машина берет из нагревателя тепло  $Q'$  и отдает охладителю (плавящийся лед) тепло  $Q'_{пл}$ . Подставляя эти теплоты в общую формулу для идеального газа (16.6) получаем, что температура термостата  $T$  есть

$$T = \frac{Q'}{|Q_{\text{пл}}|} T_{\text{пл}}. \quad (17.8)$$

Далее, так как, согласно теореме Карно, КПД обратимых машин одинаковы, то имеем равенство:

$$\frac{Q}{|Q_{\text{пл}}|} = \frac{Q'}{|Q_{\text{пл}}|}.$$

С использованием этого соотношения и сравнения формул (17.5) и (17.6), с одной стороны, и (17.7) и (17.8), с другой, получаем, что температуры  $\theta$  и  $T$  совпадают.

Таким образом, использование теоремы Карно показывает теоретическую возможность корректного определения температуры любого тела и существования «абсолютного» термометра, не связанного с какими-либо конкретными физическими свойствами рабочего тела. Соответственно, появляется теоретическая возможность точной калибровки любого реального термометра. И абсолютную термодинамическую температуру можно определить так, чтобы она совпадала с температурой, определяемой через среднюю кинетическую энергию молекул идеального газа.

На практике для калибровки реальных термометров и измерения термодинамической температуры тепловые машины, конечно, не используют — из-за громоздкости всей процедуры. Применяются другие методы измерения, которые, однако, также являются следствием теоремы Карно; об одном из таких методов пойдет речь ниже, в п. 21.4.

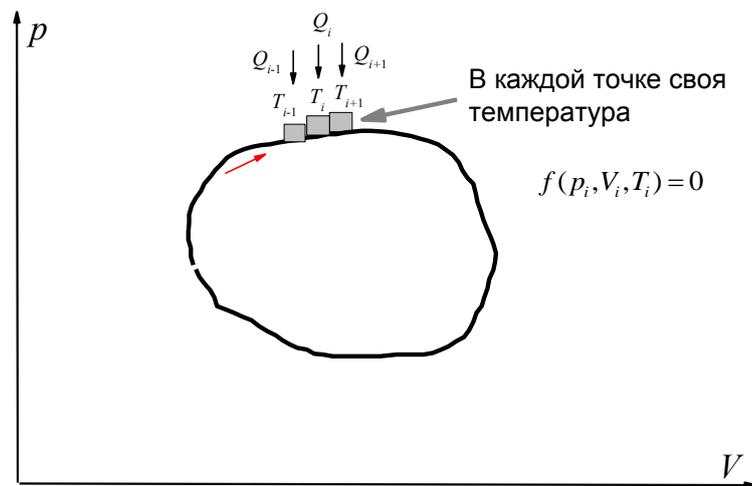
## Глава 18. Энтропия

### 18.1. Теорема о приведенных теплотах, неравенство Клаузиуса

В соотношении (16.6) для цикла Карно

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

фигурируют отношения теплот к температуре. Такое отношение называется *приведенной теплотой*, а данное равенство является частным случаем сформулированной Клаузиусом теоремы о приведенных теплотах. В общем виде эта теорема доказывается для произвольного циклического процесса. На рис. 18.1 приведена  $pV$ -диаграмма некоего циклического процесса, в каждой точке которого своя температура, определяемая уравнением состояния. В ходе этого процесса система может обмениваться теплом не с двумя, а с несколькими, и даже многими, тепловыми резервуарами, может также эволюционировать и в адиабатических условиях.



**Рис. 18.1.**  $pV$ -диаграмма некоей машины, работающей в произвольном цикле

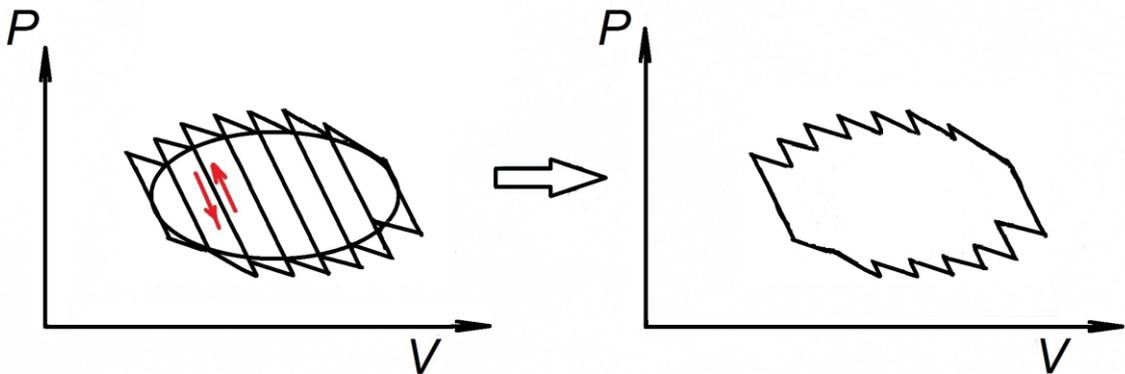
Теорема гласит, что для любого обратимого циклического процесса, в котором система получает теплоты  $Q_i$  от набора тепловых резервуаров с температурами  $T_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), выполняется условие:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (18.1)$$

Если температура в ходе процесса меняется плавно, тогда этот результат можно записать в виде интеграла по замкнутому контуру:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (18.2)$$

Для доказательства рассмотрим произвольный круговой процесс (цикл), например приведенный на рис. 18.2 в виде гладкого овала. Наложим на этот цикл большое число  $n$  циклов Карно с малым шагом вдоль изотерм, как это показано на рис. 18.2 слева. В этих наложенных циклах адиабаты проходятся дважды — в двух противоположных направлениях, и произведенные на совпадающих участках работы взаимно «аннулируются». Тогда показанный на рис. 18.2 слева набор циклов эквивалентен одному показанному справа «пилообразному» циклу. Этот «пилообразный» цикл с уменьшением шага по изотермам может, как угодно точно, быть приближен к нашему процессу. А так как для каждого из малых циклов имеет место равенство (16.6), то это и доказывает справедливость формул (18.1) и (18.2) для произвольного циклического процесса.



**Рис. 18.2.** Разбиение произвольного цикла (гладкий овал) на большое число циклов Карно

Если циклический процесс не является обратимым, тогда для каждого из малых циклов Карно вместо равенства (16.6) необходимо подставлять неравенство (17.3). Для такого процесса тогда имеем неравенство:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (18.3)$$

Или в интегральном виде

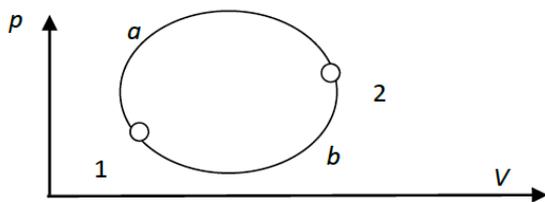
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (18.4)$$

Эти неравенства называют *неравенствами Клаузиуса*. Знак равенства появляется для обратимых процессов.

## 18.2. Новая функция состояния — энтропия

Из равенства (18.2) для обратимых циклических процессов следует, что для всякого обратимого процесса перехода между двумя произвольными состояниями значение интеграла  $\int \delta Q/T$  не зависит от пути, по которому происходит процесс. Действительно, пусть система может переходить из состояния 1 в состояние 2 различными способами, каждый из которых является обратимым процессом (см.  $pV$ -диаграмму на рис. 18.3). Если взять два каких-нибудь процесса (обозначим их  $a$  и  $b$  — см. рис. 18.3) и объединить их в один обратимый циклический процесс, то для него можно написать равенство:

$$\int_{1a2} \delta Q/T + \int_{2b1} \delta Q/T = 0.$$



**Рис. 18.3.** Переход из состояния 1 в состояние 2 в обратимом процессе по путям  $a$  и  $b$

Изменение направления интегрирования во втором слагаемом дает:

$$\int_{1a2} \delta Q/T = \int_{1b2} \delta Q/T.$$

Отсюда можно сделать вывод, что приведенное количество теплоты, полученное системой в обратимом процессе, не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Тот факт, что при обратимом переходе значение интеграла  $\int_1^2 \delta Q/T$  не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным равновесными состояниями системы, означает существование однозначной функции состояния  $S$ , изменение которой при переходе между двумя состояниями 1 и 2 определяется выражением:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (18.5)$$

Эту новую функцию состояния называют *энтропией*. Энтропия в рассматриваемом подходе определяется с точностью до произвольной постоянной. В дифференциальном виде ее изменение записывается как

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (18.6)$$

Отметим важное обстоятельство: приращение энтропии в отличие от  $\delta Q$  является полным дифференциалом.

Первое начало термодинамики вида (15.13) тогда переписывается как

$$TdS = dU + pdV. \quad (18.7)$$

Эта формула объединяет для обратимых процессов первое и второе начала термодинамики.

Для нахождения энтропии произвольной системы в некотором ее состоянии можно систему перевести в это состояние каким-либо удобным для расчета равновесным путем из состояния, в котором энтропия известна.

Так как энтропия является функцией состояния, для любого равновесного циклического процесса

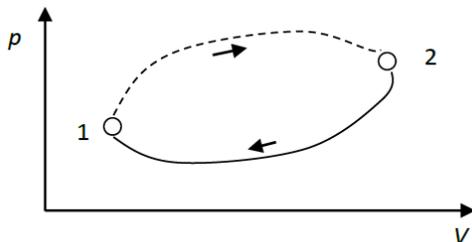
$$\oint dS = 0. \quad (18.8)$$

Энтропия относится к экстенсивным величинам, так как количество теплоты  $\delta Q$ , поглощаемое системой, распределяется по всему ее объему. Если система состоит из равновесных подсистем, то ее энтропия равна сумме энтропий подсистем.

### 18.3. Закон возрастания энтропии

При адиабатическом процессе энтропия в соответствии с уравнением (18.6) остается постоянной (этот процесс называется еще изоэнтропическим); при других обратимых процессах знак ее приращения совпадает со знаком  $Q$ .

Из неравенства Клаузиуса (18.4) следует, что в необратимых процессах энтропия возрастает. Действительно, пусть система каким-либо образом (обратимым или необратимым) переходит из состояния 1 в состояние 2; этот процесс показан на  $pV$ -диаграмме рис. 18.4 прерывистой линией.



**Рис. 18.4.** Переход из состояния 1 в состояние 2 необратимым или обратимым образом (прерывистая линия), возвращение в точку 1 обратимым образом (сплошная линия)

Если вернуть систему любым обратимым путем в исходное состояние (пример такого процесса на рис. 18.4 показан сплошной линией), то для полного кругового процесса можно написать неравенство Клаузиуса (18.4) в виде:

$$\int_{1 \rightarrow 2} \delta Q/T + \int_{2 \rightarrow 1} \delta Q/T \leq 0.$$

После замены второго интеграла равной ему разностью энтропий в состояниях 1 и 2

$$\int_{2 \rightarrow 1} \delta Q/T = S_1 - S_2$$

получается неравенство:

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \delta Q/T. \quad (18.9)$$

Для адиабатически изолированной системы  $\delta Q = 0$  и из неравенства (18.9) следует:

$$S_2 \geq S_1. \quad (18.10)$$

Получается, что в изолированной системе энтропия может только возрастать. Этот фундаментальный результат называется *законом возрастания энтропии*.

Для процесса с бесконечно малыми изменениями параметров неравенство (18.9) принимает вид:

$$dS \geq \delta Q/T. \quad (18.11)$$

Оба неравенства — в интегральной форме (18.9) и в дифференциальной форме (18.11) — являются математическим выражением второго начала термодинамики для любых процессов (обратимых и необратимых). Закон возрастания энтропии в дифференциальной форме имеет вид:

$$dS \geq 0. \quad (18.12)$$

При этом равенство (нулю) имеет место только для обратимых процессов, в случае необратимых процессов  $dS > 0$ .

Тогда вместо (18.7) для обратимых и необратимых процессов имеем:

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (18.13)$$

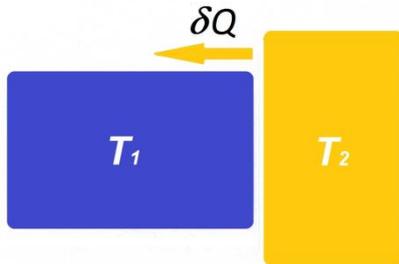
Причем для обратимого процесса имеет место равенство.

Отметим, что если для двух состояний адиабатически изолированной системы  $S_2 > S_1$ , то возможен только переход из состояния 1 в состояние 2, но никак не наоборот. Второе начало термодинамики, таким образом, позволяет судить о направлении термодинамических процессов.

#### 18.4. Энтропия и передача тепла

Пусть два тела с разными температурами  $T_1$  и  $T_2$  приводятся в тепловой контакт (см. рис. 18.5). И пусть оказалось так, что первое тело получило от второго небольшое положительное количество теплоты  $\delta Q$ , а у второго тела это количество теплоты, соответственно, убавилось, т. е. изменилось на  $-\delta Q$ . Так как  $\delta Q$  мало, можно считать, что температура обоих тел изменилась незначительно. Процесс передачи тепла необратимый, энтропия должна возрастать. Общее для двух тел изменение энтропии есть

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T_1} - \frac{\delta Q}{T_2} > 0$$



**Рис. 18.5.** Передача небольшого количества тепла  $\delta Q$  от одного тела к другому

Отсюда из положительности  $\delta Q$  сразу следует, что  $T_2 > T_1$ . То есть тепло перетекает от более нагретого тела к менее нагретому. Таким образом, закон возрастания энтропии эквивалентен второму закону термодинамики в формулировке Клаузиуса.

### 18.5. Энтропия идеального газа

Изменение энтропии в обратимом процессе для идеального газа есть

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{\nu c_v dT + pdV}{T}. \quad (18.14)$$

Определим изменение энтропии в изотермическом процессе перехода из начального состояния с объемом  $V_1$  в конечное состояние с объемом  $V_2$ . Здесь изменения внутренней энергии не происходит, теплота от термостата с температурой  $T$  расходуется на работу газа. В результате, с учетом уравнения состояния  $p = \nu RT/V$ , имеем:

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} pdV/T = \nu R \cdot \ln(V_2/V_1). \quad (18.15)$$

Видно, что при увеличении объема ( $V_2 > V_1$ ) изменение энтропии  $S_2 - S_1 > 0$ . Отметим, что энтропия всего газа пропорциональна числу молей, что соответствует тому, что энтропия является величиной экстенсивной.

Изменение энтропии часто удобно представить функцией объема и давления — по отношению к некоторым их стандартным значениям  $p_0$  и  $V_0$ . Из уравнения состояния, записанного как  $T = pV/\nu R$ , имеем:

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{\nu R}.$$

Тогда из общей формулы (18.14) получаем:

$$dS = \nu c_v \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T} = \nu c_v \frac{dV}{V} + \nu c_v \frac{dp}{p} + \nu R \frac{dV}{V} =$$

$$\nu (c_p \frac{dV}{V} + c_v \frac{dp}{p}) = \nu c_v d \ln p V^\gamma$$

(напомним, что  $\gamma = c_p/c_v$ ). Отсюда

$$S(p, V) = \nu c_v \ln p V^\gamma + const = \nu c_v \ln \frac{p V^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} + S(p_0, V_0). \quad (18.16)$$

Если объем термически изолирован, то энтропия содержащегося в нем газа при обратимых изменениях состояния должна оставаться постоянной. Тогда из этого выражения следует полученное ранее уравнение Пуассона (15.21) адиабатического процесса для идеального газа:  $pV^\gamma = const$ .

Если нас интересует энтропия как функция давления и температуры, то аналогичным образом нетрудно получить, что

$$S(p, T) = \nu c_p \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{p}{p_0} + S(p_0, T_0). \quad (18.17)$$

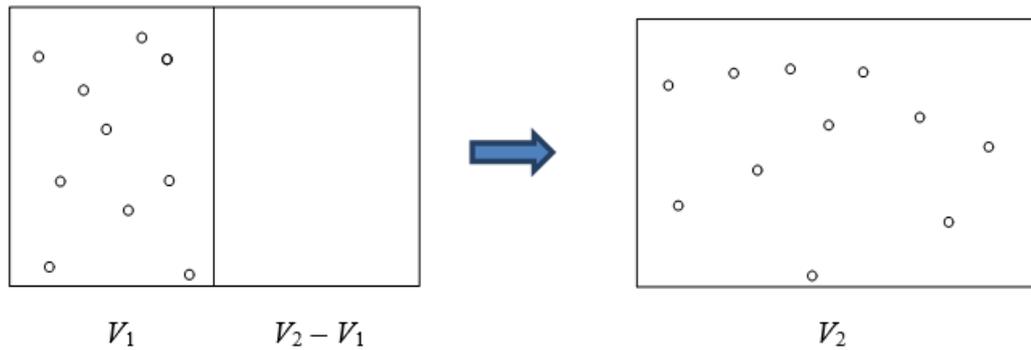
Эта формула также может быть получена из предыдущей формулы (18.16) путем замены  $pV = \nu RT$  с учетом того, что  $(\gamma - 1)c_v = R$ .

Для энтропии как функции объема и температуры так же получаем, что

$$S(V, T) = \nu c_v \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S(V_0, T_0). \quad (18.18)$$

### 18.6. Процесс Гей-Люссака

Пусть сосуд с жесткими адиабатическими стенками объема  $V_2$  разделен перегородкой на объемы  $V_1$  и  $V_2 - V_1$ . В первом объеме находятся  $\nu$  молей идеального газа при температуре  $T$ , в другом — вакуум (см. рис. 18.6). Перегородка убирается, газ приходит в движение и заполняет весь объем. Этот процесс расширения газа в пустоту называется *процессом Гей-Люссака*.



**Рис. 18.6.** Процесс Гей-Люссака

Процесс этот необратимый. Вначале приходят в движение слои газа вблизи убранной перегородки, при этом разные участки сосуда имеют разные локальные давления и температуры, разные скорости движущихся макроскопических слоев. В конце концов устанавливается равновесие, при котором локальные давления и температуры выравниваются, макроскопические скорости исчезают. Поскольку процесс необратимый, возникает вопрос: как правильно определить изменение энтропии для этого процесса.

Воспользуемся здесь тем, что энтропия является функцией состояния. Ее изменение не зависит от процесса, поэтому можно реальный необратимый процесс заменить неким обратимым, в котором для двух процессов совпадают начальные и конечные состояния. Так как подвода теплоты здесь нет, а работа внешних сил отсутствует, внутренняя энергия идеального газа по окончании процесса такая же, что и в начале. Следовательно, конечная температура равна начальной температуре. Поэтому данный необратимый процесс можно заменить обратимым изотермическим процессом. Изменение же энтропии для изотермического процесса дается формулой (18.15):

$$\Delta S = \nu R \cdot \ln (V_2/V_1).$$

Эта формула показывает, что в этом процессе энтропия возрастает. Возрастание энтропии в изолированной системе указывает, что расширение в пустоту действительно неравновесный необратимый процесс.

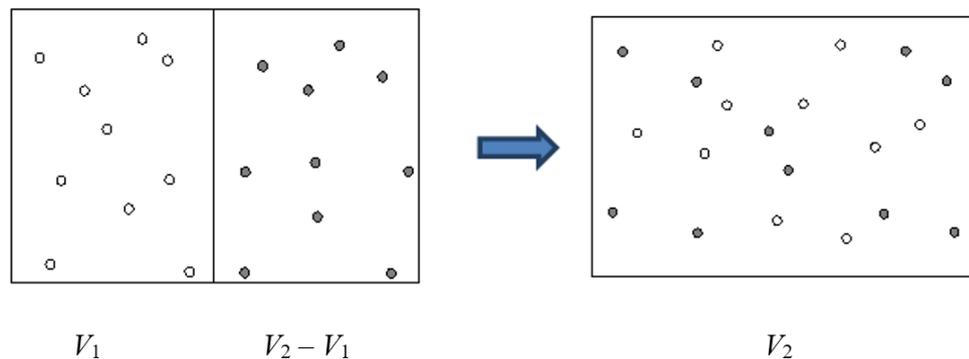
### 18.7. Смешение газов

Теперь пусть сосуд с жесткими адиабатическими стенками разделен перегородкой на объемы  $V_1$  и  $V_2 - V_1$ , в которых находятся различные идеальные газы при одинаковых температуре и давлении. Перегородка убирается, происходит смешение двух газов (рис. 18.7). Так как взаимодействия между молекулами газа нет, здесь процесс полностью аналогичен предыдущему случаю процесса Гей-Люссака, который для каждого из газов надо рассматривать отдельно:

$$\Delta S_1 = \nu_1 R \ln (V_2/V_1) > 0,$$

$$\Delta S_2 = \nu_2 R \ln (V_2/(V_2 - V_1)) > 0.$$

Полное изменение энтропии равно  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$ .



**Рис. 18.7.** Смешение двух газов

Пусть для большей наглядности результата  $V_1 = V_2/2$ ,  $v_1 = v_2 = v$ . Тогда

$$\Delta S = v R \ln 2 + v R \ln 2 = 2v R \ln 2 > 0. \quad (18.19)$$

Энтропия увеличилась, хотя подвода теплоты нет. Причем давление, температура и объем на рис. 18.8 слева и справа одинаковы. Можно понимать так, что изменение энтропии характеризует лишь изменение во взаимном расположении частиц: в разупорядоченном состоянии справа энтропия больше, чем в упорядоченном состоянии слева. Говорят, поэтому энтропия является мерой беспорядка, а также характеристикой взаимного пространственного расположения частиц. Но здесь возможна и другая интерпретация — увеличение энтропии есть просто результат расширения доступного для каждого газа пространства, так же как это было для процесса Гей-Люссака.

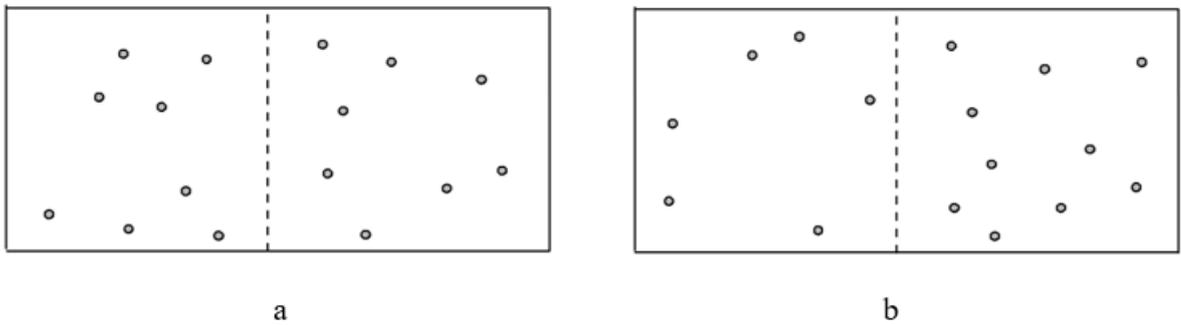
Если применить теперь формулу (18.19) для одинаковых газов, то получается парадоксальный вывод. Конечное состояние системы макроскопически ничем не отличается от начального состояния. Перегородка не играет никакой роли, ее можно мысленно ставить и убирать. Поскольку энтропия — функция состояния, ее изменение должно равняться нулю. По формуле же (18.19) энтропия возрастает. Этот вывод получил название *парадокса Гиббса*.

Парадокс, однако, исчезает, если учесть, что предельный переход от разных молекул к одинаковым недопустим: при таком переходе нет никакой непрерывности. Даже если молекулы отличаются лишь изотопным составом — то есть очень близки по своим химическим свойствам, — все равно переход от одного типа молекул к другому происходит скачком.

## Глава 19. Статистический смысл энтропии

### 19.1. Изменение энтропии при отклонении от равновесия

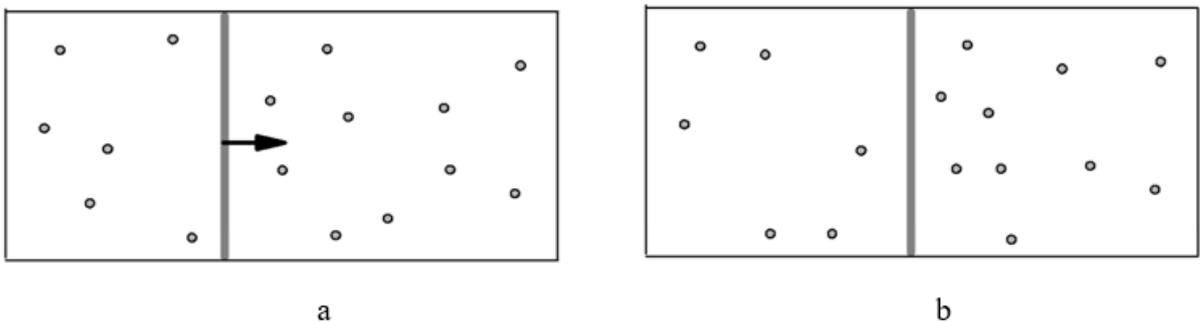
Пусть в общем объеме  $V$ , разделенном перегородкой на две равные части (рис. 19.1), находится в равновесии идеальный газ с общим числом частиц  $N$ . Рассмотрим два случая. В одном количество молекул слева и справа одинаково,  $N_1 = N_2 = N/2$  (рис. 19.1a), в другом —  $N_1$  и  $N_2 = N - N_1$  — разное (рис. 19.1b). Во втором случае соответственно будут разными и плотности, и, если перегородку убрать, начнется перераспределение числа частиц между двумя частями сосуда, т. е. система окажется неравновесной. Определим, как отличаются энтропии в этих двух случаях: следовательно, речь идет об изменении энтропии при переходе из неравновесного в равновесное состояние.



**Рис. 19.1.** Газ в сосуде, разделенном перегородкой на две равные части с одинаковым (a) и разным (b) количеством молекул слева и справа

Для ответа на этот вопрос рассмотрим следующий опыт. Такой же в точности сосуд с тем же полным числом частиц разделим подвижным поршнем (см. рис. 19.2a) так, чтобы слева и справа плотность была одинаковой, т. е. той же, что и на рис. 19.1b. При этом расположим поршень так, чтобы слева и справа было количество молекул  $N_1$  и  $N_2$  в тех же количествах, что и на рис. 19.1b. Это означает, что объем слева  $V_1$  и объем справа  $V_2$  определяются соотношениями:

$$V_1 = VN_1/N, \quad V_2 = VN_2/N, \quad V_1 + V_2 = V.$$



**Рис. 19.2.** Сосуд с газом, разделенным подвижной перегородкой, с количеством молекул слева  $N_1$  и справа  $N_2$  таким же, что и на рис. 19.1b

Очевидно, что энтропия газа на рис. 19.2a такая же, как и на рис. 19.1a, так как замена перегородки поршнем ни на что не повлияла. Теперь сделаем обратимый процесс изотермического передвижения поршня под действием внешней силы слева направо, до серединного его положения, как это показано на рис. 19.2b. В итоге этого процесса тогда перейдем в интересующее нас состояние на рис. 19.1b. Для изотермического процесса изменение энтропии согласно (18.15) есть

$$\Delta S = N_1 k \ln\left(\frac{V/2}{V_1}\right) + N_2 k \ln\left(\frac{V/2}{V_2}\right) = N_1 k \ln\left(\frac{N}{2N_1}\right) + N_2 k \ln\left(\frac{N}{2N_2}\right) = Nk \ln N - N_1 k \ln N_1 - (N - N_1)k \ln(N - N_1) - Nk \ln 2. \quad (19.1)$$

При изменении  $N_1$  экстремум этого выражения определяется из условия равенства нулю производной

$$\frac{d\Delta S}{dN_1} = -k \ln N_1 + k \ln(N - N_1) = 0,$$

что достигается при  $N_1 = N/2 = N_2$ . (При этом согласно (19.1)  $\Delta S = 0$ .) Вторая же производная

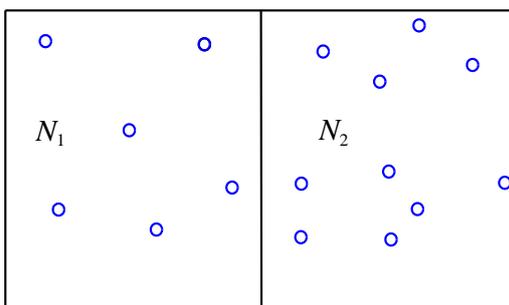
$$\frac{d^2\Delta S}{dN_1^2} = -\frac{k}{N_1} - \frac{k}{N - N_1}$$

всегда отрицательна, т. е. найденный экстремум является максимумом. Другими словами, отличие  $N_1$  от  $N_2$  приводит к уменьшению энтропии и максимальное значение энтропии достигается при их равенстве.

## 19.2. Принцип Больцмана

Теперь будем использовать статистический подход: для двух одинаковых отсеков некоторого объема идеального газа определим вероятность реализации случая, в котором в одном отсеке находится  $N_1$  частиц, в другом —  $N_2$ , при постоянном их суммарном значении  $N = N_1 + N_2$ . Каждая отдельная такая реализация называется *микросостоянием*. Число таких микросостояний есть число комбинаторных сочетаний:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!N_2!}. \quad (19.2)$$



**Рис. 19.3.** Сосуд с газом, разделенный на две равные части, с количеством молекул слева и справа  $N_1$  и  $N_2$  соответственно (та же самая ситуация, что и на рис. 19.1b)

Числитель этой формулы соответствует полному числу перестановок частиц, а знаменатель отражает тот факт, что перестановки частиц в каждом из отсеков несущественны. Полное же число всех способов, как можно расположить частицы с разными  $N_1$  и  $N_2$ , есть  $2^N$ .

С использованием формулы Стирлинга  $\ln(L!) \approx L \ln L - L$  для  $\ln \Omega$  имеем:

$$\ln \Omega \approx N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln (N - N_1). \quad (19.3)$$

(Здесь мы перешли к одной переменной  $N_1$ .) Это выражение полностью аналогично изменению энтропии (19.1), за исключением множителя в (19.1) в виде константы Больцмана  $k$  и дополнительного слагаемого  $-Nk \ln 2$ . Максимум (19.3) достигается при условии  $\frac{d \ln \Omega}{d N_1} = 0$ , т. е. также при  $N_1 = N/2 = N_2$ . При этом в точке максимума

$$\ln \Omega_{\max} = N \ln 2.$$

Если принять, что

$$S = k \ln \Omega, \quad (19.4)$$

то тогда разность

$$\Delta S = k \ln \Omega - k \ln \Omega_{\max}$$

теперь полностью соответствует (19.1).

Формула (19.4) называется *формулой (принципом) Больцмана*. Этот принцип связывает понятие энтропии данного состояния идеального газа с вероятностью его реализации. Здесь он был проиллюстрирован совпадением результатов термодинамического рассмотрения по формуле (19.1) и статистического подхода на основе формулы (19.4).

Величину  $\Omega$  называют также *термодинамической вероятностью* состояния. Увеличение энтропии, по Больцману, есть результат перехода в процессе установления равновесия системы от менее вероятного состояния системы к более вероятному.

Величина же

$$p = \frac{1}{2^N} \Omega \quad (19.5)$$

определяет математическую вероятность данного состояния. При этом сумма всех вероятностей (19.5) для разных реализаций  $N_1 + N_2 = N$  равна единице по формуле бинома Ньютона.

Для подробного описания системы объем сосуда должен быть разбит не на два отсека, а на большое число равных мелких отсеков, как это показано на рис. 19.4. Когда число отсеков  $M$ , для полного числа сочетаний имеем:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}, \quad (19.6)$$

где  $N_i$  — число частиц в  $i$ -м отсеке (заселенность отсека),  $i = 1, 2, \dots, M$ .



**Рис. 19.4.** Сосуд с газом, разделенный на  $M$  одинаковых отсеков

Будем искать максимум логарифма этого выражения при условии:

$$\sum_{i=1}^M N_i - N = 0.$$

Условный максимум находится методом неопределенных множителей Лагранжа. С учетом формулы Стирлинга ищется максимум при варьировании всех  $N_i$  для выражения:

$$\Phi(N_1, N_2, \dots, N_M) = (\sum N_i) \ln(\sum N_i) - \sum N_i \ln N_i + \alpha(\sum N_i - N), \quad (19.7)$$

где  $\alpha$  — неопределенный множитель, суммирование везде по  $i$  от 1 до  $M$ , член  $M \ln N$  для компактности конечного выражения представлен как  $(\sum N_i) \ln(\sum N_i)$ .

Дифференцируя (19.7) по некоторой заселенности  $N_i$  (то, что индекс  $i$  является также и индексом суммирования, путаницы вызвать не должно), получаем  $M$  уравнений:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln N + 1 - \ln N_i - 1 + \alpha = 0, \quad 1 \leq i \leq M.$$

Отсюда

$$\frac{N_i}{N} = e^\alpha.$$

Суммирование левой части этого выражения по  $i$  дает единицу, правая же часть при таком суммировании повторится  $M$  раз. Тогда  $e^\alpha = \frac{1}{M}$  и, соответственно,

$$N_i = \frac{N}{M}.$$

То есть все частицы распределены по отсекам здесь также равномерно.

Таким образом, определенная по принципу Больцмана энтропия максимальна для равновесного состояния. С другой стороны, равновесное состояние является также и наиболее вероятным.

Оба определения энтропии как интеграла от приведенных теплот в термодинамике и как принципа Больцмана в статистическом подходе обладают одинаковым свойством аддитивности: энтропия состоящей из двух частей системы является суммой энтропий этих частей. Об аддитивности термодинамической энтропии уже говорилось выше, в конце п. 18.2. С другой стороны, термодинамические вероятности двух состоящих из большого количества молекул частей перемножаются:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2,$$

откуда следует, что

$$S = k \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2,$$

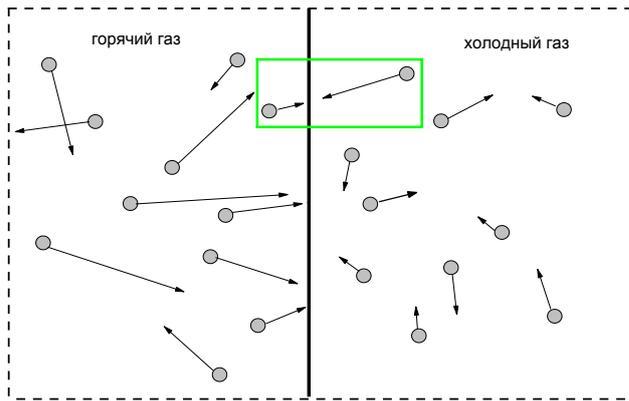
т. е. здесь тоже имеет место свойство аддитивности.

На отсеки может быть разбито также и пространство скоростей (импульсов), значит, разбиение можно провести по отсекам  $6$ -мерного пространства «координаты – импульсы». Объем этих элементарных отсеков определяется законами квантовой механики и равен  $h^3$ , где  $h$  — постоянная Планка. Об этом пойдет подробно речь в курсе статистической физики. Сейчас же заметим, что и в пространстве скоростей система должна стремиться к наиболее вероятному состоянию. Для изолированного объема газа таким состоянием является состояние с распределением Максвелла по скоростям (см. ниже, п. 19.5).

### 19.3. Вероятностный характер второго начала термодинамики

Как следует из принципа Больцмана, рост энтропии в предоставленной самой себе статистической системе происходит из-за стремления к наиболее вероятному состоянию. Таким образом, в таком определении энтропии второе начало термодинамики имеет чисто вероятностный характер. Этим оно отличается от первого, в котором речь идет о строгом сохранении энергии в термодинамическом процессе.

Проиллюстрируем вероятностный принцип на примере контакта двух тел с разной температурой (см. рис. 19.5). Переход тепла от более нагретого к менее нагретому происходит из-за того, что молекулы первого тела обладают большей кинетической энергией (двигаются в среднем быстрее) и передают эту энергию при столкновениях молекулам второго тела. Но этот процесс имеет случайный характер: могут происходить также и столкновения более медленных молекул первого тела с более быстрыми молекулами второго (на рис. 19.5 этот случай обведен рамочкой). Тогда тепловая энергия движения молекул передастся от холодного тела к горячему. Но вероятность таких случайных событий меньше, и при большом количестве молекул такая возможность передачи тепла от холодного тела к горячему является практически нереализуемой.



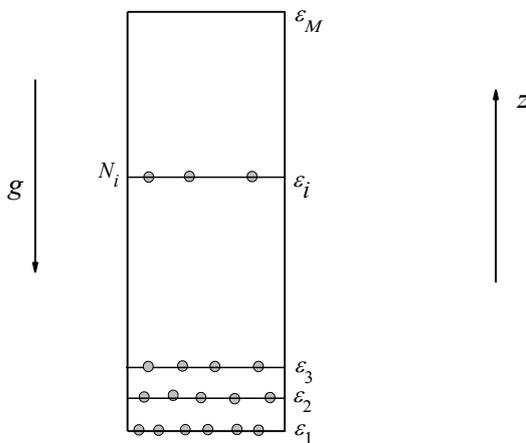
**Рис. 19.5.** Демонстрация вероятностного характера второго начала термодинамики (см. текст)

### 19.5. Распределение Максвелла — Больцмана как наиболее вероятное распределение

Пусть молекулы распределены между  $M$  одинаковыми отсеками, но теперь эти отсеки пусть будут неэквивалентны с энергетической точки зрения — в  $i$ -м отсеке частица имеет энергию  $\varepsilon_i$ . Очевидным примером является система квантовомеханических осцилляторов (см. п. 6.5), для которой отсеки являются просто дискретными уровнями. Однако и для идеального газа также можно устроить разбиение на множество отсеков в пространстве координат и скоростей: если эти отсеки будут достаточно мелкими, их энергии также можно считать меняющимися дискретно от одного значения к другому. На рис. 19.7 в качестве примера показан газ в поле сил тяжести — здесь молекулы на разной высоте  $z_i$  обладают разной потенциальной энергией  $\varepsilon_i$ .

Пусть система является изолированной, тогда для нее сохраняется суммарная энергия  $U$ :

$$\sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i - U = 0. \quad (19.10)$$



**Рис. 19.7.** Молекулы газа с разной энергией в поле сил тяжести

Определим, как это условие повлияет на наиболее вероятное распределение частиц по отсекам. Вместо (19.7) для этой задачи ищем экстремум выражения

$$\Phi(N_1, N_2, \dots, N_M) = (\sum N_i) \ln(\sum N_i) - \sum N_i \ln N_i + \alpha(\sum N_i - N) - \beta(\sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i - U),$$

где  $-\beta$  есть еще один неопределенный множитель (минус для удобства). Максимум функции  $\Phi$  находится из  $M$  условий:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln N + 1 - \ln N_i - 1 + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0, \quad 1 \leq i \leq M.$$

Отсюда получаем:

$$\frac{N_i}{N} = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}. \quad (19.11)$$

Суммируя обе части этого выражения по  $i$ , получаем:  $1 = e^\alpha \sum_{i=1}^M e^{-\beta \varepsilon_i}$ . Обозначим  $Z = e^{-\alpha}$ .

Тогда

$$Z = \sum_{i=1}^M e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (19.12)$$

И переписываем (19.11) как

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (19.13)$$

Данное соотношение определяет вероятность заполнения  $i$ -го уровня. Существенно, что при ее выводе считалось, что в отсутствие различия энергий уровней все они были равновероятными (если эти вероятности отличаются, в (19.13) появляется соответствующий множитель, называемый статвесом состояния). Как мы увидим ниже, величина  $\beta$  равна  $1/kT$ .

Разбиение на отсеки можно провести не только в пространстве координат, но и в пространстве скоростей. Тогда распределение (19.13) является не чем иным, как распределением Максвелла — Больцмана для дискретного спектра энергий (ср. с (5.6),  $d\Gamma$  в нашем случае равна 1), причем  $Z$  есть статсумма для этого распределения. Действительно, если расстояние между уровнями энергии становится много меньше  $kT$ , тогда от уровня к уровню энергия меняется слабо, и мы должны перейти в пределе к непрерывному распределению вероятности заполнения уровней.

Таким образом, распределение Максвелла — Больцмана соответствует наиболее вероятному распределению по уровням энергии.

## 19.6. Термодинамические величины из статистических принципов

Как было показано выше, в п. 19.4, при большом числе частиц в системе вероятность флуктуаций от равновесия очень мала. Для такой системы вблизи равновесия можно вводить термодинамические величины. Помимо определенной в соответствии с принципом Больцмана (19.4) энтропии, для любой системы можно всегда говорить о ее объеме и энергии. В равновесии энтропия является их однозначной функцией: объем

определяет количество доступных отсеков (см. рис. 19.4), энергия определяется распределением частиц по этим отсекам.

Рассмотрим две макроскопические системы (два тела), находящиеся в контакте друг с другом; при этом эти системы считаем от остальной внешней среды изолированными. В результате контакта тела могут обмениваться энергией; изменением при этом их объема пренебрежем (тела ограничены неподвижными теплопроводящими стенками с малым тепловым расширением). В силу аддитивности энергии суммарная энергия системы  $U$  есть сумма  $U = U_1 + U_2$ . То же самое можно утверждать и для суммарной энтропии  $S$  системы, причем энтропия каждой из систем является функцией энергии этого же тела:  $S = S_1(U_1) + S_2(U_2)$ . В равновесии энтропия  $S$  имеет максимальное значение. Так как  $U_2 = U - U_1$ , условие максимума записывается как

$$\frac{dS}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} = 0.$$

Откуда

$$\frac{dS_1}{dU_1} = \frac{dS_2}{dU_2}.$$

Очевидно, что аналогичные равенства получаются и при контакте любого количества тел. Таким образом, производная от энтропии по энергии является одной и той же величиной по всей системе. Величину, обратную этой производной, назовем в данном статистическом подходе температурой  $T$ :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}. \quad (19.14)$$

Очевидно, эта формула соответствует первому и второму началу термодинамики в виде (18.7), из которого выводится понятие термодинамической температуры.

Теперь решим вопрос о величине  $\beta$  в выражении (19.13). Энтропия  $S = k \ln \Omega$  при наиболее вероятном распределении с учетом (19.13) принимает значение:

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega = kN \ln N - k \sum N_i \ln N_i \\ &= kN \ln N - k \sum N_i (\ln N - \ln Z - \beta \varepsilon_i) \\ &= kN \ln Z + k\beta U. \end{aligned} \quad (19.15)$$

Тогда

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = kN \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial U} \right)_V + k \left( \frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V U + k\beta. \quad (19.16)$$

(Постоянство объема при дифференцировании означает неизменность положения уровней  $\varepsilon_i$  и их количества  $M$ .) Так как из (19.12) следует, что

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial U} \right)_V = - \sum_{i=1}^M \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} \left( \frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V,$$

то с учетом (19.13) тогда имеем:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial U}\right)_V = -\frac{Z}{N} \sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_V = -\frac{Z}{N} U \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_V.$$

Подстановка этого выражения в (19.16) приводит к простому результату:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k\beta,$$

что из определения (19.14) дает:

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (19.17)$$

Тогда распределение (9.13) переписывается окончательно в виде

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad (19.18)$$

что совпадает с распределением Максвелла — Больцмана. При этом

$$Z = \sum_{i=1}^M e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (19.19)$$

Теперь введем функцию  $F = U - TS$ . Для нее с учетом (19.15) и (19.18) получаем:

$$F = U - TS = -kTN \ln Z. \quad (19.20)$$

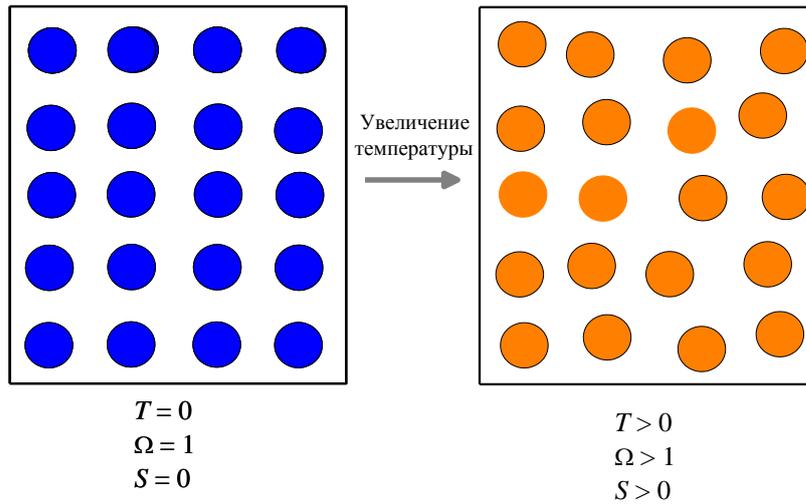
Эта функция называется *свободной энергией (потенциалом) Гельмгольца* (см. также ниже, п. 20.2); данным соотношением она оказывается связанной со статсуммой  $Z$ .

### 19.8. Энтропия при абсолютном нуле температуры

В заключение заметим, что при устремлении температуры  $T$  к нулю из распределений (19.18) и (19.21) следует, что населенным будет только один, самый нижний, уровень:  $N_1 \approx N$  (уровни нумеруем в порядке возрастания их энергии). Населенности же более высоких уровней будут малы. Для такой ситуации число микросостояний  $\Omega$  согласно (19.6) становится равной единице, а определенная по формуле Больцмана (19.4) энтропия становится равной нулю. Стремление энтропии к нулю при стремлении к нулю температуры называется *третьим началом термодинамики*, или *теоремой Нернста*. Эта теорема была получена в термодинамике опытным путем, на основе обобщения значительного количества экспериментальных данных, в которых было установлено, что

при приближении к нулевой температуре энтропия любой системы стремится к некоторому постоянному значению, не зависящему ни от каких переменных параметров (давления, объема и т. п.). Это постоянное значение можно принять равным нулю.

На рис. 19.9 показано схематическое изображение кристалла при  $T = 0$  (слева), когда все атомы занимают одно строго определенное положение, и соответственно энтропия  $S = 0$ , при повышении же температуры (справа) атомы начинают колебаться относительно положения равновесия, количество доступных состояний вырастает, соответственно и увеличивается энтропия.



**Рис. 19.9.** Схематическое изображение кристалла при  $T = 0$  и при  $T > 0$

## Глава 20. Термодинамические потенциалы

### 20.1. Внутренняя энергия как потенциал

Выше мы ввели и использовали пять термодинамических параметров: давление  $p$ , объем  $V$ , температуру  $T$ , внутреннюю энергию  $U$ , энтропию  $S$ . Не все эти параметры являются независимыми. Действительно, первые три —  $p$ ,  $V$  и  $T$  — связаны уравнением состояния, которое находится из эксперимента. Внутреннюю энергию также можно найти из эксперимента; об этом речь пойдет ниже, в п. 21.2. Приращение энтропии определяется из второго начала термодинамики экспериментально измеряемыми параметрами. В итоге эксперимент определяет три условия на пять переменных, из-за чего независимых термодинамических параметров остается только два.

Взаимосвязь между различными термодинамическими параметрами удобно устанавливать с помощью так называемых *термодинамических потенциалов* (другое их название — *характеристические функции*). С одним из них мы уже знакомы — это внутренняя энергия  $U$ . Основное уравнение термодинамики для обратимых процессов устанавливает, что ее изменение есть

$$dU = TdS - pdV. \quad (20.1)$$

Выберем в качестве двух независимых переменных энтропию  $S$  и объем  $V$  и допустим, что известен явный вид функциональной зависимости  $U = U(S, V)$ . Тогда дифференцирование  $U(S, V)$  по  $S$  и  $V$  позволяет получить оставшиеся неизвестными два параметра — температуру и давление:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (20.2)$$

Говорят, что параметры  $S$  и  $V$  являются естественными переменными для энергии  $U$ . Уравнения (20.2) вкпе с зависимостью  $U = U(S, V)$  могут использоваться вместо трех упомянутых выше уравнений.

Из (20.1) следует, что произведенная в адиабатических условиях ( $dS = 0$ ) работа равна разности величин внутренней энергии системы до и после начала процесса. В этом отношении имеется полная аналогия с потенциальной энергией в механике (см. рис. 20.1, где показаны грузики, которые могут совершать работу за счет имеющейся у системы потенциальной энергии). Поэтому внутреннюю энергию  $U$  называют также *адиабатическим потенциалом*.  $U$  является также потенциалом и в отношении к полученной системой в изохорическом процессе ( $dV = 0$ ) теплоты.

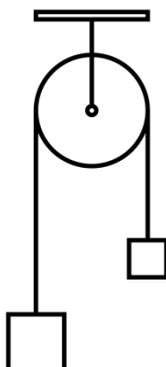


Рис. 20.1. Потенциальная энергия в механике

## 20.2. Энтальпия, свободная энергия Гельмгольца, потенциал Гиббса

Кроме внутренней энергии, есть еще другие потенциалы, для которых естественными переменными являются другие термодинамические параметры и которые также определяют все термодинамические свойства системы. Их можно получить путем формальных преобразований основного уравнения (20.1). Если к его правой части добавить и вычесть  $Vdp$ , то получим:

$$dU = TdS - pdV - Vdp + Vdp = TdS - d(pV) + Vdp.$$

Отсюда

$$d(U + pV) = dH = TdS + Vdp, \quad (20.3)$$

где

$$H = U + pV \quad (20.4)$$

есть термодинамический потенциал, называемый *энтальпией*. Как видно из (20.3), естественные переменные для энтальпии — энтропия  $S$  и давление  $p$ .

Дифференцирование энтальпии  $H = H(S, p)$  по  $S$  и  $p$  позволяет получить температуру и объем:

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (20.5)$$

А из (20.4) следует, что

$$U(S, p) = H(S, p) - p \left( \frac{\partial H(S, p)}{\partial p} \right)_S, \quad (20.6)$$

т. е. внутренняя энергия тоже определяется из  $H = H(S, p)$ . Таким образом, знание функциональной зависимости  $H = H(S, p)$  позволяет определить все пять термодинамических параметров.

Из (20.3) следует, что изменение энтальпии соответствует количеству тепла, получаемого (или выделяемого) системой при постоянном давлении. Значимость этого потенциала определяется как раз тем, что многие практически важные тепловые процессы происходят при постоянном атмосферном давлении. Другие названия энтальпии — *тепловая функция*, *теплосодержание*.

Теперь преобразуем основное уравнение термодинамики (20.1) добавлением и вычитанием к правой части  $SdT$ . Тогда аналогично предыдущему случаю получаем:

$$dU = TdS - pdV + SdT - SdT = d(TS) - SdT - pdV.$$

Отсюда

$$d(U - TS) = dF = -SdT - pdV, \quad (20.7)$$

где

$$F = U - TS \quad (20.8)$$

есть новый термодинамический потенциал, который называют *свободной энергией*, или *потенциалом Гельмгольца*. (Ранее о нем шла речь при описании статистического подхода

в п. 19.6.) Естественными переменными здесь являются температура и объем, т. е.  $F = F(T, V)$ . Из (20.7) следует, что энтропия и давление определяются из равенства

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (20.9)$$

Причем выражение для давления  $p$  здесь представляет собой уравнение состояния в явном виде. Внутренняя энергия из потенциала  $F$  определяется с использованием (20.8) и (20.9) как

$$U(T, V) = F(T, V) - T(\partial F(T, V)/\partial T)_V. \quad (20.10)$$

Это уравнение называется *уравнением Гиббса — Гельмгольца*. Таким образом, знание функциональной зависимости  $F = F(T, V)$  также позволяет определить все термодинамические параметры.

Согласно второму началу термодинамики, полностью превратить внутреннюю энергию  $U$  в работу нельзя. Из (20.7) следует, что при изотермических процессах работа совершается системой как раз за счет свободной энергии  $F$  (с чем и связано ее название):

$$\delta A = p dV = -dF|_{T=const}.$$

Потенциал  $F$  называют поэтому еще изотермическим потенциалом.

Теперь к (20.7) добавим и отнимем  $Vdp$ . Получим, что

$$d(U - TS) = -SdT - pdV + Vdp - Vdp = -SdT - d(pV) + Vdp.$$

Отсюда

$$d(U - TS + pV) = dG = -SdT + Vdp, \quad (20.11)$$

где

$$G = U - TS + pV = H - TS = F + pV \quad (20.12)$$

есть еще один потенциал. Он называется *потенциалом Гиббса*. Его естественными переменными являются температура и давление, т. е.  $G = G(T, p)$ . Согласно (20.11), энтропия и объем находятся из

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad (20.13)$$

причем выражение для объема здесь также представляет собой уравнение состояния.

Термодинамический потенциал Гиббса и энтальпия связаны друг с другом уравнением, получаемым из соотношений (20.11) и (20.12):

$$H(T, p) = G(T, p) - T(\partial G(T, p)/\partial T)_p. \quad (20.14)$$

Это еще одно *уравнение Гиббса — Гельмгольца*.

Формула (20.14) может быть переписана еще в следующем удобном для ряда применений виде:

$$H = -T^2 \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p. \quad (20.15)$$

В табл. 20.1 дана сводка определений всех четырех термодинамических потенциалов (характеристических функций) с указанием их естественных переменных и полных дифференциалов. Полезным является также представление соотношения между потенциалами, показанное на рис. 20.2.

Таблица 20.1

### Сводка определений четырех термодинамических потенциалов

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

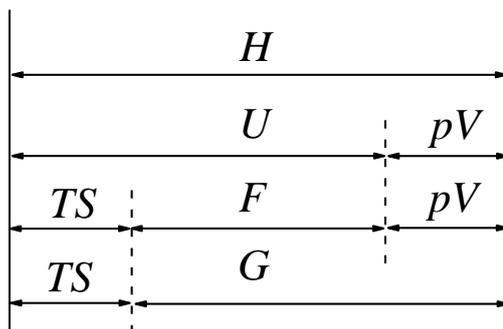


Рис. 20.2. Схематическое представление соотношения между термодинамическими потенциалами

### 20.3. Условия термодинамической устойчивости

Термодинамическая система является неустойчивой, если она способна к необратимому переходу в другое состояние. Простым рассмотренным выше примером является процесс Гей-Люссака (см. п. 18.6). Широко распространенными на практике случаями неустойчивости являются пересыщенный пар, перегретая или переохлажденная жидкость, в которых небольшие флуктуации температуры, плотности или давления приведут к необратимому переходу в другое состояние (об этом подробнее пойдет речь ниже, в гл. 23–25).

Законы термодинамики позволяют получить формальные критерии того, находится ли система в устойчивом состоянии или нет. Эти критерии в самом общем виде могут быть получены из интегральной формы второго начала термодинамики (18.9):

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \delta Q / T. \quad (20.16)$$

Рассмотрим отдельно случаи систем, находящихся в адиабатических и изотермических условиях.

Для адиабатической системы  $\delta Q = 0$ , и поэтому из (20.16) следует, что

$$S_2 \geq S_1,$$

где знак равенства относится к обратимым процессам. Таким образом, для изолированной системы устойчивым состоянием является состояние с максимальной энтропией.

Для упомянутого процесса Гей-Люссака расширения газа в пустоту (см. п. 18.6) изменение энтропии согласно (18.15) равно  $\nu R \ln(V_2/V_1) > 0$ . Очевидно, что новое состояние является устойчивым, и газ уже не может самопроизвольно опять собраться в прежнем отсеке объема.

Другой пример такого типа был рассмотрен в п. 19.1, где говорилось о сосуде с газом, разделенном подвижной перегородкой (поршнем). При одинаковом числе частиц в обеих частях сосуда положение перегородки посередине соответствует максимуму энтропии.

Перейдем теперь к системам в изотермических условиях, т. е. пусть система помещена в термостат с постоянной температурой  $T$ . При этом, конечно, возможен обмен энергией с окружением — путем передачи тепла или совершения работы. Неравенство (20.16) в этих условиях принимает вид:

$$S_2 - S_1 \geq Q/T,$$

где  $Q$  — полученная системой теплота. Из первого начала термодинамики:

$$Q = U_2 - U_1 + A,$$

так что

$$S_2 - S_1 \geq (U_2 - U_1 + A)/T.$$

Отсюда

$$U_2 - TS_2 - U_1 + TS_1 + A \leq 0$$

или

$$F_2 - F_1 + A \leq 0. \quad (20.17)$$

При постоянном объеме работа внешних сил  $A = \int p dV = 0$ , и данное неравенство принимает вид:

$$\Delta F = F_2 - F_1 \leq 0.$$

Таким образом, все самопроизвольные процессы в системе с постоянной температурой и объемом могут идти только в сторону уменьшения свободной энергии  $F$ . По достижении минимума  $F$  они прекращаются.

Когда поддерживается постоянным внешнее давление  $p_0$ , то работа внешних сил при изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$  есть

$$A = \int p dV = p_0(V_2 - V_1),$$

и тогда из (20.17) следует, что

$$F_2 + p_0V_2 - F_1 - p_0V_1 \leq 0 \quad (20.18)$$

или

$$\Delta G = G_2 - G_1 \leq 0.$$

То есть все самопроизвольные процессы в системе с постоянной температурой и давлением могут идти только в сторону уменьшения потенциала Гиббса  $G$ . Этот потенциал в конечном равновесном состоянии имеет минимум.

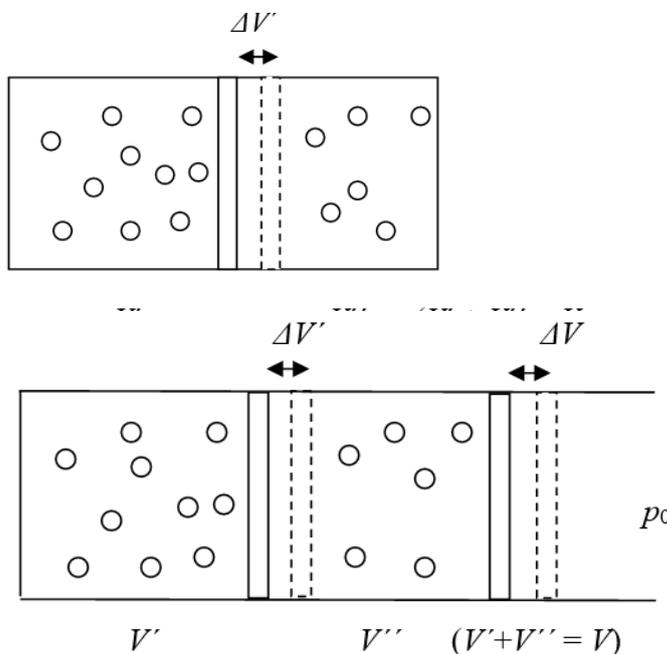
#### 20.4. Примеры устойчивости в изотермических условиях

В качестве примеров применения полученных неравенств для изотермических условий рассмотрим газ, находящийся в термостатированном сосуде с подвижными внутренними перегородками. Либо это сосуд постоянного объема с одной перегородкой (рис. 20.3), либо это сосуд с двумя перегородками в условиях постоянного внешнего давления  $p_0$  (рис. 20.4). Перегородки во всех случаях должны занять некие равновесные положения, всякое отклонение от которого должно приводить к неравновесной ситуации.

Пусть на рис. 20.3 находящаяся в равновесном положении перегородка в результате малой флуктуации передвинется вправо, увеличив таким образом объем левой части сосуда на малую величину  $\delta V'$ . Так как общий объем постоянен, объем правой части при этом должен уменьшиться на эту же величину:  $\delta V'' = -\delta V'$ . Суммарная свободная энергия  $F$  при этом тогда изменится как

$$dF = dF' + dF'' = -p'\delta V' - p''\delta V'' = (p'' - p')\delta V',$$

где  $p'$  и  $p''$  — давления в левой и правой частях сосуда соответственно. В равновесии изменение  $F$  при малом отклонении от равновесия должно равняться нулю. Из-за произвольности  $\delta V'$  тогда сразу получаем условие устойчивости положения перегородки в виде равенства давлений слева и справа:  $p'' = p'$ .



**Рис. 20.3.** Отклонение от равновесия при постоянных температуре и объеме

**Рис. 20.4.** Отклонение от равновесия при постоянных температуре и давлении

Теперь пусть на рис. 20.4 вблизи равновесных положений подвижных перегородок произойдут две независимые малые флуктуации, из-за которых объем левой части увеличится на малую величину  $\delta V'$ , а общий объем — на малую величину  $\delta V$ . Общее изменение потенциала Гиббса системы представим как

$$\begin{aligned} dG &= dF + d(p_0V) = dF' + dF'' + d(p_0V) = \\ &= -p'\delta V' - p''(\delta V - \delta V') + p_0\delta V = (p'' - p')\delta V' + (p_0 - p'')\delta V. \end{aligned}$$

В равновесии в условиях постоянных температуры и давления потенциал Гиббса должен достигать своего минимума. Из произвольности и независимости малых флуктуаций  $\delta V'$  и  $\delta V$  тогда сразу получаем, что равновесие достигается при равенстве всех давлений в системе:  $p' = p'' = p_0$ .

## 20.6. Химический потенциал

При фазовых переходах или при протекании химических реакций в замкнутой системе в равновесии между собой могут находиться несколько компонентов системы. В случае фазовых переходов это одни и те же молекулы в разных фазах вещества (например, жидкой и газообразной), в случае химической реакции это претерпевающие химическое превращение разные молекулы разных веществ. В каждом компоненте системы при этом происходит изменение числа частиц. Из-за этого изменения внутренняя энергия компонентов будет также изменяться. При бесконечно малом изменении числа молей в некотором компоненте на величину  $dv$  изменение внутренней энергии этого компонента должно быть пропорционально  $dv$ , что в дифференциальной записи первого начала термодинамики для этого компонента отражается появлением соответствующего члена:

$$dU = TdS - pdV + \mu dv, \quad (20.21)$$

где введен коэффициент пропорциональности  $\mu$ . Этот коэффициент называется химическим потенциалом данного компонента.

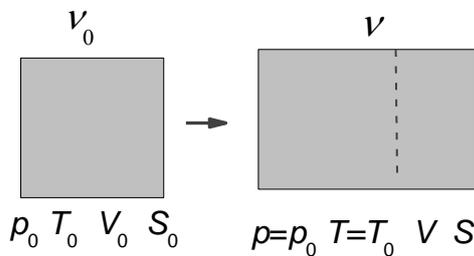
Повторение описанных в пунктах 20.1 и 20.2 преобразований переменных  $S, T, p, V$  дает для других термодинамических потенциалов аналогичные равенства:

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp + \mu dv, \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dv, \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dv. \end{aligned} \quad (20.22)$$

Отсюда

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial v}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial v}\right)_{T,p}. \quad (20.23)$$

Рассмотрим однокомпонентную однородную систему с количеством молей  $\nu_0$ , термодинамическими параметрами  $p_0$ ,  $V_0$ ,  $T_0$ ,  $S_0$  и потенциалами  $U_0(S_0, V_0)$ ,  $H_0(S, p_0)$ ,  $F_0(T_0, V_0)$  и  $G_0(T_0, p_0)$ . Проведем с ней следующий мысленный эксперимент, который назовем масштабированием. Добавим к этой системе такую же ее часть (или отнимем от нее ее часть) так, чтобы изменилось только количество молей. Пусть в новой системе количество молей стало равным  $\nu$  (см. рис. 20.5). Для нее все термодинамические потенциалы в силу их свойства экстенсивности изменятся пропорционально отношению  $\nu/\nu_0$ . Так как объем и энтропия тоже являются экстенсивными величинами, они изменятся также пропорционально этому отношению: новые их величины есть  $V = \nu/\nu_0 \cdot V_0$ ,  $S = \nu/\nu_0 \cdot S_0$ . Интенсивные параметры температуры и давления при этом разумеется не меняются:  $p = p_0$ ,  $T = T_0$ .



**Рис. 20.5.** Масштабирование термодинамической системы

Для внутренней энергии новой системы как функции ее естественных переменных  $S$ ,  $V$ , а также и числа молей  $\nu$  имеем:

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

Здесь получаем сложную функцию  $\nu$ . Аналогично сложные функции  $\nu$  будут получены для энтальпии и свободной энергии Гельмгольца. И только для потенциала Гиббса зависимость от  $\nu$  будет простой линейной функцией:

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

Причиной этого является то, что давление и температура — естественные переменные потенциала Гиббса — являются интенсивными параметрами.

Из (20.23) тогда следует, что химический потенциал равен потенциалу Гиббса в расчете на один моль:

$$\mu(p, T) = \frac{G_0(p, T)}{\nu_0} = \frac{G(p, T)}{\nu}.$$

И тогда

$$G(p, T) = \nu \mu(p, T). \quad (20.24)$$

Если рассматривать многокомпонентную систему, выражения (20.22) для разных компонентов суммируются, например:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dv_i . \quad (20.25)$$

Теперь химический потенциал  $i$ -го компонента смеси определяется как

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial v_i} \right)_{T, p, v_{j \neq i}} . \quad (20.26)$$

Заметим, что из соотношений (20.13), записанных для одного моля вещества, следует, что

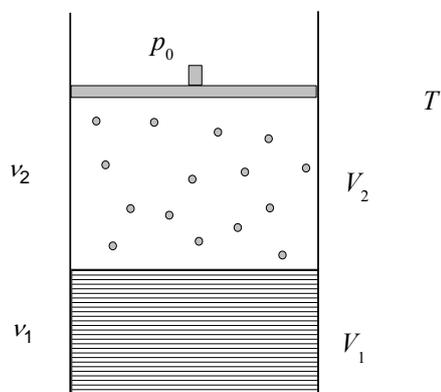
$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\tilde{S}, \quad (20.27)$$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \tilde{V}, \quad (20.28)$$

где  $\tilde{S}$  и  $\tilde{V}$  есть соответственно молярные энтропия и объем.

### 20.7. Условия фазового и химического равновесия

Полученные выше условия термодинамической устойчивости позволяют определить условия равновесия при фазовом переходе и при обратимых химических реакциях. Будем в качестве примера рассматривать фазовый переход в двухкомпонентной системе «жидкость — газ» в условиях постоянных температуры и давления (см. рис. 20.6). Как мы знаем (см. п. 20.3), в этом случае в равновесии достигается минимум потенциала Гиббса (поверхность раздела «жидкость — газ» играет роль внутренней перегородки на рис. 20.4).



**Рис. 20.6.** Переход жидкость — газ в условиях постоянных температуры и давления

Как было показано в п. 20.4, при равновесии в условиях постоянных внешней температуры  $T$  и внешнего давления  $p$  должны быть одинаковы давления каждого из двух компонентов,  $p_1 = p_2 (=p)$ . Пусть из жидкости в газ (или обратно) перейдет малое количество  $\delta v_1$  молекул, в газе при этом число молекул изменится на величину  $\delta v_2$ . Так как общее количество молекул при этом не меняется, то должно быть  $\delta v_1 = -\delta v_2$ . Тогда изменение потенциала Гиббса системы в соответствии с (20.25) есть

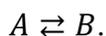
$$dG = \mu_1(p, T)\delta v_1 + \mu_2(p, T)\delta v_2 = (\mu_1(p, T) - \mu_2(p, T))\delta v_1.$$

Из произвольности малых флуктуаций числа молекул для достижения минимума  $G$  тогда сразу получаем, что равновесие имеет место при равенстве химических потенциалов:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (20.29)$$

Данное условие и определяет равновесие при фазовом переходе — оно связывает давление и температуру при этом переходе.

Такое же рассмотрение применимо и для химического равновесия в обратимой реакции взаимного превращения веществ  $A$  и  $B$ :



Вместо (20.29) здесь аналогично получаем:

$$\mu_A(p, T) = \mu_B(p, T). \quad (20.30)$$

## Глава 21. Некоторые методы и следствия термодинамики

### 21.1. Соотношения Максвелла

Обратимся к дифференциальной форме первого начала термодинамики для внутренней энергии (20.1):

$$dU(S, V) = TdS - pdV.$$

Величина  $dU(S, V)$ , согласно этому выражению, является полным дифференциалом от переменных  $S$  и  $V$ . С другой стороны, для полного дифференциала функции нескольких переменных

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

имеет место равенство соответствующих частных производных:

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

Эти равенства должны быть справедливы и для дифференциала внутренней энергии. То есть должно иметь место соотношение:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad \left[ = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right]. \quad (21.1)$$

Аналогичные соотношения получаем и для других потенциалов:

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad \left[ = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \right], \quad (21.2)$$

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \left[ = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right], \quad (21.3)$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \left[ = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right]. \quad (21.4)$$

Соотношения между частными производными вида (21.1–4) для величин  $T$ ,  $p$ ,  $S$ ,  $V$  называются *соотношениями взаимности*, или *соотношениями Максвелла*. С помощью этих соотношений можно получать полезные формулы, определяющие связь между различными термодинамическими функциями или параметрами.

### 21.2. Зависимость внутренней энергии от объема

В качестве важного примера применения соотношений Максвелла рассмотрим изменение внутренней энергии в обратимом изотермическом процессе. Из первого начала термодинамики имеем:

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

С использованием соотношения Максвелла (21.3) отсюда получаем, что изменение внутренней энергии в изотермическом процессе определяется уравнением:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (21.5)$$

То есть это изменение можно найти, зная уравнение состояния.

При известной теплоемкости и при постоянном объеме  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_V$  соотношение (21.5) позволяет найти внутреннюю энергию как функцию объема и температуры:

$$dU(T, V) = c_V dT + \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right) dV. \quad (21.6)$$

Именно об этом соотношении шла речь в самом начале п. 20.1, где говорилось о возможности нахождения внутренней энергии из эксперимента.

Зависимость  $c_V$  от объема также можно найти, используя (21.5):

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right)\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V.$$

Заметим, что из соотношения (15.18) для теплоемкостей  $c_p$  и  $c_V$

$$c_p = c_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

используя (21.5), их разности можно придать вид:

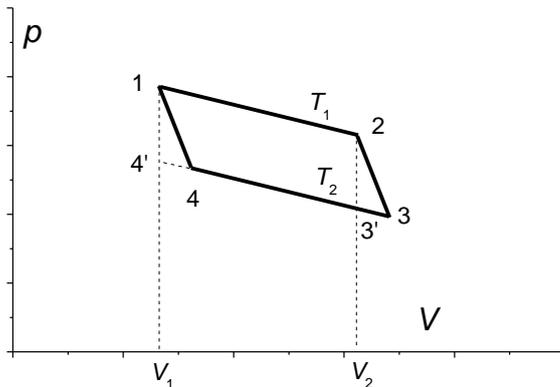
$$c_p - c_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Для моля идеального газа уравнение состояния имеет вид  $pV = RT$ , отсюда сразу получаем, что  $c_p - c_V = R$ . Таким образом, здесь воспроизвелось соотношение Майера для идеального газа (15.19).

### 21.3. Метод циклов

Теоретическое рассмотрение бесконечно малого цикла, для которого разница между температурами нагревателя и охладителя берется бесконечно малой, позволяет получить весьма полезные термодинамические соотношения для произвольного рабочего тела. Такой подход называется *методом циклов*.

Покажем, как этим методом можно получить зависимость внутренней энергии от функции температуры и объема вида (21.5). Пусть температуры нагревателя и охладителя различаются на малую величину  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_1 - T_2 \rightarrow 0$ ). Также для этой задачи будем считать, что объемы  $V_1$  и  $V_2$  отличаются на малую величину  $\Delta V = V_2 - V_1 \rightarrow 0$ . Тогда все кривые на  $pV$ -диаграмме заменяются отрезками прямых и цикл Карно (рис. 21.1) выглядит как параллелограмм 1234.



**Рис. 21.1.** Бесконечно малый цикл Карно

Работу за весь цикл ввиду ее малости будем обозначать как  $\delta A$ , соответственно полученную от нагревателя при расширении  $1 \rightarrow 2$  теплоту за  $\delta Q_1$ . В соответствии с теоремой Карно для произвольного тела и формулами (16.1) и (16.5) для цикла Карно:

$$\delta A = \delta Q_1(1 - T_2/T_1) = \delta Q_1 \Delta T/T. \quad (21.7)$$

(Температура  $T_1$  в знаменателе заменена на температуру  $T \cong T_1 \cong T_2$ .) Полученная теплота при постоянной температуре  $T = T_1$  согласно первому началу термодинамики есть

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

Подставляя это в (21.7), получаем:

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

С другой стороны, работа  $\delta A$  равна площади цикла, т. е. площади параллелограмма 1234. Видно, что его площадь равна площади другого параллелограмма — 123'4' (см. рис. 21.1). Тогда работа  $\delta A$  из этих геометрических соображений есть

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

(ввиду малости  $\Delta T$  разность давлений заменяется производной, умноженной на  $\Delta T$ ). Приравнивание двух полученных для  $\delta A$  выражений дает в итоге формулу для зависимости внутренней энергии от объема при постоянной температуре:

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

которая совпадает с полученной выше из соотношений Максвелла формулой (21.5).

Видно, что для решения задач термодинамики могут использоваться разные подходы. Выбор того или иного метода определяется соображениями удобства.

## Глава 22. Законы и термодинамика излучения

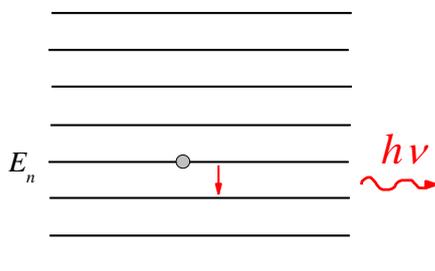
### 22.1. Электромагнитное излучение

Помимо молекул, в окружающем нас мире присутствует также электромагнитные волны излучения. Излучение испускают молекулы и атомы вещества при переходах между своими электронными, колебательными и вращательными уровнями (см. рис. 22.1). Из-за дискретности уровней излучение имеет квантованный характер. Величина кванта света равна  $h\nu$ , где  $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — частота колебаний в волне. Частота колебаний  $\nu$  связана с длиной волны излучения  $\lambda$  как

$$\nu = c/\lambda,$$

где  $c$  — скорость света.

Излучение испускают абсолютно все вещества. Видимое излучение, или просто свет, — излучение в спектральном диапазоне длин волн примерно от 380 до 760 нм, его испускают тела при нагревании до температур порядка нескольких тысяч градусов. Оно обусловлено переходами между электронными уровнями в атомах и молекулах. Невидимое ультрафиолетовое (УФ) излучение имеет длину волны меньше 380 нм, оно соответствует еще большим температурам, его источником также служат электронные переходы. При обычных температурах тела испускают излучение в невидимом инфракрасном (ИК) диапазоне с длиной волны более  $\sim 700$  нм, это излучение обусловлено переходами между колебательными и вращательными уровнями молекул. Излучение вещества с длиной волны более 1 мм вызвано коллективными колебаниями и вращениями молекул, изгибными колебаниями длинных молекул и т. п.



**Рис. 22.1.** Квантованные уровни энергии и испускание излучения при переходе между ними

Восприятие видимого излучения с разной длиной волны человеческим глазом осуществляется как появление разных цветов (см. табл. 22.1).

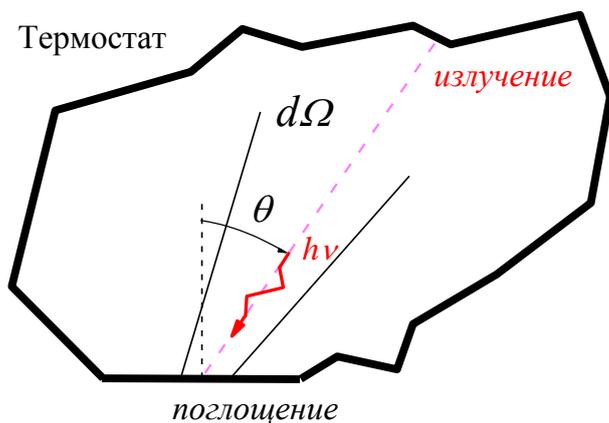
Таблица 22.1

**Соответствие между длинами волн видимого излучения и воспринимаемого глазом цвета**

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

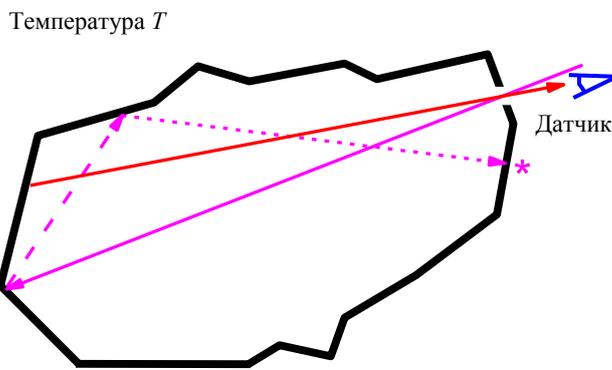
### 22.2. Газ фотонов, черное излучение

Излучение имеет двойственную природу: его можно трактовать так же, как поток частиц — фотонов. Для изучения свойств излучения на основе законов термодинамики его можно рассматривать, по аналогии с газом в замкнутом сосуде, в замкнутой полости с находящимися при постоянной температуре излучающими стенками (см. рис. 22.2). Для создания равновесных условий полость должна быть изготовлена из массивного материала, чтобы излучение наружу не проходило. Материал полости при этом служит термостатом. Отличием от газа молекул является, однако, то, что фотоны могут рождаться и исчезать, — соответственно излучаться стенками полости и поглощаться ими. Поэтому число фотонов зависит от температуры и объема. Однако при этом из-за линейности уравнений электродинамики взаимодействие между фотонами можно считать полностью отсутствующим, что соответствует модели идеального газа.



**Рис. 22.2.** Замкнутая полость с излучающими стенками, находящимися при температуре  $T$

Такое равновесное излучение в полости называется *черным излучением*. Экспериментально его можно наблюдать через малое отверстие в полости, как это показано на рис. 22.3. Здесь внешний датчик измеряет интенсивность только выходящего из полости излучения. Любой падающий извне луч света после многократного отражения от стенок практически полностью поглощается, а внутри полости доля энергии этого внешнего излучения в связи с малостью отверстия намного меньше, чем доля излучения самих стенок, т. е. в таком опыте действительно наблюдается только излучение в самой полости. Причем при комнатной температуре цвет отверстия действительно оказывается черным.



**Рис. 22.3.** Наблюдение излучения стенок полости через малое отверстие в ней

### 22.3. Плотность и поток энергии излучения, излучательная способность поверхности

Основным измеряемым параметром излучения является поток лучистой энергии. В замкнутой полости во всех ее точках в равновесных условиях устанавливается стационарная плотность энергии черного излучения  $u(T)$ , которая, как будет видно из нижеследующего, одинакова во всех точках. Поток лучистой энергии падает на поверхность полости, как это показано на рис. 22.2. Рассмотрим часть этого потока, для которого направление лучей на этом рисунке близко к углу  $\theta$  к нормали. Ранее при рассмотрении молекулярных потоков была получена формула (3.2) для величины дифференциального потока молекул:

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

Для дифференциального потока энергии излучения из аналогичных рассуждений следует похожая формула, в которой вместо плотности  $n$  надо подставить плотность энергии  $u(t)$ , вместо  $v dW(v)$  подставить скорость света  $c$  и вместо аргумента  $\mathbf{v}$  левой части формулы использовать телесный угол  $\Omega$ :

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

Так как от угла  $\varphi$  сферической системы координат ничего не зависит, можно провести по нему интегрирование:

$$dI(\theta) = \int_0^{2\pi} d\varphi dI(\Omega) = cu(T) \cos \theta \frac{1}{2} \sin \theta d\theta.$$

Для полного потока энергии во всех направлениях  $I_0(T)$  на поверхность (эти направления ограничены углами  $0 \leq \theta \leq \pi/2$ ) тогда имеем:

$$I_0(T) = cu(T) \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{c}{4} u(T), \quad (22.1)$$

что также аналогично формуле (3.4)  $J = \frac{1}{4} n\bar{v}$  для потока молекул идеального газа на поверхность сосуда.

Так как формула (22.1) справедлива и для любой воображаемой плоскости внутри сосуда, из нее следует одинаковое значение плотности энергии  $u(T)$  для всех точек внутри полости — иначе в некоторых точках энергия излучения со временем накапливалась бы или уменьшалась.

Удобно рассматривать случай отсутствия отражения света от стенок, когда есть только два процесса — поглощение и излучение. Это так называемый случай излучения *абсолютно черного тела*. Введем излучательную способность поверхности стенок  $E_0(T)$  при температуре  $T$  как величину полной энергии, излучаемой во все стороны в единицу времени с единицы площади поверхности. Другими словами,  $E_0(T)$  является потоком излучаемой с поверхности энергии. В равновесии этот поток и падающий поток  $I_0$  должны быть равны:

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

что связывает излучательную способность стенок  $E_0$  и плотность энергии излучения  $u(T)$  внутри полости.

Заметим, что полная энергия фотонного газа в полости объемом  $V$  есть

$$U(T, V) = u(T)V. \quad (22.2)$$

Световое излучение характеризуется не только плотностью энергии, но также и своим спектральным составом. Плотность распределения энергии в зависимости от частоты излучения  $\nu$  описывается некоторой функцией  $\rho(\nu, T)$ , имеющей смысл «парциальной» плотности энергии излучения в интервале частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ . Плотность энергии излучения  $u(T)$  является тогда полной (интегральной) плотностью:

$$u(T) = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu. \quad (22.3)$$

Тогда и для потока энергии тоже необходимо выделять парциальную его составляющую:

$$i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T). \quad (22.4)$$

Если ввести также парциальную излучательную способность поверхности стенок  $e_0(\nu, T)$  как энергию, излучаемую во все стороны в единицу времени с единицы площади при температуре поверхности  $T$  и в интервале частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ , то для нее можно написать аналогичное (22.1) соотношение:

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

#### 22.4. Закон Кирхгофа

Если материал стенок полости не только поглощает излучение, но и отражает его, т. е. материал не является абсолютно черным, то тогда условие баланса падающей и излучаемой энергии выглядит как

$$e'_0(\nu, T) = \alpha(\nu, T) i'_0(\nu, T), \quad (22.5)$$

где  $\alpha(\nu, T) \leq 1$  есть безразмерный коэффициент поглощения,  $e'_0(\nu, T)$  есть излучательная способность стенок,  $i'_0(\nu, T)$  есть падающий поток. Для абсолютно черного тела  $\alpha(\nu, T) = 1$ . Однако поток падающей энергии в условиях равновесия должен определяться также соотношением (22.4), т. е. должно быть  $i'_0(\nu, T) = i_0(\nu, T)$ . Тогда получаем:

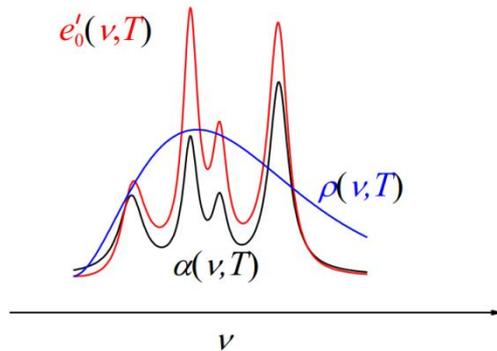
$$\frac{e'_0(\nu, T)}{\alpha(\nu, T)} = i_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T). \quad (22.6)$$

То есть отношение излучательной способности  $e'_0(\nu, T)$  тела к его поглощательной способности  $\alpha(\nu, T)$  для всех тел из любого материала при данной температуре одинаково. Это утверждение называется *законом излучения Кирхгофа*.

Этот закон означает также, что для любого абсолютно черного тела (для него  $\alpha(\nu, T) = 1$ ) спектральная плотность энергии излучения  $\rho(\nu, T)$  должна иметь универсальный вид, независящий от конкретного материала стенок. Речь об этом пойдет ниже, в п. 22.7.

Зависимость от частоты  $\nu$  как  $e'_0(\nu, T)$ , так и  $\alpha(\nu, T)$  для реальных тел имеет пилообразный вид, как это показано на рис. 22.4. Причина этого в том, что структура энергетических уровней (см. рис. 22.1) у всех тел разная. Зависимость  $e'_0(\nu, T)$  от частоты  $\nu$  называется *спектром излучения* данного тела, зависимость  $\alpha(\nu, T)$  от частоты  $\nu$  называется *спектром поглощения*. При этом отношение  $e'_0(\nu, T)$  к  $\alpha(\nu, T)$ , как это следует

из формулы (22.6), является, однако, плавной функцией, которая описывает универсальную спектральную плотность  $\rho(\nu, T)$ .



**Рис. 22.4.** Пример реального спектра поглощения  $\alpha(\nu, T)$  и его излучательной способности  $e'_0(\nu, T)$ . Обе зависимости имеют «пилообразный» вид, однако их отношение  $\rho(\nu, T)$  является гладкой функцией, которая соответствует излучению абсолютно черного тела.

Воспринимаемый глазом цвет любого объекта (тела) обусловлен спектральным составом отраженного света. Отражение при разных частотах  $\nu$  определяется функцией  $1 - \alpha(\nu, T)$ . Если эта функция  $\nu$  имеет один четко выраженный максимум, цвет будет таким, как показано в табл. 22.1. Если таких максимумов несколько, произойдет смешение разных цветов, и цвет может стать самым разным, вплоть до белого.

### 22.5. Давление фотонного газа

Падающее на стенки полости излучение оказывает на них давление, так как фотоны обладают импульсом, который при поглощении исчезает (или меняет свой знак при отражении). Так как процессы поглощения и излучения фотонов можно объединить в один эффективный процесс, аналогичный удару и отражению молекулы в газе, для газа фотонов будут иметь место аналогичные полученные в п. 3.3 для газа молекул соотношения. Выражение (3.13) для давления идеального газа  $p = mn\overline{v_z^2}$  можно представить в виде:

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

где  $P_z$  — проекция импульса фотона  $P$  на ось, перпендикулярную стенке. С учетом того, что импульс фотона

$$P = \varepsilon/c, \quad (22.7)$$

где  $\varepsilon$  — энергия,  $c$  — скорость света, а скорость фотона равна  $c$ , получаем аналогичное (3.14) выражение для светового давления:

$$p = n\overline{\varepsilon \cos^2 \theta} = \frac{1}{3} n\overline{\varepsilon} = \frac{1}{3} u(T). \quad (22.8)$$

Таким образом, равновесное излучение в полости действительно можно рассматривать как термодинамическую систему, обладающую температурой, объемом и давлением.

## 22.6. Закон Стефана — Больцмана

Функцию  $u(T)$  можно найти из законов термодинамики. Для этого используется соотношение (21.5):

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

Подстановка в него внутренней энергии (22.2) и давления (22.8) приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка относительно  $u(T)$ :

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

Отсюда

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

После интегрирования имеем:

$$u(T) = aT^4, \quad (22.9)$$

где  $a$  — так называемая *радиационная постоянная*. Тогда из (22.8):

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

(уравнение состояния фотонного газа).

Отсюда с учетом (22.1) для потока энергии излучения  $I_0(T)$  (и соответственно излучательной способности поверхности  $E_0(T)$ ) имеем:

$$I_0(T) = E_0(T) = \frac{ca}{4} T^4 = \sigma T^4, \quad (22.10)$$

где величина  $\sigma$  называется *постоянной Стефана — Больцмана*, а само это уравнение называется *законом Стефана — Больцмана*.

Из закона Кирхгофа следует, что  $\sigma$  не зависит от природы материала, т. е. является универсальной константой (как и радиационная постоянная  $a$ ). Постоянная Стефана — Больцмана  $\sigma$  может быть определена экспериментально либо рассчитана из принципов квантовой статистики (см. ниже, п. 22.8).

## Часть IV. Фазовые и химические равновесия

### Глава 23. Реальные газы

#### 23.1. Межмолекулярные взаимодействия

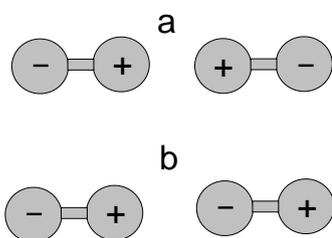
Модель идеального газа является лишь приближением к реальной ситуации, она хорошо описывает свойства газа только при низких давлениях и высоких температурах.

Увеличение давления или понижение температуры для любого реального газа приводит ко все большему отклонению от уравнения состояния идеального газа. В конце концов происходит конденсация газа в жидкость — то, что уравнение состояния идеального газа вообще никак не описывает.

Основным недостатком модели идеального газа является пренебрежение межмолекулярными взаимодействиями. Хотя эти взаимодействия значительно более слабые, чем приводящие к образованию химических связей между атомами внутримолекулярные взаимодействия, на свойства вещества в целом они оказывают значительное влияние. На малых расстояниях между молекулами межмолекулярные взаимодействия приводят к отталкиванию молекул друг от друга. Отталкивание обусловлено наличием собственного объема молекул и квантовомеханическим принципом Паули, который препятствует формированию новых внутримолекулярных химических связей. На расстояниях, больших размера молекул, между молекулами существуют всегда силы притяжения. Именно притяжение молекул приводит к конденсации газа в жидкость при понижении температуры.

Это притяжение описывается несколько по-разному в зависимости от того, являются ли молекулы заряженными (т. е. ионами), полярными или неполярными. В дальнейшем здесь будем рассматривать только электронейтральные молекулы, которые могут быть либо полярными, либо неполярными.

Полярные молекулы (такие как  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) обладают дипольным моментом (см. п. 4.6) и поэтому взаимодействуют между собой путем электростатического притяжения и отталкивания. На рис. 23.1 схематически показаны две ситуации для некоторой выбранной пары молекул: с противоположно направленными (антипараллельными) диполями и с одинаково направленными (параллельными) диполями. В первом случае имеет место отталкивание двух молекул, так как положительные заряды в двух молекулах находятся ближе друг к другу, чем положительный и отрицательный, во втором — притяжение, так как здесь все наоборот. В газе из-за движения молекул будут встречаться обе ситуации. Однако в случае притяжения энергия взаимодействия меньше, чем в случае отталкивания (в первом случае энергия отрицательная, во втором — положительная), и тогда в условиях термического равновесия из закона распределения Больцмана ситуация с притяжением будет встречаться чаще. То есть в среднем молекулы будут действительно притягиваться.



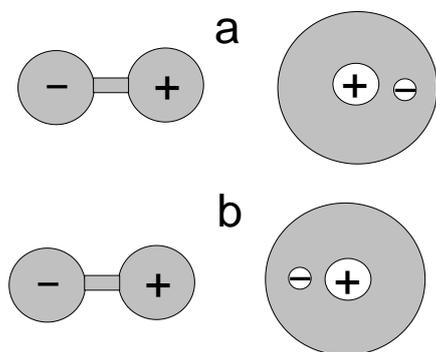
**Рис. 23.1.** Взаимодействие полярных молекул с антипараллельным (а) и параллельным (б) расположением диполей

Можно рассуждать и несколько иначе: не с точки зрения энергий, а с точки зрения сил, действующих, например, со стороны левого диполя на правый. В антипараллельном случае (а) расположение диполей неустойчиво и малейшее отклонение диполя от оси приведет к его развороту в параллельное положение. То есть в результате молекулы будут опять-таки притягиваться.

Этот механизм взаимодействия двух дипольных молекул называется *диполь-дипольным* (иногда *дипольно-ориентационным*) *механизмом*.

По схожему механизму взаимодействуют полярные и неполярные молекулы, а также неполярные молекулы между собой. При взаимодействии полярных молекул с неполярными (см. рис. 23.2) в неполярных молекулах появляется наведенный «мгновенный» дипольный момент, который обусловлен наличием рядом полярной дипольной молекулы. Показанная на рис. 23.2b конфигурация соответствует притяжению молекул, ее энергия взаимодействия меньше, чем соответствующая отталкиванию конфигурация на рис. 23.2a, и поэтому она является более вероятной. То есть и здесь молекулы притягиваются.

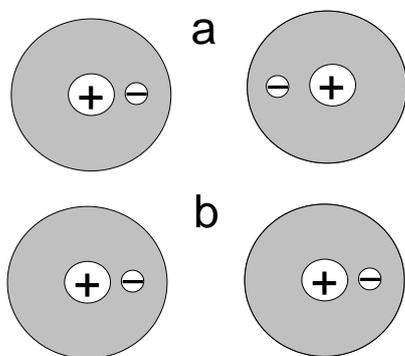
Такое взаимодействие между полярными и неполярными молекулами называется *индукционным, или поляризационным, взаимодействием*, иногда оно называется также *дебаевским* (в честь П. Дебая).



**Рис. 23.2.** Взаимодействие полярных молекул с неполярными. Случаи (a) и (b) показывают две крайние ситуации для электрона в неполярной молекуле.

Взаимодействие двух неполярных молекул показано схематически на рис. 23.3. Здесь наведенный дипольный момент в молекулах обусловлен наличием в соседних молекулах разделенных в пространстве отрицательного электрона и положительного ядра. Так как параллельная ориентация «мгновенных» диполей (рис. 23.3b) соответствует более низкому значению энергии электростатического взаимодействия по сравнению с ситуацией, противоположной ориентации на рис. 23.3a, то параллельная ориентация опять является более вероятной. Здесь также возникает притяжение.

Это взаимодействие между неполярными молекулами называется *дисперсионным взаимодействием Лондона*, или просто дисперсионным взаимодействием.



**Рис. 23.3.** Взаимодействие неполярных молекул. Случаи (a) и (b) показывают две крайние ситуации для электронов в этих молекулах.

Все эти три типа взаимодействия, приводящие к притяжению между молекулами, называются вместе *вандерваальсовыми взаимодействиями*. К этим взаимодействиям относят также и приводящее к отталкиванию взаимодействие молекул при их близком сближении — при непосредственном их контакте.

### 23.2. Зависимость притяжения от расстояния

Можно найти, как энергия притяжения между молекулами спадает с расстоянием. Электрическое поле, создаваемое диполем в точке, определяемой радиус-вектором  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  (см. рис. 23.4), является суммой полей от двух зарядов:  $+e$  и  $-e$ , которые расположены на расстоянии  $d$  и соединены с точкой наблюдения  $\mathbf{r}$  векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ . Ось  $z$  на рисунке направлена вдоль направления диполя (т. е. в направлении от отрицательного заряда к положительному).

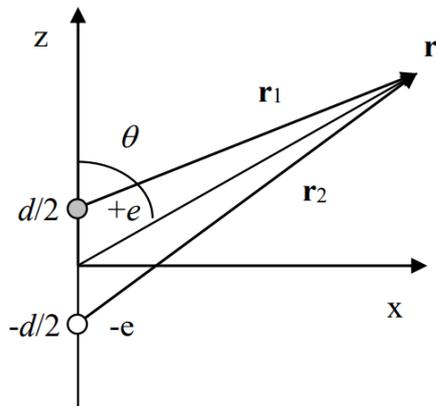


Рис. 23.4. К расчету электрического поля диполя в точке  $\mathbf{r}$

Потенциал электрического поля диполя  $\varphi(\mathbf{r})$  определяется выражением:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{e}{r_1} - \frac{e}{r_2}.$$

Векторы  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  в системе координат рис. 23.4 (вектор  $\mathbf{r}$  лежит в плоскости  $xz$ ) задаются формулами:

$$\mathbf{r}_1 = (r \sin\theta, 0, r \cos\theta - d/2),$$

$$\mathbf{r}_2 = (r \sin\theta, 0, r \cos\theta + d/2).$$

Рассчитаем потенциал на большом расстоянии,  $r \gg d$ . Сохранив только первый член разложения по параметру малости  $d/r$ , получим:

$$\varphi(\mathbf{r}) \approx \frac{q \cos\theta}{r^2} = \frac{qz}{r^3},$$

где  $q = ed$  есть дипольный момент. Для электрического поля диполя тогда имеем:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= -\text{grad}\varphi(\mathbf{r}) \approx \frac{q}{r^5} (3zx, 3zy, 3z^2 - r^2) \\ &= \frac{q}{r^3} (3 \sin\theta \cos\theta \cos\phi, 3 \sin\theta \cos\theta \sin\phi, 3 \cos^2\theta - 1), \end{aligned}$$

где введен также азимутальный угол  $\phi$  сферической системы координат.

Таким образом, электрическое поле диполя спадает обратно пропорционально кубу расстояния. (В отличие от одиночного заряда, для которого электрическое поле спадает обратно пропорционально квадрату расстояния.)

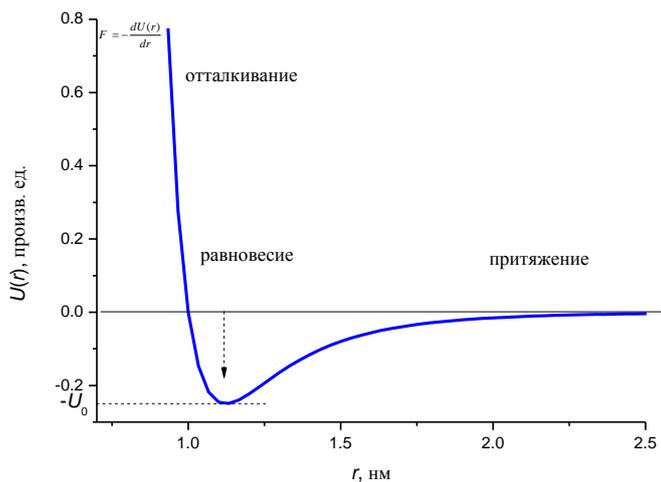
Рассмотрим два каких-нибудь диполя 1 и 2. Электрическое поле первого диполя  $\mathbf{E}_1$  взаимодействует со вторым диполем  $\mathbf{q}_2$  с энергией взаимодействия  $U_{12}$ ; согласно (4.8),  $U_{12} = \mathbf{q}_2 \mathbf{E}_1$ . В газе необходимо учитывать тепловое движение молекул и распределение Больцмана для доли молекул с той или иной ориентацией. Это распределение и в условиях теплового движения приводит к ненулевому среднему значению дипольного момента  $\langle \mathbf{q}_2 \rangle$ , которое для взаимодействия с полем диполя 1 пропорционально  $\mathbf{E}_1$  (см. (4.12)). Тогда после усреднения по всем взаимным ориентациям второго диполя получим, что  $U_{12} = \langle \mathbf{q}_2 \rangle \mathbf{E}_1$ , то есть  $U_{12}$  пропорционально  $(E_1)^2$  и, соответственно, пропорционально  $r^{-6}$ .

Такая оценка характера зависимости от расстояния справедлива для всех трех случаев межмолекулярного взаимодействия — диполь-дипольного, индукционного и дисперсионного.

В качестве модели межмолекулярного потенциала в теоретических расчетах часто используется потенциал Леннарда-Джонса (см. рис. 23.5), зависящий от расстояния между двумя частицами как

$$U(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6},$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — некоторые константы. Эти две константы находятся обычно эмпирически. Первый член справа здесь приводит к отталкиванию молекул (сила взаимодействия есть  $F = -dU(r)/dr$ ), второй член — к притяжению, причем его пропорциональность  $r^{-6}$  следует из рассмотренных здесь механизмов.



**Рис. 23.5.** Потенциал Леннарда-Джонса для взаимодействия двух молекул

Рис. 23.5 наглядно иллюстрирует также тот факт, что силы отталкивания имеют короткодействующий характер, в то время как силы притяжения — дальнодействующий.

Потенциал типа Леннарда-Джонса также в ряде случаев позволяет хорошо описывать и взаимодействие атомов в молекуле, — разумеется, со значительно большими константами  $\alpha$  и  $\beta$ .

### 23.3. Газ Ван-дер-Ваальса

Уравнение состояния реального газа должно учитывать отталкивание молекул при их сближении и притяжение на более далеких расстояниях. В модели газа, предложенной голландским ученым Ван-дер-Ваальсом, отталкивание учитывается введением величины собственного объема молекул. Обозначив этот объем в одном моле газа за  $b$ , в уравнении идеального газа для одного моля  $p = RT/V$  объем  $V$  заменяем разностью  $V - b$ :

$$p = \frac{RT}{V - b}.$$

Это уравнение показывает, что при  $V = b$  давление обращается в бесконечность. Это естественно, так как объем газа не может быть сделан меньшим, чем  $b$ .

Межмолекулярное притяжение для молекул в глубине сосуда при действии со стороны соседних молекул в среднем будет уравниваться. Для молекул же вблизи стенки сосуда возникает некоторая результирующая, действующая со стороны остальных молекул сила, которая направлена внутрь сосуда. Эта сила должна приводить к уменьшению измеряемого на опыте давления газа на стенки. Действующая на одну молекулу такая сила пропорциональна числу близлежащих молекул, т. е. плотности газа. С другой стороны, число молекул в пристеночном слое также пропорционально плотности. В результате получается, что общее уменьшение давления должно быть пропорционально квадрату плотности газа. Так как плотность обратно пропорциональна объему, уменьшение давления для одного моля можно представить как  $a/V^2$ , где  $a$  — некоторая постоянная. Таким образом, получим уравнение состояния для моля газа в виде:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (23.1)$$

или

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (23.2)$$

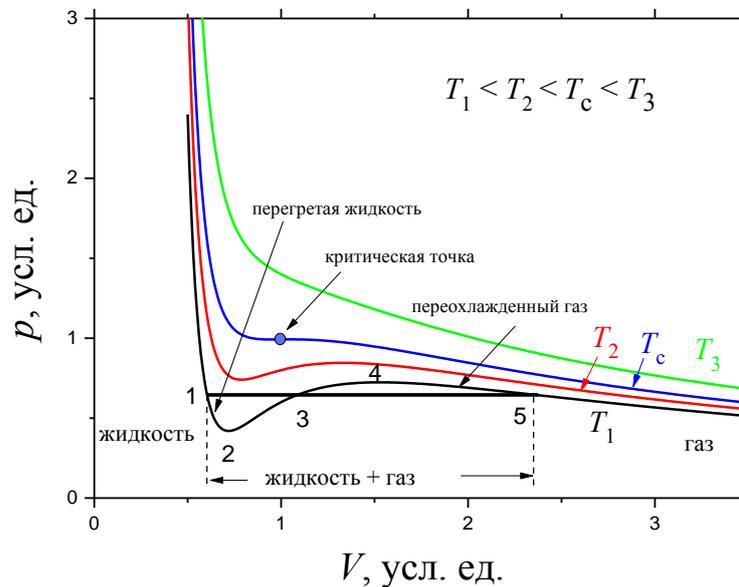
Это соотношение называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*. При большом разрежении (т. е. когда  $V \gg b, \sqrt{a}$ ) это уравнение редуцируется к уравнению состояния идеального газа.

Если у нас не один моль, а некое их число  $\nu$ , то тогда внутренний объем увеличится в  $\nu$  раз, соответственно в уравнении состояния (23.2) во столько же раз надо увеличить константу  $b$ . Плотность молекул увеличится в  $\nu^2$  раз, во столько же раз нужно увеличить и константу  $a$ . Тогда уравнение состояния вместо (23.2) переписывается как

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - b\nu) = \nu RT. \quad (23.3)$$

### 23.4. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

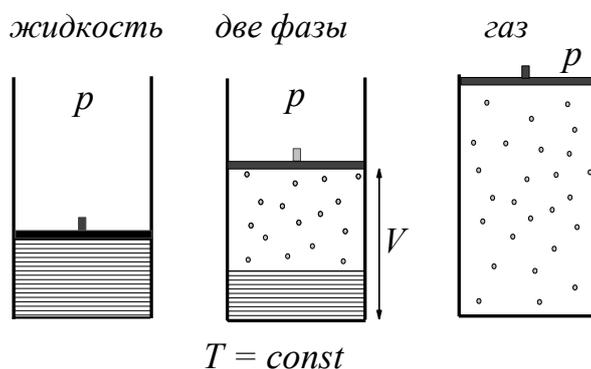
На рис. 23.6 показаны графики в координатах «объем — давление» ( $pV$ -диаграмма), соответствующие уравнению (23.1) при  $T = const$ . Эти зависимости называются *изотермами газа Ван-дер-Ваальса*.



**Рис. 23.6.** Изотермы газа Ван-дер-Ваальса на  $pV$ -диаграмме

Левая круто падающая ветвь изотермы Ван-дер-Ваальса отвечает жидкому состоянию (так как малое изменение объема при большом изменении давления говорит о малой сжимаемости вещества), правая пологая ветвь — газообразному состоянию. При низких температурах изотермы имеют максимум и минимум. Участок 1–2 изотермы соответствует перегретой жидкости, а 4–5 — переохлажденному газу. Это метастабильные состояния. Участок же 2–3–4, кривой на рис. 23.6, никакому физическому состоянию не соответствует. Действительно, при увеличении объема давление увеличиваться не может. Появление этого нефизического участка обусловлено приблизительным характером модели газа Ван-дер-Ваальса.

Переход из жидкого состояния в газообразное и наоборот происходит на самом деле по указанной на рисунке изотерме-изобаре 1–3–5 через последовательность двухфазных состояний «жидкость — газ»; при этом ближе к точке 1 больше жидкости, а ближе к точке 5 — газа. Схематически состояния «жидкость» — «жидкость — газ» — «газ» показаны на рис. 23.7.



**Рис. 23.7.** Состояния «жидкость» — «жидкость — газ» — «газ» на изотерме-изобаре

Положение по оси давлений изотермы-изобары 1–3–5 можно найти с помощью так называемого правила Максвелла, согласно которому равны площади фигур 1–2–3–1 и 3–4–5–3, образующиеся при пересечении этой изотермы-изобары с изотермой Ван-дер-Ваальса. Происхождение этого правила можно понять, если рассмотреть равновесный круговой изотермический процесс 1–2–3–4–5–3–1 и воспользоваться первым началом термодинамики:

$$T \oint dS = \oint dU + \oint p dV = 0 .$$

Равенство нулю здесь потому, что энтропия является функцией состояния. Далее, так как внутренняя энергия — тоже функция состояния, то тогда суммарная работа за цикл  $\oint p dV = 0$ . Ее можно разбить на два слагаемых: отрицательную работу  $A_{1-2-3-1}$  и положительную работу  $A_{3-4-5-3}$ , откуда и следует указанное правило.

Таким образом, модель газа Ван-дер-Ваальса описывает как жидкое, так и газообразное состояния вещества. Небольшая же его модификация в виде добавления горизонтального участка в переходной области с применением при этом правила Максвелла позволяет описывать также и переход из одного состояния в другое.

Отметим, что уравнение Ван-дер-Ваальса так же, как и уравнение идеального газа, является некоторой идеализацией. В частности, в нем предполагается, что константы  $a$  и  $b$  от температуры не зависят, в то время как выше мы видели, что взаимодействие дипольных молекул от температуры как раз зависит.

### 23.7. Сжижение газов

Сжиженные газы (азот, кислород, гелий, углеводороды) применяются во многих областях науки и техники. Для их получения могут быть использованы разные способы.

Можно применять квазистационарное адиабатическое расширение с совершением работы. Этот процесс был рассмотрен в п. 15.8. Согласно полученному соотношению (15.22)

$$TV^{\gamma-1} = const$$

при расширении температура газа падает. Практическая реализация этого процесса, однако, сталкивается с трудностями, обусловленными наличием движущихся частей (проблема с замерзанием смазки и др.).

Можно охлаждать газы с помощью нестационарного процесса Гей-Люссака (расширение газа в пустоту, см. п. 18.6). Этот процесс также происходит в адиабатических условиях, а также и с сохранением внутренней энергии  $U$ . Сразу, однако, понятно, что для идеального газа никакого охлаждения не произойдет — его внутренняя энергия от объема не зависит. Для реального же газа охлаждение, как мы сейчас увидим, действительно имеет место. Изменение термодинамических параметров газа в конце этого процесса можно определить, рассмотрев воображаемый равновесный процесс расширения, в

котором также  $U$  сохраняется. Нас интересует изменение температуры, поэтому введем понятие коэффициента охлаждения  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ . Так как

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

то при  $dU = 0$  имеем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{c_V} \left(p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right). \quad (23.10)$$

Здесь мы использовали формулу (21.5) для зависимости внутренней энергии от объема.

Легко убедиться, что для идеального газа правая часть (23.10), как и следовало ожидать, равна нулю. Для газа Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)\right)_V = \frac{R}{V-b},$$

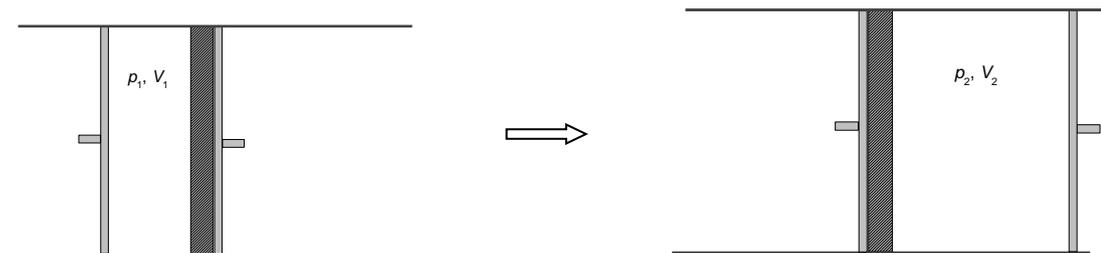
и тогда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{V^2 c_V} < 0.$$

Поэтому газ охлаждается.

### 23.8. Процесс Джоуля — Томсона

Рассмотрим метод охлаждения газов в процессе расширения реального газа при его медленном адиабатическом перетекании под действием постоянного перепада давлений сквозь так называемый дроссель — сужение в канале, по которому течет газ, или проницаемая перегородка в нем. Этот процесс называется *процессом Джоуля — Томсона*. Пример его реализации показан на рис. 23.8. Здесь в середине теплоизолированного цилиндра помещена пробка из проницаемого пористого материала (например, плотной ваты). Поршни слева и справа поддерживают постоянными давления  $p_1$  и  $p_2$ .



**Рис. 23.8.** Процесс Джоуля — Томсона: адиабатическое перетекание газа через пористую перегородку при постоянном перепаде давлений

Обозначим объем газа, перешедшего из левого отсека в правый за  $V_1$ ; эта порция газа теперь занимает справа объем  $V_2$  (см. рис. 23.8). Внутренняя энергия этого газа в начале процесса в левом отсеке пусть  $U_1$ , после перехода в правый отсек энергия есть  $U_2$ . Так как тепло извне в систему не поступает, изменение энергии  $U_2 - U_1$  определяется только работой над рассматриваемым количеством газа, которая есть  $p_1 V_1$ , за вычетом работы  $p_2 V_2$ , которую совершает сам газ:

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2,$$

откуда следует, что энтальпия в ходе данного процесса не изменилась:

$$H_1 = H_2.$$

Говорят, что процесс Джоуля — Томсона является изоэнтальпическим (в дополнение к тому, что он является адиабатическим).

Рассмотрим изменение температуры газа. Здесь коэффициентом охлаждения служит так называемый коэффициент Джоуля — Томпсона  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ , который соответствует изменению температуры в адиабатическом изоэнтальпическом процессе при малом изменении давления. Воспользовавшись равенством

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dP,$$

получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}.$$

Далее, так как из выражения для дифференциала энтальпии в естественных координатах  $dH = TdS + Vdp$  следует, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p$$

и

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V,$$

то с использованием также соотношения Максвелла  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{c_p}(T(\partial V / \partial T)_p - V). \quad (23.11)$$

Из формулы (23.11) следует, что в случае идеального газа эффект Джоуля — Томсона отсутствует, т. е.  $(\partial T / \partial p)_H = 0$ . Для газа Ван-дер-Ваальса расчет по этой формуле в пренебрежении величинами второго порядка малости по  $a$  и  $b$  (расчет довольно громоздкий, мы его здесь не приводим, читатель при желании может проделать его сам) показывает, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b\right).$$

Видно, что в процессе Джоуля — Томсона газ нагревается или охлаждается, в зависимости от параметров  $a$  и  $b$  и температуры. Изменение температуры при медленном перетекании газа в таком процессе называют *эффектом Джоуля — Томсона*.

Для большинства газов (азот, кислород и т. д.) процесс Джоуля — Томсона может использоваться для сжижения от комнатной температуры. Для сжижения водорода и гелия в этом процессе необходимо предварительное охлаждение (например, жидким азотом).

На рис. 23.9 показан процесс Джоуля — Томсона при протекании газа за счет перепада давления через дроссель в виде отверстия. Такой процесс называется также *дросселированием*. Часто давление на выходе является атмосферным. Кроме сжижения газов, он применяется также для местного охлаждения каких-либо материалов.

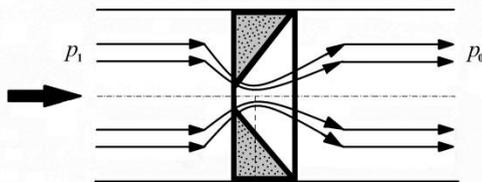


Рис. 23.9. Дросселирование

## Глава 24. Фазовые переходы

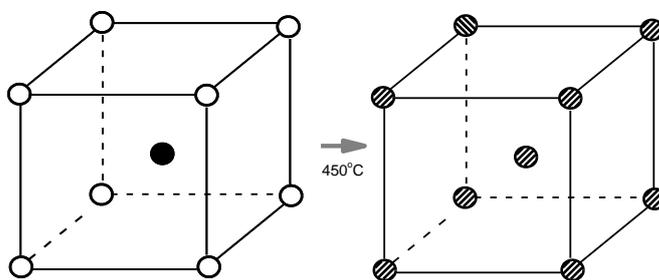
### 24.1. Фазовые переходы первого и второго родов

При уменьшении температуры и/или увеличении давления вещества испытывают скачкообразные изменения агрегатного состояния, переходя из газообразного состояния в жидкое, а из жидкого в твердое. При изменении температуры и давления в обратном направлении происходит обратный переход: из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное. Такие изменения агрегатного состояния называются *фазовыми переходами*.

*Фазой вещества* называется физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими свойствами от других ее частей и отделяющаяся от них четко выраженной границей. В твердом состоянии фаз у тела может быть несколько, так как возможны его различные кристаллические модификации. Поэтому в твердых телах могут происходить фазовые переходы без изменения агрегатного состояния.

Например, твердый углерод может существовать в виде графита, алмаза, аморфного углерода, сажи, фуллерена, углеродных нанотрубок. Все они имеют один и тот же химический состав — углерод, но отличаются друг от друга кристаллической структурой. Поэтому они являются разными фазами. Они могут переходить друг в друга. Например, при сильном ударном сжатии из графита получают алмазы. А при сильном нагревании алмаза он переходит в графит.

Фазовые переходы с поглощением и выделением теплоты (так называемая *скрытая теплота перехода*) и изменением объема называются *переходами первого рода*. Помимо этих превращений в природе встречаются переходы, при которых теплота не поглощается и не выделяется, не изменяется и объем. К ним относится изменение симметрии кристаллической решетки, происходящее без изменения ее плотности и энергии. В качестве примера можно указать на фазовый переход в твердом сплаве CuZn (одна из разновидностей латуни). Этот сплав имеет кубическую форму решетки с атомами одного типа в вершинах и атомами другого типа в центрах кубических ячеек (так называемая  $\beta'$ -фаза латуни) — см. рис. 24.1.



**Рис. 24.1.** Фазовый переход при 450 °С в твердом сплаве CuZn

Такая картина имеет место, однако, только при температуре, меньшей 450 °С. Выше этой температуры распределение атомов Cu и Zn в решетке становится хаотическим ( $\beta$ -

фаза). Резкий переход кристалла из упорядоченного в неупорядоченное состояние сопровождается изменением внутренней симметрии кристалла. Но с этой перестройкой не связано сколько-нибудь заметное изменение плотности сплава, также не происходит тепловыделения. Скачком меняются только производные от термодинамических параметров, такие как, например, теплоемкость вещества. Данный переход является примером так называемого *фазового перехода второго рода*.

Примером фазового перехода второго рода может служить также превращение железа, никеля и других металлов и магнитных сплавов из ферромагнитного состояния в парамагнитное. В ферромагнитном состоянии имеет место значительное взаимодействие магнитных моментов атомов; возникающее внутреннее магнитное поле оказывает на них ориентирующее воздействие, в результате чего ферромагнетики могут обладать намагниченностью и в отсутствие внешнего поля. При высоких температурах тепловое движение разрушает ориентацию магнитных моментов — образуется парамагнитное состояние. Фазовый переход происходит в ферромагнетиках при так называемой температуре Кюри. Фазовым переходом второго рода является также переход металлов и их сплавов в сверхпроводящее состояние при низких температурах в отсутствие магнитного поля.

## 24.2. Равновесие между паром и жидкостью

Газ, находящийся в равновесии с конденсированной фазой (жидкостью, твердым телом), называется *паром*. (В обиходе паром обычно называют также видимые глазом взвешенные в воздухе микроскопические капельки жидкости; мы же везде под паром будем подразумевать только невидимый газ.) Пар, находящийся в равновесии с испарившей его жидкостью, называется *насыщенным паром*. Процесс перехода молекул из жидкости в газовую фазу называется *испарением*, обратный процесс называется *конденсацией*. Так как при испарении молекулы уносят энергию, жидкость при этом охлаждается.

Введем величину  $\lambda_{исп}$  как работу выхода для молекул из жидкости при испарении ее в пар в расчете на один моль. Эта работа определяется возникающим при прохождении границы раздела «жидкость — пар» притяжением молекул жидкости, плотность которой существенно больше, чем пара. Величину  $\lambda_{исп}$  можно понимать поэтому как разницу потенциальных энергий для молекулы в жидкости и молекулы в газе. Таким образом, в системе мы имеем два энергетических уровня, для которых можно применять формулу распределения Гиббса (19.21). Тогда отношение концентрации молекул в паре  $n_{пар}$  к концентрации молекул в жидкости  $n_0$  есть

$$\frac{n_{нас. пар}(T)}{n_0} \approx \exp\left(-\frac{\lambda_{исп}}{RT}\right). \quad (24.1)$$

Можно использовать и другой подход, основанный на распределении Максвелла для газа молекул. Для этого будем считать, что молекулы жидкости вблизи ее поверхности образуют «газоподобный» слой. Тогда поток молекул жидкости к поверхности раздела определяется произведением плотности  $n_0$  молекул в этом слое и скорости  $v_x$  в направлении оси  $x$ , перпендикулярной оси раздела. Поверхность раздела преодолению

только молекулы, имеющие избыток кинетической энергии  $\varepsilon = mv_x^2/2 > \lambda_{исп}/N_A$ , позволяющий преодолеть поверхность. Поток таких молекул аналогично с (3.4) рассчитывается как

$$J_{жидк-пар} \approx n_0 \int_{v_x > \sqrt{2\lambda_{исп}/N_A m}} v_x dW(v_x) = n_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{\sqrt{2\lambda_{исп}/N_A m}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x =$$

$$n_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{\lambda_{исп}}{RT}\right) = n_0 \frac{\bar{v}}{4} \exp\left(-\frac{\lambda_{исп}}{RT}\right). \quad (24.2)$$

В равновесии этот поток уравнивается потоком молекул пара на поверхность жидкости (конденсация), который равен

$$J_{пар-жидк} = n_{нас.пар}(T) \frac{\bar{v}}{4}. \quad (24.3)$$

Из равенства этих двух потоков опять получаем для плотности пара уравнение вида (24.1).

Формула (24.3), в отличие от (24.2), является вполне точной и содержит легко измеряемые параметры. С ее помощью можно определять скорость испарения пара с поверхности жидкости также и в условиях, когда равновесие еще не наступило или когда оно в принципе невозможно, если производится откачка испаряющегося пара. Действительно, откачка не может изменить скорость испарения, которая не зависит от того, находится ли пар в равновесных условиях или нет. Входящая в (24.3) равновесная концентрация насыщенного пара измеряется в отдельном эксперименте в равновесных условиях при данной температуре.

Испарение — это спокойный, невидимый глазу процесс. При повышении температуры жидкости растет и давление насыщенного пара  $p_{нас.пар}(T)$  над ней. Когда оно сравнивается с внешним давлением воздуха  $p_0$ , т. е. когда  $p_{нас.пар}(T_{кип}) = p_0$ , в жидкости происходит интенсивное образование пузырьков. Это связано с испарением жидкости внутри спонтанно образовавшихся в ней микроскопических пустот. Последние формируются вокруг существующих в жидкости примесей. Этот процесс называется *кипением*. Заметим, что в очень чистой жидкости кипение может начинаться и при более высоких по сравнению с  $T_{кип}$  температурах, об этом подробнее пойдет речь ниже, в п. 24.5.

При атмосферном давлении вода закипает при 100 °С. Ниже, в табл. 24.1, приведены некоторые данные по зависимости температуры кипения воды от давления воздуха.

Таблица 24.1

### Зависимость температуры кипения воды от давления

Давление воздуха, кг/см <sup>2</sup>	Температура кипения, °С
0,006	0
0,1	45,4
0,4	75,4
0,8	93,0

1,0333	100
2	119,6
10	179,0

При этом удельная теплота парообразования тоже меняется, но гораздо слабее: от  $2\,500 \cdot 10^3$  Дж/кг при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  до  $2\,014 \cdot 10^3$  Дж/кг при  $179\text{ }^\circ\text{C}$ .

Концентрация водяного пара в атмосферном воздухе определяет влажность воздуха. Абсолютная влажность меряется в граммах на метр кубический. Обычно говорят про относительную влажность — это отношение концентрации пара (или его парциального давления) к концентрации (или давлению) насыщенного пара при этой температуре. Эта величина меряется в процентах.

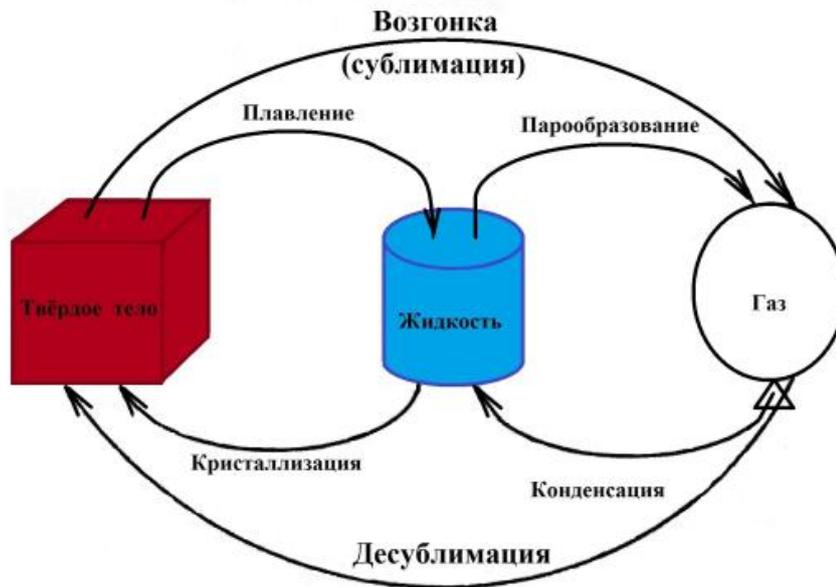
### 24.3. Возгонка (сублимация) и осаждение (десублимация)

*Возгонка* есть переход из твердого состояния непосредственно в газообразное, минуя жидкое состояние. Этот процесс называется еще *сублимацией*. Это явление имеет ряд важных практических применений. В лабораторной технике это способ очистки твердых веществ (разные вещества обладают разной способностью к возгонке). В пищевой промышленности возгонка применяется как способ мягкой сушки веществ, в котором оно сначала замораживается, а затем подвергается вакуумной откачке. Такой способ осушки называется еще *лиофилизацией*. Его преимущество перед обычной сушкой (при обычной или повышенной температуре) состоит в том, что здесь не происходит потери структурной целостности вещества. Для пищевых продуктов при лиофилизации сохраняются многие полезные компоненты, содержащиеся в них. При последующем увлажнении вещества восстанавливают свои первоначальные свойства.

Возгонке подвержены в том числе лед и снег. В природе в местностях с холодным климатом можно наблюдать следствия этого процесса: весной, например, снег исчезает не только из-за таяния, но и из-за его возгонки.

Обратным к сублимации является процесс *осаждения (десублимации)*: когда газ непосредственно превращается в твердое тело, минуя стадию формирования жидкости. В природе этот процесс также происходит: таким образом образуются снежинки в атмосфере, морозные узоры на стекле, иней и изморось на растениях.

Все перечисленные процессы фазовых переходов в системе «твердое тело — жидкость — газ» схематически показаны на рис. 24.6.



**Рис. 24.6.** Фазовые переходы в системе «твёрдое тело — жидкость — газ»

Осаждение паров на твердую основу (подложку) из своего или другого вещества может производиться искусственно, и эти процессы также имеют важные технологические применения. Процессы искусственного осаждения делятся на физические и химические. Физическое осаждение приводит к напылению нужного вещества на поверхности материала, свойства которого надо модифицировать. Химическое осаждение из газовой фазы — процесс, используемый для получения новых материалов, в том числе для создания тонких пленок в индустрии полупроводников. В этом процессе подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая на подложке в реакцию, производят на ее поверхности желательное соединение.

Среди процессов искусственного осаждения паров на подложку особое значение имеет так называемая *эпитаксия*. Эпитаксия представляет собой упорядоченное нарастание одного кристаллического материала на другом (от греч. *επι* — «на» и *ταξις* — «упорядоченность»), т. е. ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). Различают гетероэпитаксию, когда вещества подложки и нарастающего кристалла различны, и гомоэпитаксию, когда они одинаковы. Эпитаксия может происходить при осаждении паров вещества, параметры решетки которого несильно отличаются от таковых для подложки. Эпитаксия широко используется в микроэлектронике (производство транзисторов, интегральных схем, светодиодов и т. д.), в квантовой электронике, в вычислительной технике и т. п.

Химические методы газофазной эпитаксии основаны на осаждении из газовой фазы вещества, полученного в результате химических реакций. Примерами являются так называемый хлоридный процесс восстановления хлоридов кремния и германия водородом (например,  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$ ), термическое разложение силана ( $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$ ) и другие.

## 24.4. Метастабильные состояния

Для газа Ван-дер-Ваальса выше уже шла речь о метастабильных состояниях перегретой жидкости и переохлажденного пара (см. рис. 23.6 и его обсуждение). В обоих этих случаях вещество находится в неравновесном состоянии: в первом жидкость не переходит в газ, во втором газ не переходит в жидкость. В частности, высокочистая жидкость, как уже отмечалось, может не закипать при своей обычной температуре. Аналогично существуют метастабильное состояние переохлажденной жидкости, когда она не переходит в кристаллическое состояние. Для некоторых веществ состояние переохлажденной жидкости при их охлаждении переходом в кристаллическое состояние вообще не заканчивается, они могут существовать неопределенно долго в метастабильном аморфном состоянии. Самым известным примером такого рода является обыкновенное стекло.

Метастабильные состояния возникают потому, что образование новой фазы начинается на зародышах, роль которых обычно играют посторонние примеси. Процесс формирования новой фазы вокруг микроскопических зародышей называется *нуклеацией*. Для высокочистых веществ примеси отсутствуют. Однако здесь зародышами становятся флуктуации плотности самого вещества. Нуклеация на примесях называется гетерогенной, на флуктуациях самого вещества — гомогенной.

Очищенную от посторонних вкраплений воду можно охладить при атмосферном давлении до температуры  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это температура гомогенной нуклеации воды, ниже этой температуры вода всегда кристаллизуется.

Для процесса десублимации также может возникать метастабильное состояние переохлажденного пара. Однако перегрев твердого тела не реализуется, так как его поверхность представляет собой сплошной «зародыш» новой фазы.

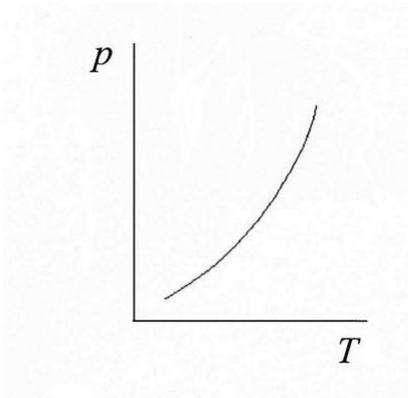
## Глава 25. Термодинамика фазовых переходов

### 25.1. $pT$ -диаграмма фазового равновесия

Условие (20.29) равенства химических потенциалов при фазовом равновесии

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (25.1)$$

связывает между собой температуру и давление в условиях установившегося равновесия при фазовом переходе. Это условие означает, что параметры  $T$  и  $p$  перестают быть независимыми: говорят, что у термодинамической системы в этих условиях остается только одна степень свободы. На  $pT$ -диаграмме (рис. 25.1) уравнение (25.1) определяет кривую, называемую кривой фазового равновесия. Выше или ниже этой кривой устойчивой является та фаза, у которой меньше термодинамический потенциал Гиббса (условие устойчивого равновесия — его минимум) и соответственно меньше химический потенциал. Если, например, одной из фаз является жидкость, а другая фаза — газ, то область на  $pT$ -диаграмме выше кривой равновесия отвечает жидкой фазе, а ниже — газообразной.



**Рис. 25.1.** Кривая фазового равновесия на  $pT$ -диаграмме

Как уже говорилось, фазовые переходы первого рода сопровождаются поглощением или выделением теплоты. Скрытая теплота изотермического перехода из фазы 1 в фазу 2 для одного моля вещества

$$\lambda = \int TdS = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) \quad (25.2)$$

является положительной, если при переходе теплота поглощается.

При фазовых переходах первого рода происходит также изменение молярного объема вещества: от  $\tilde{V}_1$  до  $\tilde{V}_2$ .

## 25.2. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Для практических применений условия (25.1) необходимо связать его с легко измеряемыми величинами. Это можно сделать следующим образом. Продифференцировав (25.1) по температуре, получим:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p.$$

С учетом соотношений (20.27) и (20.28) тогда отсюда имеем:

$$(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) \frac{dp}{dT} = (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1).$$

А с учетом также (25.2) получаем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{12}}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \quad (25.3)$$

Это уравнение называется *уравнением Клапейрона — Клаузиуса*. Оно описывает изменение равновесного давления при фазовом переходе с изменением температуры, причем посредством непосредственно измеряемых величин.

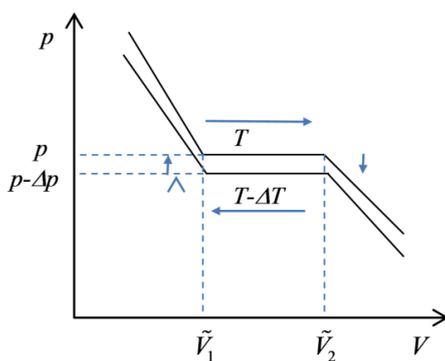
Так как фазовый переход изучается обычно в условиях постоянного давления,  $\lambda_{12}$  называется еще энтальпией перехода. Отметим, что при изменении порядка индексов 1 и 2 результат (25.3) не изменится, так как  $\lambda_{12} = -\lambda_{21}$ .

Переход вещества в газовую фазу из жидкости (испарение) или из твердого тела (сублимация) происходит при подводе теплоты ( $\lambda_{12} > 0$ ). При этом объем новой фазы резко возрастает:  $\tilde{V}_2 \gg \tilde{V}_1$ . Для этих фазовых переходов  $dp/dT > 0$ . Это находится в согласии с хорошо известными фактами (повышение температуры кипения в котлах высокого давления, понижение ее с высотой и т. д.).

Переход вещества в жидкость из твердого тела (плавление) также требует подвода теплоты ( $\lambda_{12} > 0$ ). При этом встречаются два случая. Обычно  $\tilde{V}_2 > \tilde{V}_1$  (жидкая фаза менее плотная), и тогда  $dp/dT > 0$ . Число веществ, для которых выполняется обратное неравенство  $\tilde{V}_2 < \tilde{V}_1$  (жидкая фаза более плотная), невелико. К ним относятся вода, чугун, висмут, ряд сплавов. У них  $dp/dT < 0$ , т. е. температура плавления падает с повышением давления.

### 25.3. Вывод уравнение Клапейрона — Клаузиуса методом циклов

Уравнение (25.3) можно вывести также и методом бесконечно малого цикла Карно (см. п. 21.3). Будем рассматривать один моль вещества в условиях равновесия между собой двух его фаз и устроим для него цикл Карно с дифференциально малым различием температур вблизи температуры фазового перехода (см. рис. 25.2). Вместо обозначений температур в цикле Карно  $T_1$  и  $T_2$  здесь введены соответственно  $T$  и  $T - \Delta T$ .



**Рис. 25.2.** Цикл Карно с бесконечно малой разницей температур вблизи температуры фазового перехода «жидкость — газ», с полным прохождением от одной фазы в другую

На рис. 25.2 сначала осуществляется прохождение отрезка верхней горизонтальной прямой, в его начале рабочее тело является, например, жидкостью, при его прохождении жидкость полностью превращается в газ. Затем температура адиабатически понижается на малую величину  $\Delta T$  и осуществляется прохождение в обратном направлении отрезка нижней горизонтальной прямой, газ в этой системе при этом полностью конденсируется обратно в жидкость. Далее, температура адиабатически повышается на  $\Delta T$ . Так как  $\Delta T$  мало, граничные величины объемов при обоих прохождении можно считать равными.

КПД этого цикла есть  $\eta = \frac{A}{Q_1}$ . С другой стороны,  $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T}{T}$ . Так как  $Q_1 = \lambda_{12}$  (теплота испарения), то отсюда работа

$$A = \lambda_{12} \frac{\Delta T}{T}.$$

Работу  $A$  можно найти также из чисто геометрических соображений: просто как площадь прямоугольника между двумя горизонтальными отрезками на рис. 25.2:

$$A = \Delta p(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1).$$

Сравнивая оба эти выражения для работы  $A$ , получаем уравнение Клапейрона — Клаузиуса (25.3):

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\lambda_{12}}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}.$$

#### 25.4. Термодинамика равновесия между паром и конденсированной фазой

Для равновесия в находящейся под внешним давлением  $p$  смеси газа (насыщенного пара) и конденсированной фазы (жидкость или твердое тело) можно считать, что молярный объем пара много больше, чем молярный объем конденсированной фазы, и последним можно поэтому пренебречь. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса (25.3) в этом случае для насыщенного пара примет вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{исп}}{T\tilde{V}_{пар}},$$

где  $\lambda_{исп}$  есть положительная теплота испарения. Если при этом пар является достаточно разреженным, так что его можно считать идеальным, то  $\tilde{V}_{пар} = RT / p$  и

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{исп}}{RT^2} p. \quad (25.4)$$

Если теплоту  $\lambda_{исп}$  приближенно считать независимой от температуры, то интегрирование этого уравнения приводит к формуле:

$$p_{нас.пар}(T) = A \exp\left(-\frac{\lambda_{исп}}{RT}\right), \quad (25.5)$$

где  $A$  — некоторая константа. Аналогичное выражение мы получали и ранее с помощью молекулярных представлений (см. п. 24.2).

Во избежание возможных недоразумений подчеркнем здесь еще раз, что уравнение (25.5) относится только к случаю двухфазной системы, т. е. когда одновременно сосуществуют и пар, и конденсированная фаза.

## Глава 26. Термодинамика химических реакций

### 26.1. Химический потенциал идеального газа

Для наших целей здесь понадобится химический потенциал идеального газа как функция давления при постоянной температуре  $T$ . Для однокомпонентной системы согласно (20.28)

$$\tilde{V} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T,$$

откуда следует, что при  $T = \text{const}$  имеем  $d\mu = \tilde{V}dp$ . Так как в идеальном газе  $\tilde{V} = RT/p$ , то тогда

$$d\mu = \frac{RT}{p} dp \quad (T = \text{const}).$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

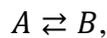
$$\mu = \mu_0 + RT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \mu_0 + RT \ln \frac{p}{p_0}, \quad (26.1)$$

где  $p_0$  — стандартное давление (обычно атмосферное),  $\mu_0 = \mu(T, p_0)$ .

Выражение (26.1) имеет много полезных термодинамических применений.

### 26.3. Химическое равновесие в идеальном газе: мономолекулярные реакции

Будем рассматривать обратимые химические реакции в идеальном газе, протекающие в условиях постоянных температуры и давления. При обратимом превращении друг в друга веществ  $A$  и  $B$ :



равновесие устанавливается при равенстве химических потенциалов (20.30):

$$\mu_A(p, T) = \mu_B(p, T).$$

Используя (26.1), получаем:

$$\mu_{A0} + RT \ln \frac{p_A}{p_0} = \mu_{B0} + RT \ln \frac{p_B}{p_0}.$$

Откуда имеем:

$$\ln \frac{p_B}{p_A} = - \frac{\mu_{B0} - \mu_{A0}}{RT}$$

или

$$\frac{p_B}{p_A} = \exp\left(-\frac{\mu_{B0} - \mu_{A0}}{RT}\right) = K_p, \quad (26.2)$$

где  $K_p$  называется константой равновесия.

Так как химический потенциал  $\mu = \tilde{G} = \tilde{H} - T\tilde{S}$ , где величины  $\tilde{G}$ ,  $\tilde{H}$  и  $\tilde{S}$  относятся к одному молю, то  $\mu_{B0} - \mu_{A0} = \Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{H} - T\Delta\tilde{S}$ , где  $\Delta\tilde{G}$ ,  $\Delta\tilde{H}$  и  $\Delta\tilde{S}$  — разности соответственно молярных потенциалов Гиббса, энтальпии и энтропии для веществ  $B$  и  $A$ . Для константы равновесия (26.2) имеем отсюда выражение для  $K_p$  в виде:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta\tilde{S}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H}}{RT}\right). \quad (26.3)$$

Таким образом, константа равновесия является произведением двух факторов, определяемых изменением соответственно энтропии и энтальпии в ходе реакции.

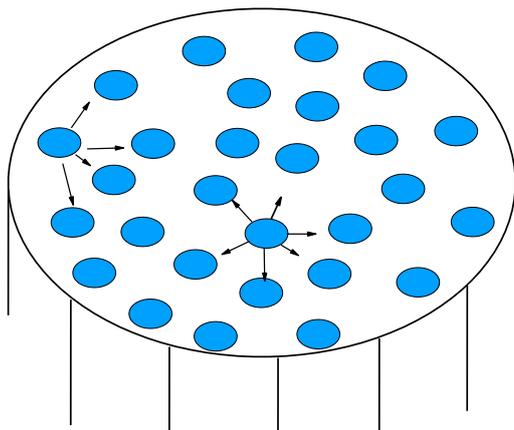
Формулу (26.3) можно интерпретировать также как результат больцмановского распределения между двумя уровнями энергии — один принадлежит состоянию  $A$ , другой — состоянию  $B$ . При этом  $\Delta\tilde{H}$  соответствует разнице энергий уровней, а множитель  $\exp\left(\frac{\Delta\tilde{S}}{R}\right)$  — отношению статсумм состояний.

## Часть V. Поверхности, растворы, взаимодействия в конденсированной фазе

### Глава 27. Поверхностные явления

#### 27.1. Поверхностное натяжение

Для молекул на поверхности жидкостей и твердых тел возникает особый тип явлений, называемых поверхностными. Рассмотрим некую жидкость в сосуде и молекулы, составляющие ее поверхность (см. рис. 27.1). Вдали от границ поверхности на молекулу со всех сторон действуют силы притяжения со стороны молекул-соседей, и они в среднем уравниваются. Для молекул же вблизи границы появляются отличные от нуля силы, направленные внутрь поверхности и перпендикулярные ее границе. Эти силы стремятся уменьшить площадь поверхности, их макроскопическое проявление называется *силами поверхностного натяжения*.

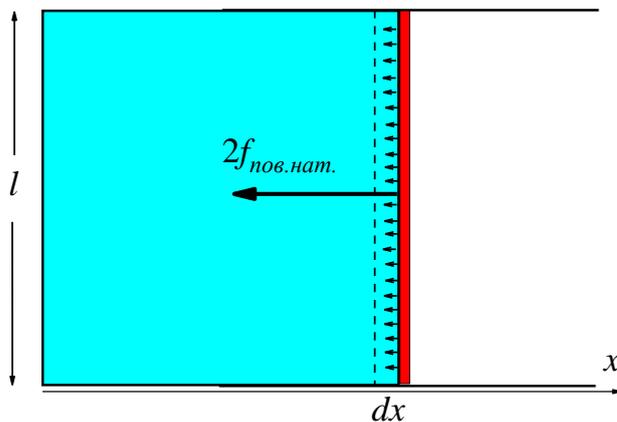


**Рис. 27.1.** Молекулы на поверхности жидкости

На рис. 27.2 показана пленка жидкости, натянутая на прямоугольную рамку с подвижной планкой длины  $l$ . Действующие на молекулы вблизи планки силы поверхностного натяжения (показаны маленькими стрелочками) направлены внутрь пленки и перпендикулярно планке. Так как эти молекулы межмолекулярными взаимодействиями связаны с молекулами (атомами) планки, эти силы действуют также и на планку, увлекая ее влево. Суммарную действующую на планку силу со стороны поверхности пленки обозначим  $f_{\text{пов.нат.}}$ . Эта сила должна быть пропорциональна длине  $l$ :

$$f_{\text{пов.нат.}} = \sigma l, \quad (27.1)$$

где введен коэффициент пропорциональности  $\sigma$ , который называется *коэффициентом поверхностного натяжения*.



**Рис. 27.2.** Прямоугольная рамка с подвижной планкой и натянутой пленкой жидкости

Так как у пленки две стороны, общая действующая на планку на рис. 27.2 сила есть  $2f_{\text{пов.нат.}}$ . Пусть подвижная планка переместится на малое расстояние  $dx$ . Тогда работа сил поверхностного натяжения есть

$$\delta A_{\text{пов.нат.}} = -2f_{\text{пов.нат.}} dx = -\sigma 2l dx = -\sigma d\Sigma, \quad (27.2)$$

где за  $\Sigma$  обозначена площадь пленки (обеих ее сторон), знак минус потому, что силы направлены против оси  $x$  (положительная работа получается при уменьшении поверхности). Отметим аналогию этой формулы с формулой (15.7) для работы газа при изменении его объема:  $\delta A = p dV$ .

Размерность  $\sigma$  в системе единиц СГС может быть представлена либо в эрг/см<sup>2</sup>, либо в дин/см, в системе СИ — в единицах Н/м. Величина  $\sigma$  характеризует силу натяжения на единицу длины раздела. То есть  $-\sigma$  можно понимать как «отрицательное двумерное давление». Оно отрицательное, так как, в отличие от давления газа в сосуде, стремится не увеличить размер системы (объем сосуда), а, наоборот, уменьшить его (площадь пленки).

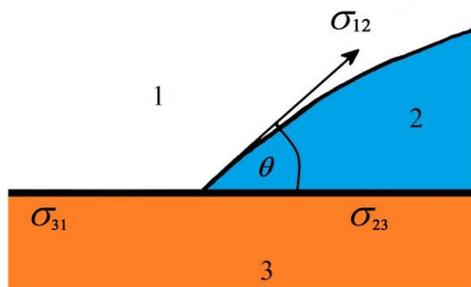
Из опыта известно, что  $\sigma$  зависит от жидкости и среды, с которой жидкость граничит, и является функцией температуры (с ростом температуры убывает). Для границы раздела «вода — воздух» при нормальных условиях  $\sigma = 73$  дин/см, для границы раздела «ртуть — воздух»  $\sigma = 480$  дин/см. Отметим, что поверхностным натяжением обладают и твердые тела.

Также отметим, что формула (27.2) в виде  $\delta A_{\text{пов.нат.}} = -\sigma d\Sigma$  остается справедливой и для поверхности произвольной формы (пример показан на рис. 27.1). Действительно, поверхность вблизи границы можно разбить на множество малых прямоугольных фрагментов с подвижной планкой как раз на границе. Для каждого из фрагментов формула (27.2) будет справедлива; их сложение доказывает тогда и справедливость сделанного утверждения.

В отличие от давления в объемах газа или жидкости, «двумерное давление» за счет поверхностного натяжения нельзя регулировать движением каким-нибудь аналогом поршня, оно является постоянной величиной. Однако при адсорбции веществ на поверхности жидкости ее поверхностное натяжение уменьшается, так как уменьшается взаимодействие между молекулами жидкости и, соответственно, «двумерное давление» в ней. Вещества, уменьшающие величину поверхностного натяжения, называют *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Простым примером пленки с адсорбированными молекулами ПАВ является обычная мыльная пленка. Уменьшение для нее величины  $\sigma$  приводит к тому, что такая пленка становится устойчивой — для пленок из чистой воды возникает механическая неустойчивость из-за большой величины  $\sigma$ . Несколько подробнее об адсорбции поверхности жидкостей молекулами ПАВ будет говориться ниже, в п. 30.3.

## 27.2. Краевой угол

На рис. 27.3 показаны соприкасающиеся газ (1), жидкость (2) и подложка (3) в виде твердого тела или другой жидкости, в которой жидкость (2) не растворяется. На малом масштабе расстояний в перпендикулярном плоскости рисунка направлении соприкосновение происходит вдоль прямой линии. Угол между поверхностью твердого тела и плоскостью, касательной к поверхности жидкости, называется *краевым углом* (на рис. 27.3 угол  $\theta$ ).



**Рис. 27.3.** Соприкосновение газа (1), жидкости (2) и подложки (3)

Рассмотрим силы, действующие на линию раздела трех сред. В направлении нормали к поверхности твердого тела равнодействующая сил поверхностного натяжения уравновешивается силой нормального сопротивления со стороны твердого тела, это

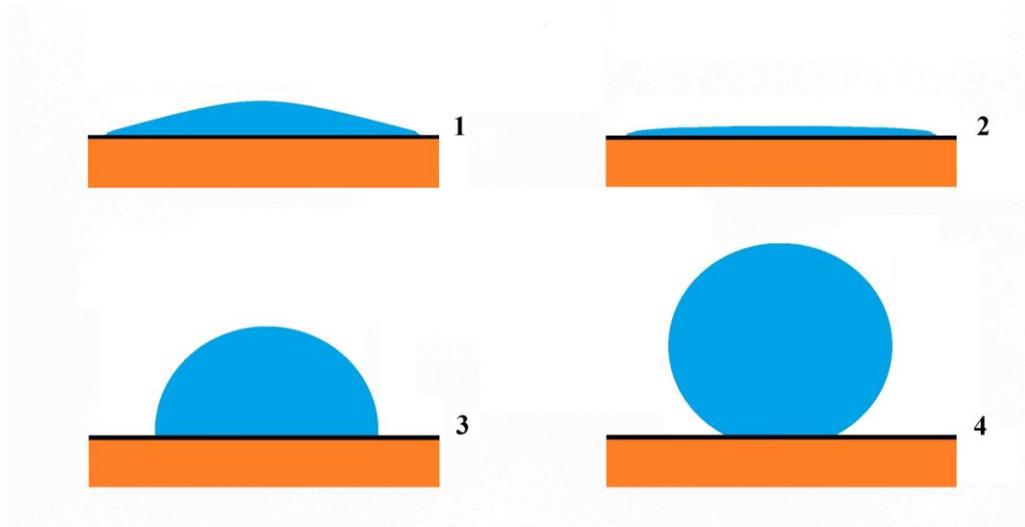
условие полезной информации не дает. Из условия равновесия сил вдоль поверхности и перпендикулярно линии с учетом (27.1) получаем:

$$\sigma_{31} = \sigma_{23} + \sigma_{12} \cos \theta.$$

(Так называемое *равенство Юнга*.) Отсюда получаем для косинуса краевого угла:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{31} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}. \quad (27.3)$$

В зависимости от соотношения между тремя коэффициентами поверхностного натяжения здесь возможны четыре различные ситуации, которые проиллюстрированы на рис. 27.4.



**Рис. 27.4.** Капля жидкости на поверхности подложки (твердое тело или другая жидкость)

1. В (27.3) числитель положительный и меньше знаменателя ( $\sigma_{12} > \sigma_{31} - \sigma_{23} > 0$ ). Тогда  $0 < \cos \theta < 1$ . В этом случае  $\theta < \pi/2$ , т. е. угол  $\theta$  острый. Говорят, что жидкость смачивает поверхность подложки.
2. Числитель больше знаменателя ( $\sigma_{31} - \sigma_{23} > \sigma_{12}$ ). Это условие не может быть удовлетворено, так как косинус не может быть больше единицы. В этом случае жидкость растекается по поверхности подложки (бензин на стекле, масляная пленка на поверхности воды), т. е. жидкость полностью смачивает поверхность подложки.
3. Числитель отрицательный и по модулю меньше знаменателя ( $0 > \sigma_{31} - \sigma_{23} > -\sigma_{12}$ ). Тогда  $-1 < \cos \theta < 0$ . При этом  $\theta > \pi/2$ , т. е. угол  $\theta$  тупой. В этом случае говорят, что жидкость не смачивает поверхность подложки.
4. Числитель отрицательный и по модулю больше знаменателя ( $\sigma_{31} - \sigma_{23} < -\sigma_{12}$ ). Это условие не может быть удовлетворено, так как косинус не может быть меньше, чем минус один. В этом случае капля жидкости на поверхности твердого тела стягивается в шарик (ртуть на стекле, вода на парафине), т. е. жидкость совершенно не смачивает подложку.

Свойство полной несмачиваемости водой имеет важное значение в ряде технологий. Обладающие такими свойствами поверхности называются водоотталкивающими, или гидрофобными. Современные нанотехнологии позволяют изготавливать совершенно несмачиваемые, так называемые супергидрофобные, покрытия.

Отметим, что с помощью эффекта несмачиваемости была сделана одна из первых оценок размеров молекул. Английский ученый Рэлей в 1890-х годах обратил внимание, что чайная ложка оливкового масла (примерно  $1 \text{ см}^3$ ) растекается непрерывной пленкой по поверхности воды в пруду по площади примерно  $1000 \text{ м}^2$ . Поделив объем на площадь, он получил толщину пленки  $10^{-7} \text{ см}$ , т. е. 1 нм или 10 ангстрем. Если считать, что пленка по поверхности растекается в виде монослоя, то эта величина представляет собой размер молекул масла. Данная оценка является вполне приемлемой с современной точки зрения. Интересно отметить, что Рэлей лишь объяснил эксперимент, сделанный за 100 лет до этого американским ученым Франклином (для измерения площади разлива Франклин просто обратил внимание на размер области успокоения волн в пруду в ветреный день).

### 27.3. Поверхностное давление

При наличии поверхностного натяжения давления в соприкасающихся средах оказываются различными. Например, для находящейся в воздухе жидкой капли из-за стремления ее поверхности уменьшиться возникают силы сжатия, которые приводят к увеличению ее внутреннего давления. Разность между давлениями внутри капли и давлением окружающего воздуха называется *поверхностным давлением*,  $p_{нов}$ .

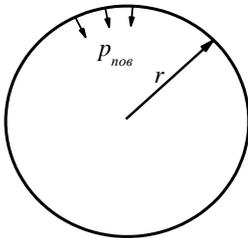


Рис. 27.5. Жидкая капля в воздухе

Рассмотрим жидкую сферическую каплю радиуса  $r$  (рис. 27.5). Работа  $\delta A$ , которую совершают силы поверхностного натяжения при изменении площади поверхности капли на  $d\Sigma$ , есть, согласно (27.2),  $-\sigma d\Sigma$ . С другой стороны, эту же работу можно представить как  $-p_{нов}\Sigma dr$  (минус опять-таки из-за того, что действуют силы сжатия, при увеличении  $r$  работа отрицательна). Так как  $\Sigma = 4\pi r^2$ , то получаем, что

$$p_{нов} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (27.4)$$

Для поверхностного давления в цилиндрической массе жидкости (рис. 27.6)  $\Sigma = 2\pi rl$  ( $r$  — радиус,  $l$  — длина цилиндра). Аналогично здесь получаем, что

$$p_{нов} = \frac{\sigma}{r}. \quad (27.5)$$

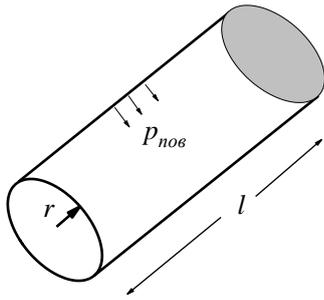


Рис. 27.6. Цилиндрическая масса жидкости

Формулы (27.4) и (27.5) относятся и к произвольному случаю двух соприкасающихся сред, когда можно говорить соответственно о сферическом или цилиндрическом радиусах  $r$  кривизны поверхности (примеры приводятся ниже). Избыточное давление имеется в той из сред, для которой поверхность раздела является выпуклой (см. рис. 27.7). Если же поверхность раздела является вогнутой (рис. 27.7), радиус  $r$  становится отрицательным, соответственно делается отрицательным и  $p_{нов}$ . И  $p_{нов}$  обращается в нуль при  $r \rightarrow \infty$ , то есть при плоской границе раздела давления в соприкасающихся средах должны быть одинаковыми.

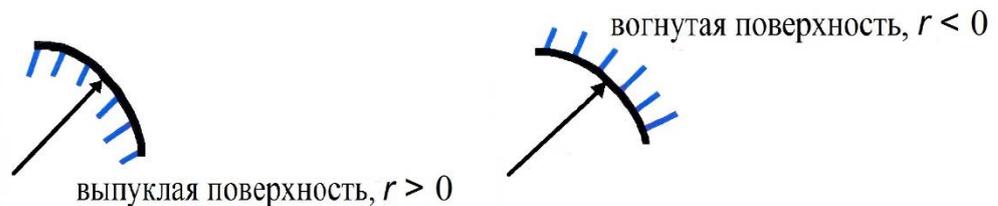
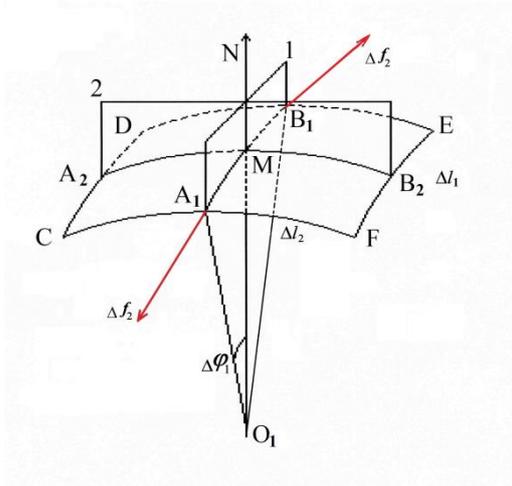


Рис. 27.7. Выпуклая и вогнутая поверхности

#### 27.4. Формула Лапласа

Теперь рассмотрим изменение внутреннего давления в жидкости за счет поверхностного натяжения для поверхности произвольной формы (т. е. не только сферической или цилиндрической) — см рис. 27.8. На поверхности раздела выделим произвольную точку  $M$ . Пусть  $MN$  — нормаль к поверхности. Любая проходящая через эту нормаль плоскость пересекает данную поверхность по некоторой дуге, которую можно охарактеризовать радиусом кривизны, т. е. приблизить в малой окрестности точки  $M$  эту дугу лежащей в данной плоскости правильной окружностью. Из курса дифференциальной геометрии известно, что для любой поверхности существуют содержащие нормаль две взаимно перпендикулярные плоскости, которые пересекаются с поверхностью по кривым с максимальным и минимальным радиусами — так называемыми главными радиусами кривизны  $r_1$  и  $r_2$ . Эти плоскости показаны на рис. 27.8, они обозначены цифрами 1 и 2. Лежащие в этих плоскостях малые дуги  $\cup A_1B_1$  и  $\cup A_2B_2$  проведены так, что они делятся точкой  $M$  пополам. Если через концы дуг провести на поверхности кривые, параллельные плоскостям, получится малый четырехугольник

$CDEF$ . Обозначим длины  $\cup CD = \cup FE = \Delta l_1$  и  $\cup CF = \cup DE = \Delta l_2$ . Площадь четырехугольника  $\Delta\Sigma$  тогда с точностью до малых второго порядка равна произведению  $\Delta l_1 \cdot \Delta l_2$ .



**Рис. 27.8.** Поверхность произвольной формы, с двумя содержащими нормаль  $MN$  взаимно перпендикулярными плоскостями 1 и 2. Показаны силы поверхностного натяжения, приложенные к краям  $CF$  и  $DE$ .

Обозначим  $O_1$  центр лежащей в плоскости 1 и содержащей  $\cup A_1B_1$  окружности радиуса  $r_1$ . Через  $\Delta\varphi_1$  обозначим угол между отрезками  $O_1M$  и  $O_1A_1$ , причем имеем, что  $\sin\Delta\varphi_1 \approx \Delta l_1/2r_1$ . Силы поверхностного натяжения направлены касательно к поверхности. Сила, приложенная к краю  $CF$ , в соответствии с формулой (27.1) равна  $\Delta f_2 = \sigma\Delta l_2$ . Ее проекция на направление  $MO_1$  есть

$$\sigma\Delta l_2 \sin \Delta\varphi_1 \approx \sigma\Delta l_2 \frac{\Delta l_1}{2r_1} = \sigma \frac{\Delta\Sigma}{2r_1}.$$

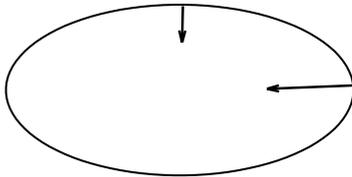
Такое же значение имеет проекция силы натяжения, действующей по краю  $DE$ . Поэтому этот результат удвоится. Аналогичным образом проводится рассмотрение и для сил, приложенных к краям  $CD$  и  $FE$ . В результате полная сила равна  $\sigma\Delta\Sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ , эту силу для получения поверхностного давления  $p_{нов}$  надо разделить на  $\Delta\Sigma$ . В итоге получаем:

$$p_{нов} = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right). \quad (27.6)$$

Эта формула называется *формулой Лапласа*. В случае сферической поверхности  $r_1 = r_2 = r$  эта формула сводится к (27.4), для цилиндрической поверхности  $r_1 = r$ ,  $r_2 = \infty$  эта формула принимает вид (27.5). Если поверхность раздела плоская, тогда  $r_1 = r_2 = \infty$  и  $p_{нов} = 0$ .

Внутреннее давление в жидкости за счет поверхностного натяжения приводит к тому, что капли стремятся приобрести сферическую форму. Действительно, пусть капля имеет форму эллипсоида вращения (рис. 27.9). Тогда в области малого радиуса закругления давление будет больше, чем в случае большого, соответственно больше и нормальная сила, действующая на данный участок поверхности, и совокупное действие сил будет стремиться выправить форму до сферы.

Силы внутри капли в форме эллипсоида



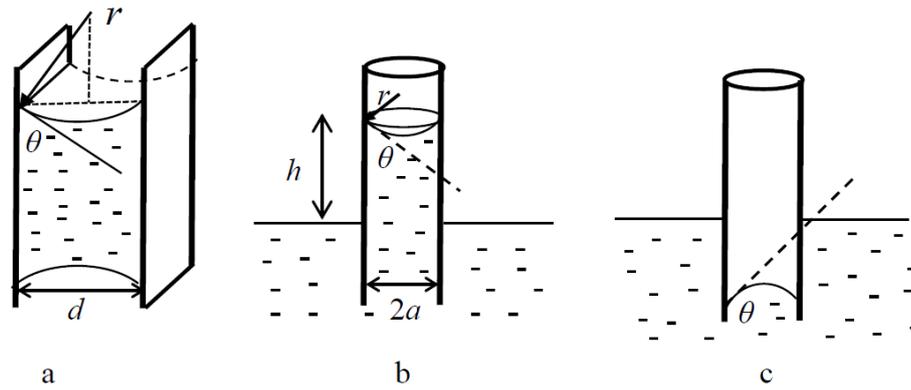
**Рис. 27.9.** Эллиптическая капля: стремление к сферической форме

Заметим, что сферичность капли следует также из решения математической задачи минимизации площади поверхности при заданном объеме.

## 27.5. Капиллярные силы

Пусть есть две плоские параллельные пластинки с тонким слоем жидкости между ними (см. рис. 27.10а). Пусть краевой угол острый (пластинки смачиваются жидкостью), тогда мениск жидкости вогнут и давление внутри жидкости меньше давления окружающего воздуха. Действующее на пластинки атмосферное давление при этом будет стремиться сблизить пластинки. При малом расстоянии между пластинками мениск жидкости имеет цилиндрическую поверхность. Ее радиус  $r$  отрицателен, из геометрии рис. 27.10а и из равенства углов с взаимно перпендикулярными сторонами следует, что  $r$  связан с расстоянием  $d$  между пластинками соотношением  $d/2 = |r|\cos\theta$ . Поэтому для  $p_{нов}$  имеем:

$$p_{нов} = -\frac{\sigma}{|r|} = -\frac{2\sigma \cos\theta}{d}.$$



**Рис. 27.10.** Две плоские параллельные пластинки с тонким слоем жидкости между ними (а), погруженный в жидкость капилляр с соответственно смачивающимися (б) и несмачивающимися стенками (с)

Из-за такого понижения давления между пластинками возникает их взаимное притяжение с силой

$$F = \frac{2\sigma S \cos \theta}{d},$$

где  $S$  — площадь соприкосновения пластинок с жидкостью. Эта сила при малых расстояниях  $d$  может достигать очень больших значений.

Теперь рассмотрим случай погруженной в жидкость тонкой трубочки (капилляра) — см. рис. 27.10б и 27.10с. Пусть стенки капилляра смачиваются жидкостью, мениск вогнут (острый краевой угол, случай б). Тогда давление жидкости в трубочке ниже давления соприкасающегося с ней воздуха,  $p_{нов} < 0$  и под действием атмосферного давления уровень жидкости в трубочке поднимется настолько, чтобы имел место равновесие, т. е. чтобы было  $-p_{нов} = \rho_{ж} g h$  ( $\rho_{ж}$  — плотность жидкости). В приближении сферической формы мениска, с радиусом сферы  $r$ , который связан с радиусом трубочки  $a$  соотношением  $a = |r| \cos \theta$ , имеем:

$$p_{нов} = -\frac{2\sigma}{|r|} = -\frac{2\sigma \cos \theta}{a}.$$

Отсюда высота подъема жидкости в капилляре есть

$$h = \frac{2\sigma}{g\rho|r|} = \frac{2\sigma \cos \theta}{g\rho_{ж} a}. \quad (27.7)$$

Входящая в эту формулу величина  $\frac{2\sigma}{g\rho_{ж}}$  имеет размерность квадрата длины, корень из нее  $a_0 = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho_{ж} g}}$  называется *капиллярной постоянной*. При  $a < a_0$  высота подъема

жидкости  $h$  становится больше  $a$  (в условиях полной смачиваемости, когда  $\cos \theta = 1$ ). Для воды капиллярная постоянная равна 0,39 см.

Если стенки капилляра жидкостью не смачиваются, мениск становится выпуклым, и в (27.7) знак становится отрицательным из-за отрицательного значения косинуса. Тогда давление в жидкости будет выше, чем в воздухе, и в капилляре уровень жидкости опустится. Этот случай представлен на рис. 27.10с.

### 27.6. Давление пара над искривленной поверхностью

Пусть для жидкости в капилляре радиуса  $a$  (см. рис. 27.10b, c) происходит капиллярное поднятие (или опускание) ее уровня из-за внутреннего давления на высоту  $h$ . Пусть при этом имеется равновесие жидкости с ее насыщенным паром. На высоте  $h$  давление насыщенного пара уменьшается по формуле  $\Delta p_{\text{пар}} = -\rho_{\text{пар}}gh$ , где  $\rho_{\text{пар}}$  — массовая плотность пара. Так как согласно (27.7)  $h = 2\sigma/g\rho_{\text{ж}}a$  (для простоты считаем краевой угол  $\theta$  малым), то получаем:

$$\Delta p_{\text{пар}} = -\frac{2\sigma}{a} \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{ж}}} < 0. \quad (27.8)$$

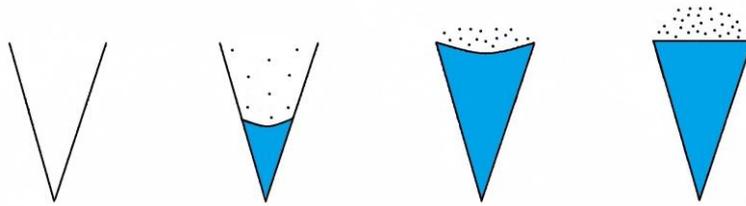
То есть давление пара понижается.

Такая же формула будет иметь место и для выпуклого мениска, только знак изменится из-за изменения знака поверхностного давления. Тогда будет иметь место не понижение, а повышение давления.

Отметим, что ускорение свободного падения  $g$  в формулу (27.8) не входит. Это означает, что, хотя сила тяжести и привлекалась для ее вывода, изменение давления пара с этой силой не связано. Оно связано только с кривизной поверхности и определяется только межмолекулярными взаимодействиями в жидкости. Действительно, из-за понижения внутреннего давления в жидкости вследствие действия сил поверхностного натяжения происходит некоторое ослабление этих взаимодействий и молекулам легче перейти из жидкости в пар. Тогда для достижения равновесия требуется меньшая концентрация пара вблизи поверхности, т. е. насыщение пара происходит при меньшем его давлении.

### 27.7. Капиллярная конденсация

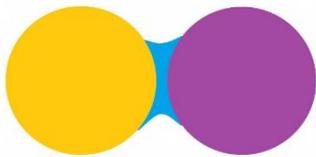
Если жидкость смачивает пористое тело, то в его порах образуются вогнутые мениски жидкости (эти поры являются как бы тонкими капиллярами). Так как давление насыщенного пара здесь понижается, то пар, который в обычных условиях не является насыщенным, может теперь оказаться пересыщенным. Начнется осаждение пара на стенки пор, это явление называется *капиллярной конденсацией*. Схематически этот процесс показан на рис. 27.11.



**Рис. 27.11.** Капиллярная конденсация воды в порах твердого тела. Слева направо увеличивается давление пара воды в воздухе — от нулевого до насыщенного.

В природе капиллярная конденсация обеспечивает, например, удержание влаги в почве: почва является мелкопористой структурой. Капиллярная конденсация является причиной прилипания частиц пыли к твердым поверхностям. Действительно, между частицей и поверхностью возникает узкое пространство, которое будет инициировать конденсацию в нем пара. При этом появившиеся мощные капиллярные силы (аналогично тому, что показано на рис. 27.10а) «придавят» частицу к поверхности. Этот эффект называется *капиллярной адгезией*.

Также капиллярная конденсация играет большую роль в слипании мелкодисперсных частиц (см. рис. 27.12), что важно для различных технологических процессов.



**Рис. 27.12.** Слипание двух мелких частиц из-за капиллярной конденсации

Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности приводит также к еще одному часто наблюдаемому эффекту для жидких капель, сконденсировавшихся на твердой поверхности, например, для капель на внешней стороне оконного стекла в дождливую погоду, на внутренней стороне крышки кастрюли с кипящей водой и т. д. В этих случаях рядом находится большее число капель разных размеров. Так как поверхность капелек является выпуклой, то над каплями давление насыщенного пара повышается. Для малых капелек давление повышается сильнее, здесь пар может оказаться ненасыщенным и эти капли будут испаряться. Над большими же каплями тогда пар окажется пересыщенным, и эти капли начнут вбирать в себя пар и увеличиваться в размерах. В итоге малые капли будут исчезать, а большие за их счет укрупняться.

## Глава 28. Растворы

### 28.1. Растворы, идеальные растворы

Растворами называют однородные смеси двух или нескольких веществ, в которых смешивание осуществляется на молекулярном уровне. В этом отношении растворы отличаются от механических смесей, в которых перемешаны не молекулы, а макроскопические частицы вещества. На молекулярном уровне растворение в жидкости происходит путем последовательного перехода одиночных молекул растворяемого вещества в раствор. Процесс растворения сопровождается диффузией растворенного вещества в окружающую жидкость.

Если одного вещества в растворе больше, чем других, то оно называется растворителем, а прочие вещества — растворенными веществами. Растворы называются слабыми или разбавленными, когда доля молекул растворенных веществ мала. Концентрации растворенных веществ в растворе могут определяться в разных единицах. В газе концентрации определялись как число молекул в единице объема. Для растворов также иногда используется такое определение; для  $i$ -го компонента в растворе тогда концентрация есть величина, равная

$$n_i = \frac{N_i}{V}.$$

Чаще, однако, концентрации в растворах измеряются в мольных долях:

$$x_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i}, \quad (28.1)$$

где  $v_i$  — число молей  $i$ -го компонента в растворе. Другое определение концентрации, выраженное в процентах отношение массы растворенного вещества  $m_i$  к общей массе раствора:

$$\chi_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \times 100\%. \quad (28.2)$$

Также концентрации могут определяться как число молей  $i$ -го компонента в 1 литре раствора  $V$  (молярная концентрация):

$$c_i = \frac{v_i}{V}. \quad (28.3)$$

Индексом 1 принято обозначать величины, относящиеся к растворителю, а индексами 2, 3 и т. д. — величины, относящиеся к растворенным веществам.

Растворы не являются просто физическими смесями молекул. По некоторым признакам растворы приближаются к химическим соединениям. Так, при смешении спирта с водой наблюдается уменьшение объема. Также растворение обычно сопровождается выделением или поглощением теплоты. От химических соединений

растворы отличаются, однако, тем, что относительные количества веществ в растворах могут меняться в более или менее широких пределах, в химические же соединения вещества входят в строго определенных (называемых стехиометрическими) пропорциях.

Теоретически растворы удобно рассматривать в рамках модельных представлений об *идеальных растворах*, в которых взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, между молекулами растворенного вещества и между молекулами растворителя считаются одинаковыми. Образование идеального раствора не сопровождается химическим взаимодействием, изменением объема и тепловым эффектом. Для идеального раствора жидкостей друг в друге его объем равен сумме объемов его компонентов:

$$V = \sum_i V_i, \quad (28.4)$$

а его внутренняя энергия есть простая сумма энергий отдельных компонентов:

$$U = \sum_i U_i. \quad (28.5)$$

Некоторые реальные растворы действительно обладают такими свойствами, например метиловый спирт в этиловом спирте, бензол в толуоле. По некоторым признакам идеальными растворами могут считаться и любые слабые растворы. В большинстве реальных случаев условия (28.4–5) выполняются только приближенно. Однако модель идеального раствора служит хорошей основой для количественного и качественного рассмотрения многих свойств обычных растворов.

## 28.2. Давление паров над раствором, закон Рауля

Раствор, помещенный в замкнутый сосуд, будет находиться в равновесии с парами всех его компонентов. Пар в условиях равновесия, как мы знаем, называется насыщенным. Компоненты раствора могут быть и газами, и жидкостями, и нелетучими твердыми телами (нелетучесть означает, что наличием пара данного вещества можно пренебречь). Исходя из определения идеального раствора, можно ожидать, что испаряться с поверхности жидкости все компоненты раствора будут одинаково. Если в растворе находятся несколько растворенных компонентов с мольной долей  $x_i$  каждого, для давления  $p_i$  насыщенного пара  $i$ -го компонента (парциальное давление пара) тогда должно быть справедливо соотношение:

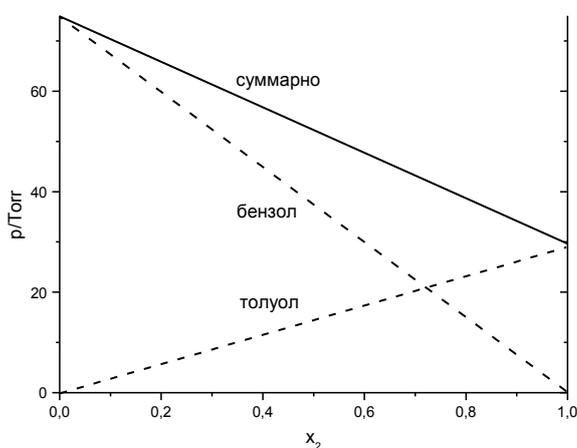
$$p_i = x_i p_i^0, \quad (28.6)$$

где  $p_i^0$  — давление пара над чистым  $i$ -м компонентом. (Для случая нелетучего вещества  $p_i = p_i^0 = 0$ .) Соотношение (28.6) называется *законом Рауля*. Для суммарного давления насыщенных паров для идеального раствора тогда имеет место равенство:

$$p = \sum_i x_i p_i^0.$$

Соотношение (28.6) хорошо подтверждается на эксперименте для случая близких по строению молекул, таких, например, как бензол и толуол (см. рис. 28.1). Для других растворов это соотношение является лишь некоторым приближением.

Заметим, что данное выше условие идеальности раствора является довольно неопределенным. Действительно, неясно как рассматривать взаимодействия между молекулами, обладающими разной геометрической формой и разным распределением зарядов в каждой из молекул. Можно заменить это условие более конкретным и основанным на опыте: будем называть раствор идеальным, если испарение компонентов и их обратное поглощение поверхностью раствора происходят одинаково и независимо друг от друга. Математическим выражением этого утверждения и является закон Рауля (28.6), который, таким образом, сам по себе может служить определением идеальности раствора.

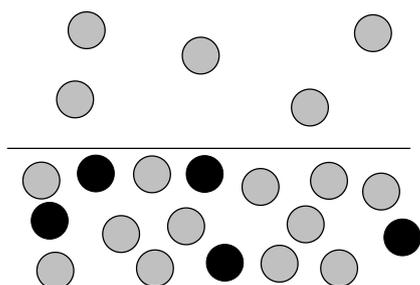


**Рис. 28.1.** Давление насыщенного пара над поверхностью смеси «бензол — толуол» при нормальных условиях

Давление паров растворителя над раствором согласно соотношению (28.6) уменьшается по сравнению со случаем чистого растворителя. В частности, если раствор состоит из двух компонентов, тогда из (28.6) следует, что понижение давления насыщенного пара пропорционально концентрации растворенного вещества  $x_2$ :

$$p_1^0 - p_1 = x_2 p_1^0. \quad (28.7)$$

Этому соотношению можно дать наглядную графическую иллюстрацию. На рис. 28.2 для случая нелетучего растворенного вещества показано, что растворенные молекулы занимают часть поверхности раствора и препятствуют таким образом испарению молекул растворителя.

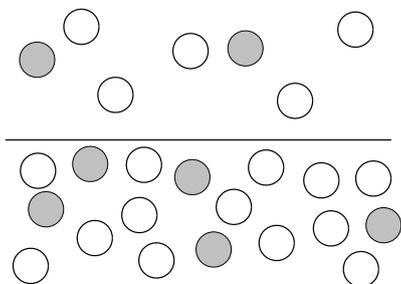


**Рис. 28.2.** Испарение молекул растворителя из раствора с нелетучим растворенным веществом

Примечательно, что понижение давления в (28.7) не зависит от конкретного типа растворенного вещества. Такая особенность является одним из проявлений так называемых *коллигативных свойств* растворов. О других таких примерах будет сказано ниже.

### 28.3. Растворы газов в жидкостях, закон Генри

Для раствора газа в жидкости в равновесии имеет место баланс между молекулами газа, переходящими в раствор, и молекулами, возвращающимися обратно в газовую фазу (рис. 28.3). Число молекул, переходящих в раствор, пропорционально числу ударов молекул о поверхность, т. е. давлению газа. Для слабых растворов верно также и то, что число возвращающихся в газовую фазу молекул пропорционально концентрации растворенного газа. (Для концентрированных растворов это утверждение может быть неверным из-за взаимодействия между молекулами самого газа в растворителе.)



**Рис. 28.3.** Раствор газа в жидкости, молекулы газа показаны серым цветом.

Если над поверхностью жидкости находится смесь разных газов, то все сказанное верно для каждого газа по отдельности, если иметь в виду парциальное давление каждого газа. Это утверждение составляет содержание так называемого *закона Генри*: «при неизменной температуре растворимость газа пропорциональна его парциальному давлению над раствором»:

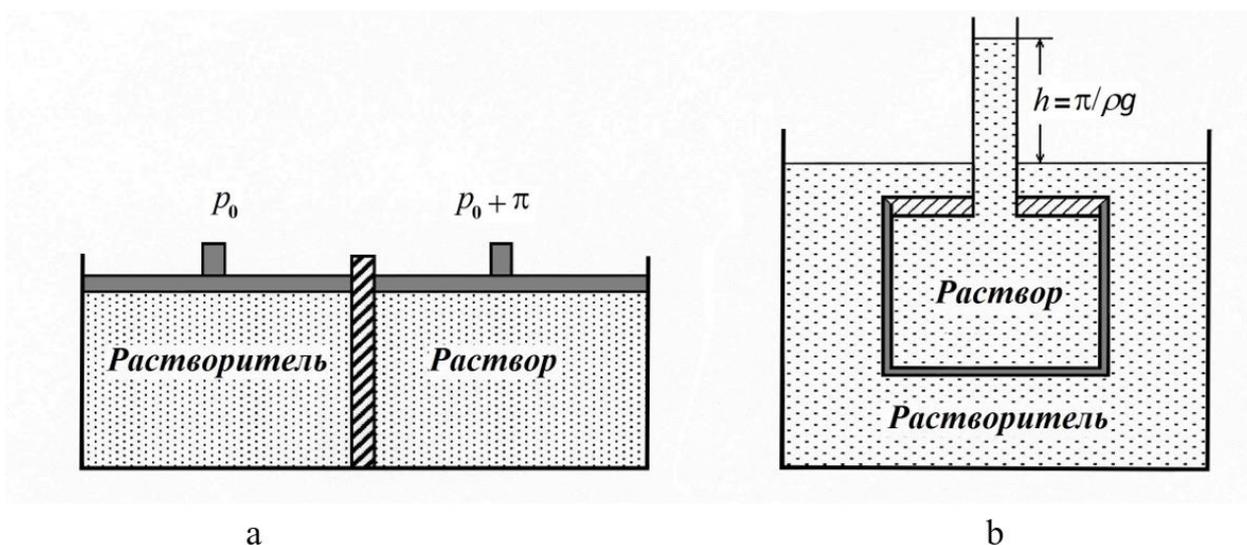
$$c_i = k_i p_i,$$

где  $p_i$  — парциальное давление газа над раствором,  $k_i$  — константа пропорциональности, которая называется *константой Генри*. Константа Генри зависит от природы газа и растворителя, а также от температуры.

### 28.4. Осмос и осмотическое давление, формула Вант-Гоффа

Существуют полупроницаемые пористые перегородки, которые при помещении в раствор оказываются проницаемы для молекул одного вещества и непроницаемы для другого. В живой природе полупроницаемыми являются мембраны и оболочки клеток. Полупроницаемые перегородки также могут быть изготовлены искусственно из полимерных и других материалов, они используются в ряде отраслей промышленности. Наличие полупроницаемых перегородок приводит к явлению в растворах, называемому *осмосом* (от греч. ὄσμος — «толчок, давление»).

Для наблюдения осмоса в лабораторных условиях возможны два типа опытов, которые показаны на рис. 28.4. В каждом случае чистый растворитель и раствор разделены на два объема с полупроницаемой перегородкой. На рис. 28.4а оба объема находятся под действием подвижного поршня, создающего давление. Оказывается, что для поддержания равновесия в системе давление на раствор должно быть на некоторую величину  $\pi$  больше давления на чистый растворитель. Для опыта, показанного на рис. 28.4б, внешнее давление одинаково (например, атмосферное), но при этом происходит повышение уровня раствора на величину  $h = \pi/\rho g$ , где  $\rho$  — плотность раствора,  $\pi$  — величина с размерностью давления; причем эта величина такая же, что и давление в опыте слева. Величина (давление)  $\pi$  называется *осмотическим давлением*.



**Рис. 28.4.** Два опыта по наблюдению осмотического давления. Разделяющая раствор и растворитель перегородка проницаема для молекул растворителя и непроницаема для молекул растворенного вещества.

В конце XIX века голландский ученый Вант-Гофф установил, что между мольной концентрацией растворенного вещества и осмотическим давлением существует связь, аналогичная уравнению состояния идеального газа:

$$\pi = \nu_2 \frac{RT}{V}, \quad (28.8)$$

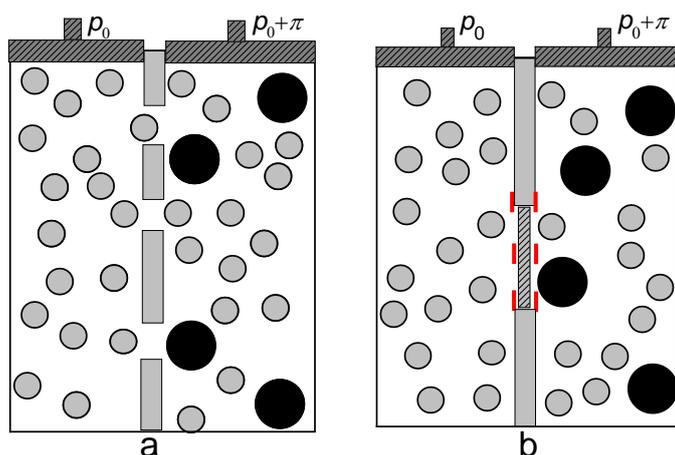
где  $\nu_2$  — количество молей растворенного вещества. Эта формула хорошо подтверждается на опыте, она носит название *закона Вант-Гоффа*.

Хотя явление осмоса известно уже очень давно, — оно было открыто еще в XVIII веке — молекулярная его природа остается дискуссионной. Во многих учебниках явление осмоса объясняется тем, что в растворе из-за наличия растворенного вещества концентрация растворителя становится меньше, и поэтому возникает диффузия молекул растворителя в направлении пониженной его концентрации. Это объяснение опровергается, однако, в простом опыте, когда по обе стороны от полупроницаемой перегородки находятся растворы разных веществ, например растворы в воде глюкозы и

поваренной соли NaCl. Концентрации воды в этих растворах известны, однако осмотическое давление оказывается больше там, где концентрация воды была изначально не меньше, а больше.

Закон Вант-Гоффа (28.8) можно получить из термодинамического рассмотрения (см. об этом ниже, п. 29.2). Однако термодинамический подход оставляет в стороне молекулярную природу явления.

Возможный молекулярный механизм представлен схематически на рис. 28.5а. Здесь, как и на рис. 28.4а, растворитель и раствор отделены друг от друга полупроницаемой перегородкой, через которую могут проходить молекулы растворителя (изображены серыми кружками), но не могут проходить молекулы растворенного вещества (более крупные черные кружки). Молекулы растворенного вещества в правой части сосуда при столкновении с перегородкой занимают часть поверхности пор, препятствуя таким образом прохождению справа налево молекулам растворителя. При прохождении же слева направо для молекул растворителя такое препятствие вполне преодолимо. Возникает как бы односторонний клапан для молекул растворителя. Потоки молекул в жидкости определяются разностями давлений, для компенсации получающейся разницы потоков в двух направлениях и должно возникать справа дополнительное давление.



**Рис. 28.5.** Пояснение к возможной молекулярной картине осмоса (см. текст)

Закон Вант-Гоффа можно получить в рамках эквивалентной модели явления, показанной схематически на рис. 28.5b. Здесь полупроницаемая пора заменена подвижным поршнем, окруженным решеткой с размерами ячеек, позволяющими проходить только молекулам растворителя. В такой ситуации, как и в случае на рис. 28.5а, только молекулы растворителя участвуют в установлении равновесия. В равновесии в отсутствие решетки давления слева и справа должны быть равны. При наличии же решетки молекулы растворителя в правой части сосуда должны создать дополнительное давление — такое, которое скомпенсирует «потерянное» давление молекул растворенного вещества. То есть можно сделать вывод, что задача нахождения осмотического давления  $\pi$  в растворе сводится к задаче нахождения парциального давления молекул растворенного вещества. Последнее же можно определить, пользуясь аналогией с идеальным газом. Данная аналогия здесь применима, поскольку относительное число молекул растворенного вещества мало, и они из-за этого между собой не взаимодействуют; при этом они движутся подобно молекулам газа хаотически. Тогда растворенное вещество будет оказывать давление на стенки сосуда подобно идеальному газу, как это и имеет место в формуле Вант-Гоффа (28.8).

Подчеркнем, однако, что осмотическое давление создается все-таки не молекулами растворенного вещества, а молекулами растворителя.

Формулу Вант-Гоффа (28.8) с учетом (28.1) и того, что  $\frac{V}{v_1 + v_2} = \tilde{V}_{p-p}$ , где  $\tilde{V}_{p-p}$  — мольный объем раствора, можно использовать также в виде:

$$\pi = x_2 \frac{RT}{\tilde{V}_{p-p}}. \quad (28.9)$$

Формула Вант-Гоффа имеет важное практическое значение, так как измеренное осмотическое давление  $\pi$  дает возможность найти число молей растворенного вещества  $\nu_2$  и, при известной его массе, найти его молекулярный вес. Заметим, что от конкретного типа растворенного вещества формула Вант-Гоффа не зависит, что является еще одним проявлением коллигативных свойств растворов (см. выше, п. 28.2).

Если в растворе присутствуют вещества разного типа, тогда вместо  $\nu_2$  в формуле (28.8) необходимо использовать суммарное количество их молей. Эта формула с некоторыми поправками справедлива и для растворов электролитов, если учитывать ионы обоих знаков. Для примера укажем, что осмотическое давление для морской воды равно 2,7 атм.

В промышленности часто используется эффект так называемого обратного осмоса: создание потока растворителя (обычно воды) из раствора в чистый растворитель путем приложения внешнего давления на раствор. При этом внешнее давление должно быть больше осмотического. Обратный осмос используется для обессоливания морской воды, для очистки питьевой воды и для многих других целей.

### 28.5. Значение осмоса для живых организмов

Как уже говорилось, перегородки, ограничивающие содержимое растительных и животных клеток, являются полупроницаемыми: проницаемыми для воды и непроницаемыми для растворенных в ней веществ. В живых организмах растворенными могут быть соли, биологические сахара, аминокислоты и другие вещества.

В зависимости от содержания растворенных веществ в окружающей биологические клетки среде, эта среда может быть изотонической (осмотическое давление в среде равно осмотическому давлению в клетке), гипертонической (осмотическое давление в среде больше) и гипотонической (осмотическое давление в среде меньше). Как показано на рис. 28.6, при этом в первом случае потоки воды в клетку и из нее сравниваются, во втором — клетка сморщивается из-за обезвоживания, в третьем — разбухает из-за притока избыточной воды.



**Рис. 28.6.** Биологический объект (клетка и др.) в средах с разным осмотическим давлением

При обезвоживании организма межклеточная среда становится гипертонической, что приводит к коллапсу клеток. Этот эффект для растений в условиях недостатка влаги можно наблюдать визуально как их увядание. С другой стороны, из-за осмоса при помещении семян в воду или влажную почву происходит их набухание с последующим разрывом оболочки, что является естественным этапом при превращении семян в растения. Также при недостатке соли в организме межклеточная среда становится гипотонической, что может привести к набуханию и разрыву клеток (осмотический шок).

Осмотическое давление в клетках растений достигает величины 5–20 атм. Благодаря явлению осмоса вода из почвы может поступать на большую высоту по стволам деревьев. Внутри растительных клеток благодаря осмосу развивается так называемое тургорное давление. Это давление приводит к тому, что ограничивающая клетку мембрана прижимается к внешней твердой клеточной оболочке, этим достигается конструктивная прочность и внешний вид растения.

Знание закономерностей осмоса используется в медицине. Кровь состоит из жидкой составляющей (плазмы крови) и клеток крови (эритроцитов, лейкоцитов и тромбоцитов). Величина осмотического давления крови человека равна 7,6–7,9 атм. При внутривенном введении лекарств используется так называемый физиологический раствор — это раствор, изотонический клеткам крови. Обычно это 0,9 % раствор NaCl в воде. Явление осмоса используется при лечении заболеваний кожи с помощью солевых компрессов, а также при лечении и ряда других заболеваний.

## 28.6. Кипение растворов

Кипение жидкости происходит, когда давление ее насыщенного пара сравнивается с давлением окружающей атмосферы. Из закона Рауля тогда должно следовать, что температура кипения раствора будет выше температуры кипения чистого растворителя, так как над раствором давление насыщенного пара растворителя при этой температуре оказывается ниже атмосферного давления.

Для идеального раствора рассмотрим вопрос о повышении температуры кипения количественно. Обозначим за  $T_{\text{кип}}$  температуру кипения чистого растворителя, за  $p_0$  — величину атмосферного давления, за  $p_1$  — давление насыщенного пара растворителя над раствором при температуре  $T_{\text{кип}}$ . Из закона Рауля в виде (28.7)

$$p_1^0 - p_1 = x_2 p_1^0,$$

так как  $p_1^0 = p_0$ , имеем:

$$p_0 - p_1 = x_2 p_0.$$

Для того чтобы кипение произошло, необходимо повышение температуры до некоторого значения  $T'_{кип}$ , при котором давление паров повысилось бы от  $p_1$  до атмосферного давления  $p_0$ . Из уравнения Клапейрона — Клаузиуса для перехода «жидкость — пар» (25.4):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{исп}}{RT^2} p,$$

где  $\lambda_{исп}$  — теплота испарения, следует, что

$$\frac{p_0 - p_1}{T'_{кип} - T_{кип}} \approx \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{исп} p_0}{RT_{кип}^2},$$

так как речь в данном случае идет о малых изменениях температуры и давления, то здесь производная заменена отношением величин изменений давления и температуры. Отсюда изменение температуры кипения

$$T'_{кип} - T_{кип} \approx \frac{(p_0 - p_1) RT_{кип}^2}{\lambda_{исп} p_0} \approx x_2 \frac{RT_{кип}^2}{\lambda_{исп}}. \quad (28.10)$$

Видно, что температура кипения раствора действительно повышается и что это повышение пропорционально мольной концентрации  $x_2$  растворенного вещества. Это опять проявление коллигативности раствора (нет зависимости от типа вещества).

Коэффициент при концентрации в (28.10) называется *эбуллиоскопической постоянной*, а этот эффект так же, как и эффект осмотического давления, используется для определения молекулярных весов неизвестных веществ.

## 28.7. Замерзание растворов

В растворах взаимодействие между молекулами растворителя несколько ослаблено, поэтому растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Количественно описать эффект понижения температуры замерзания можно в рамках модели, основанной на явлении осмоса. Осмотическое давление как бы вычитается из общего давления в самом растворителе, и это уменьшение давления можно как раз связать с уменьшением взаимодействия между молекулами растворителя. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса (25.3) представим для процесса замерзания раствора в виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-\lambda_{пл}}{T(\tilde{V}_{м.в.реш} - \tilde{V}_{л-р})},$$

где  $\lambda_{nl}$  — положительная теплота плавления (при замерзании теплота перехода отрицательная, равная  $-\lambda_{nl}$ ). В используемой простой модели представляем производную как

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{-\pi}{T'_{nl} - T_{nl}},$$

где  $T'_{nl}$  и  $T_{nl}$  — температуры плавления соответственно раствора и чистого растворителя, а осмотическое давление  $\pi$  определяется (28.9).

Далее, будем считать, что растворитель замерзает в виде отдельной фазы, т. е. растворенное вещество не образует твердого раствора с растворителем. Тогда замерзшего раствора уже не существует и  $\tilde{V}_{мв.мело}$  в рамках данной модели считается равным нулю. В итоге записываем уравнение Клайперона — Клаузиуса как

$$\frac{-\pi}{T'_{nl} - T_{nl}} \approx \frac{\lambda_{nl}}{T_{nl}\tilde{V}_{p-p}}. \quad (28.11)$$

С учетом формулы Вант-Гоффа в виде (28.9) отсюда получаем искомую величину уменьшения температуры:

$$T'_{nl} - T_{nl} \approx -\pi \frac{T_{nl}\tilde{V}_{p-p}}{\lambda_{nl}} = -x_2 \frac{RT_{nl}^2}{\lambda_{nl}}, \quad (28.12)$$

т. е. температура замерзания действительно понижается.

Из полученной формулы видно, что понижение температуры замерзания пропорционально концентрации  $x_2$  (опять коллигативное свойство). Коэффициент пропорциональности перед  $x_2$  называется *криоскопической постоянной*. Формула (28.12) так же, как осмотическое давление и повышение температуры кипения, используется для определения молекулярных весов неизвестных веществ.

Оказывается, что при растворении, например, поваренной соли NaCl в воде можно добиться снижения температуры замерзания до  $-21$  °С. С помощью CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O можно добиться понижения до  $-55$  °С.

## 28.8. О природе коллигативных свойств

В идеальных растворах таким образом наблюдаемые эффекты количественно пропорциональны мольной концентрации растворенного вещества и от конкретного его типа не зависят. Как уже говорилось, это все примеры так называемых коллигативных свойств растворов. Для удобства они систематизированы в табл. 28.1.

Таблица 28.1

### Коллигативные свойства двухкомпонентных растворов

Явление	Формула	Номер в тексте
Понижение давления насыщенного пара (закон Рауля)	$p_1^0 - p_1 = x_2 p_1^0$	(28.7)

Осмотическое давление	$\pi = x_2 \frac{RT}{\bar{V}}$	(28.9)
Повышение температуры кипения	$T'_{кип} - T_{кип} = x_2 \frac{RT_0^2}{\lambda_{исп}}$	(28.10)
Понижение температуры замерзания	$T'_{пл} - T_{пл} = -x_2 \frac{RT_{пл}^2}{\lambda_{пл}}$	(28.12)

Действительно, во всех приведенных в этой таблице формулах фигурируют характеристики только растворителя (давление его насыщенного пара, температуры кипения, плавления, теплоты переходов), растворенное же вещество присутствует лишь в виде мольной концентрации  $x_2$ .

Можно отметить, что все эти свойства не являются независимыми, а вытекают друг из друга. Так, повышение температуры кипения, как было показано выше, связано с законом Рауля, а понижение температуры замерзания можно объяснить с использованием осмотического давления. Можно доказать попарную взаимосвязь и других свойств, некоторые примеры таких доказательств приводятся ниже, в гл. 29.

С молекулярной точки зрения коллигативные свойства являются следствием того, что в разбавленных растворах движение молекул растворенных веществ в некоторых отношениях аналогично движению молекул в идеальном газе: для них так же отсутствует взаимодействие между этими молекулами и движение так же хаотично. Причем, согласно изложенному в п. 2.2, средние кинетические энергии для растворенных и окружающих молекул совпадают (см. (2.8)):

$$\frac{\overline{MV^2}}{2} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

При этом согласно (3.14) растворенные молекулы создают парциальные давления:

$$p = \frac{2}{3}n \frac{\overline{Mv^2}}{2} = nkT,$$

которые от типа частиц не зависят, а определяются только их концентрациями. Как было показано выше, формула Вант-Гоффа (28.8) как раз связана с парциальным давлением молекул растворенного вещества.

Выше также говорилось, что коллигативными свойствами растворов пользуются для определения молекулярных весов растворенных веществ. Достоинством здесь является возможность таких измерений для веществ, которые не могут быть получены в газообразном состоянии, например белков и полимеров (т. е. нельзя использовать, в частности, методы масс-спектрометрии). Диапазон измеряемых молекулярных масс с помощью этих методов составляет  $10^3$ – $10^6$  а. е. м. Проблемой таких измерений является только выбор подходящего растворителя.

## Глава 29. Термодинамика растворов

### 29.1. Химический потенциал идеального раствора

Для идеального раствора будем считать, что насыщенные пары растворителя над ним являются идеальным газом. Химический потенциал идеального газа как функция давления при постоянной температуре был получен в п. 26.1. Согласно (26.1)

$$\mu_i(\text{пар}) = \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{p_i}{p_0}. \quad (29.1)$$

Здесь имеется в виду, что в растворе может быть несколько летучих компонентов разного типа. В равновесии химические потенциалы компонентов  $i$ -го вещества в паре,  $\mu_i(\text{пар})$ , и в растворе,  $\mu_i(\text{раствор})$ , должны быть равны по условию фазового равновесия (20.29). Тогда для  $i$ -го компонента раствора:

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{p_i}{p_0}. \quad (29.2)$$

Для  $p_i$  используем теперь закон Рауля (28.6):

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{p_i^0}{p_0} + RT \ln x_i. \quad (29.3)$$

Выделим зависящее только от температуры слагаемое в правой части, обозначив его как

$$\mu_i^* \equiv \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{p_i^0}{p_0}. \quad (29.4)$$

Тогда получаем окончательно

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i^* + RT \ln x_i. \quad (29.5)$$

Это выражение справедливо и для нелетучих компонентов.

Данное выражение определяет химический потенциал идеального раствора в зависимости от его концентрации при фиксированных температуре и давлении. Отметим, что выражение (29.5) так же, как и закон Рауля (28.6), может быть использовано для альтернативного определения понятия идеального раствора.

Влияние на химический потенциал изменения давления в системе на небольшую величину  $\Delta p$  можно учитывать добавлением в правой части (29.5) члена первого порядка малости:

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i^* + RT \ln x_i + \left( \frac{\partial \mu_i(\text{раствор})}{\partial p} \right)_T \Delta p.$$

Так как имеет место соотношение (20.28):

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = \tilde{V}_i,$$

где  $\tilde{V}_i$  — мольный объем  $i$ -го компонента, то отсюда получаем:

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i^* + RT \ln x_i + \tilde{V}_i \Delta p. \quad (29.6)$$

## 29.2. Термодинамика осмоса

Рассмотрим равновесие между раствором и чистым растворителем, находящимися в контакте через полупроницаемую мембрану, как это показано на рис. 28.4а. Здесь должны быть равны химические потенциалы для растворителя в обеих частях сосуда. Для чистого растворителя в выражении (29.6)  $x_1 = 1$ ,  $\Delta p$  принимаем равным нулю, поэтому химический потенциал просто равен  $\mu_1^*$ . В растворе в выражении (29.6) рассматриваем случай  $i = 1$ . Тогда условие равенства химических потенциалов раствора и растворителя выглядит следующим образом:

$$\mu_1^* = \mu_1^* + RT \ln x_1 + \tilde{V}_1 \Delta p.$$

Отсюда имеем:

$$RT \ln x_1 + \tilde{V}_1 \Delta p = 0.$$

Так как  $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$ , то сразу получаем, что

$$\Delta p = x_2 RT / \tilde{V}_1.$$

Эта формула совпадает с формулой Вант-Гоффа (28.9) с учетом того, что для разбавленного раствора  $\tilde{V} \approx \tilde{V}_1$ .

## 29.3. Термодинамика кипения растворов

В равновесии определяемый (29.5) химический потенциал растворителя (для которого  $i = 1$ ) должен быть равен химическому потенциалу насыщенного пара (29.1). Так как при кипении давление  $p_1^0 = p_0$  ( $= 1$  атм), то из (29.4) следует, что  $\mu_1^* = \mu_1^0(\text{пар})$ , и при равновесии двух фаз тогда имеем:

$$RT \ln x_1 = \mu_1(\text{раствор}) - \mu_1^0(\text{пар}) \equiv \Delta \mu_1$$

или

$$\ln x_1 = \frac{\Delta \mu_1}{RT}. \quad (29.7)$$

Это выражение продифференцируем по  $T$  при постоянном давлении  $p$ . При этом используем уравнение Гиббса — Гельмгольца в виде (20.15):

$$H = -T^2 \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p.$$

Вместо  $H$  и  $G$  в этом уравнении подставим отнесенные к одному молю растворителя их изменения  $\Delta H / \nu_1 = \Delta \tilde{H}_1 = \lambda_{исп}$  и  $\Delta G / \nu_1 = \mu_1$ , и тогда получаем:

$$\lambda_{исп} = -RT^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta \mu_1}{RT} \right)_p,$$

и результат дифференцирования (29.7) при температуре кипения  $T_{кип}$  выглядит как

$$\left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = -\frac{\lambda_{исп}}{RT_{кип}^2}. \quad (29.8)$$

Так как  $x_1 = 1 - x_2$  и для слабых растворов  $x_2 \ll 1$ , то  $\ln x_1 \approx -x_2$ . Изменение температуры  $\Delta T = T'_{кип} - T_{кип}$  мало, а  $x_2$  при переходе от чистого растворителя к раствору меняется от 0 до  $x_2$  (т. е.  $\Delta x_2 = x_2$ ). Тогда вместо левой части в (29.8) можно приближенно написать:

$$\left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p \approx -\left( \frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p \approx -\frac{\Delta x_2}{T'_{кип} - T_{кип}} = -\frac{x_2}{T'_{кип} - T_{кип}}. \quad (29.9)$$

Приравнивая правые части (29.8) и (29.9), получаем окончательно совпадающую с (28.10) формулу:

$$T'_{кип} - T_{кип} \approx x_2 \frac{RT_{кип}^2}{\lambda_{исп}}.$$

#### 29.4. Термодинамика замерзания растворов

Для раствора в равновесии с замерзшим растворителем должно быть равенство химических потенциалов в твердом состоянии и в растворе:

$$\mu_1^0(тв) = \mu_1^0(раствор) + RT \ln x_1.$$

Отсюда

$$RT \ln x_1 = \mu_1^0(тв) - \mu_1(раствор) \equiv \Delta \mu_1'$$

или

$$\ln x_1 = \frac{\Delta \mu_1'}{RT},$$

что полностью аналогично (29.7), с той только разницей, что изменение химического потенциала  $\Delta \mu_1'$  относится теперь к переходу из жидкого состояния к твердому

(кристаллизация), а вместо теплоты парообразования фигурирует взятая с обратным знаком теплота плавления. Проведя затем аналогичные, что и выше, математические выкладки, получаем совпадающую с (28.12) формулу:

$$T'_{nl} - T_{nl} \approx -x_2 \frac{RT_{nl}^2}{\lambda_{nl}}.$$

## Глава 30. Гетерогенные системы

### 30.1. Коллоидные растворы

Кроме приводящего к растворам смешивания веществ на молекулярном уровне, существует смешивание макроскопических частиц вещества. Макроскопическими частицы считаются, если их размеры велики по сравнению с молекулярными масштабами, т. е. много больше  $10^{-8}$  см. Истинными (молекулярными) растворами эти системы уже не являются, их называют *гетерогенными системами*. Истинные растворы в такой терминологии являются гомогенными системами.

В жидкости при добавлении частиц некоторых веществ с размерами от  $\sim 10^{-7}$  до  $\sim 10^{-5}$  см могут образовываться так называемые *коллоидные растворы, или золи*. Такими веществами могут быть многие высокомолекулярные соединения (белки, крахмал, желатин и др.) и также могут быть неорганические соединения: кремневые кислоты, гидроксид алюминия и др. Можно получить коллоидные растворы некоторых металлов, например золота в воде с размерами частиц около 30 нм ( $3 \cdot 10^{-6}$  см). Так как размеры коллоидных частиц меньше длин волн света в оптическом диапазоне (которые порядка  $5 \cdot 10^{-5}$  см), то коллоидные растворы свет не рассеивают, т. е. являются прозрачными. При этом, однако, они могут быть окрашенными.

Коллоидные растворы могут быть довольно устойчивыми и стабильными во времени. Это имеет место, если не происходит слипание коллоидных частиц. Такому слипанию противодействуют силы электрического отталкивания: коллоидные частицы всегда электрически заряжены зарядом одного знака. Возникновение заряда у коллоидных частиц происходит за счет адсорбции ионов из окружающей жидкости. При прибавлении к коллоидному раствору какого-либо электролита ионы этого электролита могут скомпенсировать заряд коллоидных частиц и сделать их электрически нейтральными. Это приводит к осаждению, или, как говорят, к *коагуляции* коллоидного раствора.

Коллоидные растворы являются промежуточными между истинными (молекулярными) растворами и взвесями, для которых размеры добавленных веществ еще больше.

### 30.2. Взвеси

Для частиц некоего вещества А с размерами от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  см, распределенных в другом веществе Б, говорят как о *взвесах* вещества А в веществе Б. Взвешенное вещество А называют при этом *дисперсной фазой*, а вещество Б, в котором оно распределено, — *дисперсной средой*. Дисперсные среды и дисперсные фазы могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Разные возможные их комбинации с названием типа смеси и конкретными примерами указаны в табл. 30.1.

Таблица 30.1

#### Типы взвесей и их примеры

Дисп. фаза (взвесь) Дисп. среда	Газ	Жидкость	Твердое тело
<b>Газ</b>	Взвеси нет: газы всегда смешиваются на молекулярном уровне	Жидкий аэрозоль (туман, спрей из аэрозольного баллончика и др.)	Твердый аэрозоль (дым, взвешенная в воздухе мелкая пыль и др.)
<b>Жидкость</b>	Пена (мыльная пена и др.)	Эмульсия (молоко и др.)	Суспензия (кровь, эмалевые краски и др.), броуновские частицы
<b>Твердое тело</b>	Твердая пена (пенобетон, пенопласт, монтажная пена и др.)	Гель (агар, желатин и др.)	Твердый золь (цветное стекло и др.)

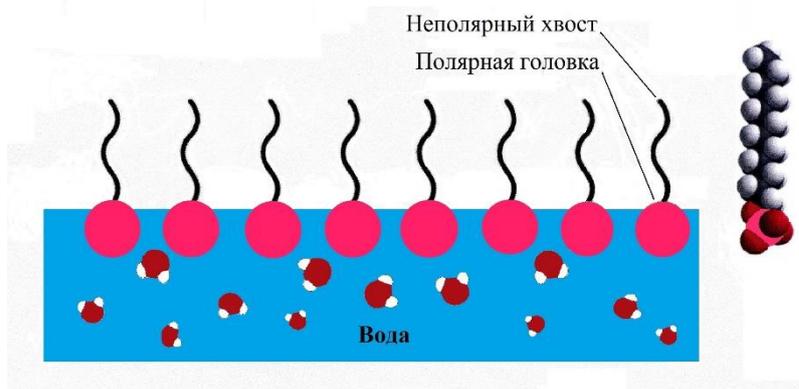
Взвеси из-за относительно большого размера частиц рассеивают свет и поэтому при большой их концентрации являются непрозрачными. Отметим, что в случае жидкой дисперсной среды размеры взвешенных частиц, во-первых, соответствуют тому, что эти частицы не оседают из-за сил тяжести (см. п. 4.8), а во-вторых, приводят к наблюдаемому броуновскому движению (см. п. 12.1).

### 30.3. Амфифильные молекулы, адсорбция на поверхности жидкостей

Молекулы могут быть полярными и неполярными. Полярные молекулы обычно могут растворяться в воде, они называются поэтому *гидрофильными*. Неполярные молекулы обычно растворяться не могут, они называются *гидрофобными*. Молекулы же, содержащие как полярные, так и неполярные группы, называются *амфифильными*. Примером является молекула додецилсульфата натрия  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  (см. модель его молекулы на рис. 30.1 справа). Данное вещество широко применяется в промышленности и в быту как чистящее и моющее средство. Эта молекула имеет полярную «головку» и длинный неполярный «хвостик».

Амфифильные молекулы по-особому взаимодействуют с поверхностями воды и других полярных жидкостей: полярная головка погружается в воду, а наружу торчат неполярные хвостики. Пример показан на рис. 30.1 слева. Другими словами, амфифильные молекулы адсорбируются на поверхности жидкости своими полярными головками.

Такие вещества способны уменьшать поверхностное натяжение, так как уменьшается взаимодействие между молекулами жидкости и, соответственно, «двумерное давление» в ней. Поэтому они называются поверхностно-активными (ПАВ) веществами. Об этом вкратце уже говорилось выше, в п. 27.1, где указывалось, что наличие адсорбированных ПАВ позволяет получать устойчивые тонкие пленки воды (мыльные пузыри).



**Рис. 30.1.** Молекулы ПАВ на поверхности воды (слева) и строение молекулы  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  (справа)

Обозначим как  $\sigma_0$  поверхностное натяжение чистой жидкости, а  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости с адсорбированными молекулами. Для малой концентрации адсорбированных молекул можно считать, что они представляют собой разреженный двумерный газ с мольной долей  $\nu$  на площади  $\Sigma$ . Тогда для разности «двухмерных давлений»  $\sigma_0 - \sigma$  оказывается справедливой формула, аналогичная формуле  $p = \nu RT/V$  для давления идеального газа:

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{\nu RT}{\Sigma}. \quad (30.1)$$

Отметим, что наблюдаемый эффект пропорционален поверхностной концентрации  $\nu/\Sigma$  адсорбированного вещества и не зависит от его конкретного типа. То есть формула (30.1) является еще одним примером коллигативных свойств жидкостей и их растворов (см. п. 28.9).

Сконцентрированные на поверхности воды амфифильные молекулы с помощью специальных технических приемов можно перенести на твердую подложку в виде монослоя. Получающиеся структуры механически стабильны, они называются *пленками Ленгмюра — Блоджетт* и имеют разнообразные применения в электронике и в других областях науки и техники.

## Глава 31. Межмолекулярные взаимодействия в конденсированной фазе

### 31.1. Взаимодействие полярных и неполярных молекул

Для конденсированной фазы — жидкостей, твердых тел и промежуточных между ними состояний (биологических систем, высоковязких жидкостей и др.) — межмолекулярные взаимодействия приобретают ряд особенностей, связанных с непосредственным контактом молекул. При этом все взаимодействия между молекулами разумеется имеют в своей основе электростатический характер — так же, как и в газовой фазе (см. п. 23.1).

В газе полярные молекулы взаимодействуют между собой по диполь-дипольному механизму. В конденсированной фазе бывает удобнее рассматривать не взаимодействие электрических диполей (понятие диполя возникает для электрического поля зарядов при большом удалении от них), а прямое электростатическое притяжение или отталкивание близкорасположенных фрагментов соседних молекул.

Взаимодействия в газе полярных молекул с неполярными и неполярных молекул между собой — соответственно по поляризационному и дисперсионному механизмам — остаются также основными межмолекулярными взаимодействиями и в конденсированной фазе. Напомним, что эти взаимодействия связаны с корреляцией в положении электронов в близкорасположенных молекулах, из-за чего также возникают силы электростатического притяжения или отталкивания. Однако в газовой фазе эти взаимодействия в значительной степени усредняются за счет ориентационных и поступательных движений молекул, в конденсированной же фазе из-за непосредственного контакта молекул усреднения не происходит, и эти взаимодействия оказываются сильнее.

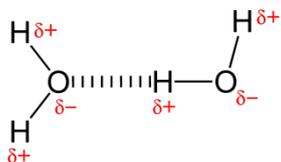
Прочность связывания между атомами и молекулами характеризуется энергией связи (см. введение, рис. 2 и табл. 1). Энергии вандерваальсовых взаимодействий в конденсированной фазе лежат в интервале от 10 до 20 кДж/моль (1 кДж/моль  $\approx$  0,01 эВ). Отметим при этом, что энергии ковалентных связей в молекулах гораздо больше — порядка несколько сотен кДж/моль. Межмолекулярные взаимодействия в конденсированной фазе называют еще нековалентными, чтобы подчеркнуть отсутствие ковалентных химических связей между молекулами.

В конденсированной фазе для некоторых типов молекул возникает также ряд свойственных только им специфических межмолекулярных взаимодействий. Для биологических систем таковыми являются водородные связи, взаимодействие в  $\pi$ -стопке, коллективный гидрофобный эффект.

### 31.2. Водородные связи

Для органических, биологических и неорганических систем, содержащих молекулы типа  $X-H^+$  и другие молекулы, в составе которых есть электроотрицательные атомы  $Y$ , где  $X$  и  $Y$  в большинстве случаев кислород (могут быть также азот и фтор), возникает особый тип связи между  $H^+$  и  $Y^-$ . Эта связь называется *водородной*, ее появление обусловлено уникальностью атома водорода как обладающего только одним электроном в своей электронной оболочке: смещение электронного облака в полярной  $X-H^+$  группе приводит тогда к возможности взаимодействия электронов атомов  $Y^-$  непосредственно с протоном

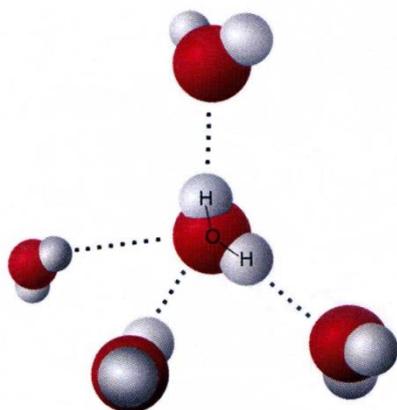
атома Н. На рис. 31.1 показано возникновение водородной связи между двумя молекулами воды, где смещение электронных облаков иллюстрируется появлением положительных и отрицательных зарядов  $\pm\delta$ .



**Рис. 31.1.** Возникновение водородной связи между двумя молекулами воды

Энергии водородных связей лежат в интервале от 6 до 160 кДж/моль; в этом отношении этот тип связи является промежуточным между более слабыми вандерваальсовыми взаимодействиями в конденсированной фазе и ковалентными связями в молекулах. В воде, например, энергия водородной связи 23 кДж/моль, в то время как энергия О-Н связи 492 кДж/моль.

В молекуле воды гибридизация атомных орбиталей атома кислорода в воде близка к  $sp^3$ -типу, т. е. имеются четыре такие орбитали. С атомами водорода в своей молекуле взаимодействуют только две гибридные орбитали, а две другие участвуют в формировании водородных связей с другими молекулами (см. рис. 31.2). Поэтому каждая молекула воды может быть связана с четырьмя другими молекулами, по одной через два атома водорода и с двумя через атом кислорода. В результате в жидкой воде может возникать сетка водородных связей, с симметрией вблизи каждой молекулы, близкой к тетраэдрической.



**Рис. 31.2.** Возникновение в воде сетки водородных связей с близкой к тетраэдрической симметрией вблизи каждой молекулы

Образованием сетки водородных связей в воде обусловлены многие ее физические аномалии: относительно высокие температуры плавления и кипения (по сравнению, например, с сероводородом  $H_2S$ , который отличается замещением кислорода на серу — элементом той же группы таблицы Менделеева), более низкая плотность для твердого состояния (лед легче воды), увеличение плотности жидкой воды при повышении температуры от 0 до 4 °С. Также благодаря водородным связям у воды относительно высокие теплоемкость, теплопроводность, теплоты плавления и парообразования, величина поверхностного натяжения.

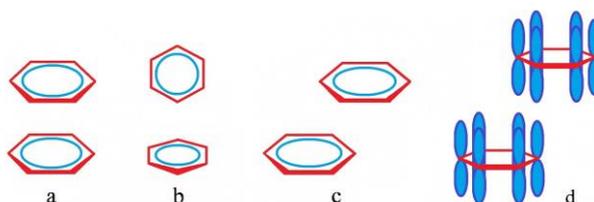
Водородные связи могут быть не только межмолекулярными, но также и внутримолекулярными. В молекулах белков эти связи участвуют в формировании их

пространственной структуры (так называемой  $\alpha$ -спирали и др.), в молекулах ДНК они формируют специфическую структуру из двух спиралей. Внутримолекулярные водородные связи возникают также для искусственно синтезированных длинных полимерных молекул.

### 31.3. $\pi$ -стопки

Молекулы, содержащие расположенные друг над другом в виде стопки ароматические кольца (см. рис. 31.3), взаимодействуют между собой посредством  $\pi$ -электронов этих колец. Эти взаимодействия называются взаимодействием в  $\pi$ -стопке ( $\pi$ -stacking interaction). Другие названия: стэкинг-взаимодействие, ароматическое взаимодействие,  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие. Это взаимодействие обусловлено дисперсионными вандерваальсовыми взаимодействиями  $\pi$ -электронов, которое усиливается из-за большого количества участвующих в нем  $\pi$ -электронов и благоприятностью их взаимного расположения. Точная природа взаимодействий в  $\pi$ -стопке остается, однако, пока дискуссионной.

Особенностью этих взаимодействий оказывается то, что показанная на рис. 31.3а стопка по типу «плоскость над плоскостью» является не столь предпочтительной, как Т-стопка (рис. 31.3b) или смещенная стопка (рис. 31.3c, d). Заметим в этой связи, что взаимодействующие между собой посредством  $\pi$ -электронов углеродные слои в графите также смещены друг относительно друга. Энергия этого взаимодействия не превышает 50 кДж/моль.



**Рис. 31.3.** Взаимодействие в  $\pi$ -стопке для двух ароматических колец: (а) стопка по типу «плоскость над плоскостью», (b) Т-стопка, (c) смещенная стопка, (d) смещенная стопка с показанными  $\pi$ -орбиталями электронов колец

Молекулы ДНК имеют в своей структуре ароматические гетероциклы, между которыми возникает взаимодействие  $\pi$ -электронов по типу Т-стопки и по типу смещенной стопки. Наряду с внутримолекулярными водородными связями, эти взаимодействия вносят существенный вклад в стабилизацию двойных спиралей ДНК. В белках также встречается взаимодействие  $\pi$ -электронов по типу Т-стопки и смещенной стопки.

### 31.4. Коллективный гидрофобный эффект, самоорганизация амфифильных молекул

Как уже говорилось выше (п. 30.3), молекулы, содержащие как полярные, так и неполярные группы, называются амфифильными. Как правило, биологические молекулы являются как раз такими. Для амфифильных молекул возникает так называемый

гидрофобный эффект. Он состоит в том, что неполярные части молекул «прячутся» за полярными, с тем чтобы не контактировать с водой и не мешать ей создавать энергетически выгодную сетку водородных связей. Полярные же части могут участвовать в создании сетки водородных связей, поэтому их контакт с молекулами воды энергетику системы не нарушает.

Существенно, что гидрофобный эффект в биологических и других системах имеет коллективный характер, т. е. он обусловлен взаимодействием многих молекул воды и (многих) амфифильных молекул. В силу этого гидрофобный эффект приводит к самоорганизации больших молекулярных ансамблей амфифильных молекул.

Примером такой самоорганизации являются молекулы ПАВ, которые в жидкости могут формировать *мицеллы* (рис. 31.4). Мицеллы представляют собой замкнутые области, обычно сферические. Они окружены полярными молекулами растворителя (обычно воды), которые взаимодействуют с полярными головками ПАВ. Неполярные хвостики молекул таким образом экранируются от полярного окружения. Мицеллы могут захватывать различные нерастворимые в воде (значит, в основном неполярные) органические вещества, помещая их во внутреннюю гидрофобную область — на этом основано моющее действие ПАВ.

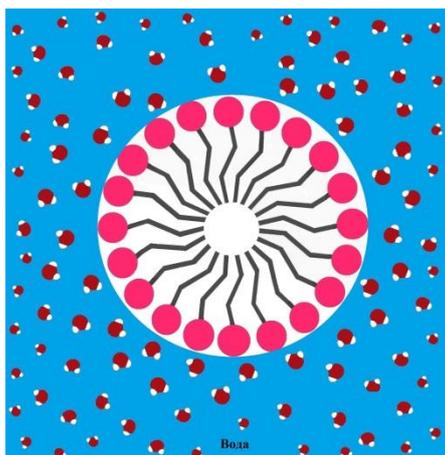


Рис. 31.4. Мицелла из молекул ПАВ в воде

В неполярных растворителях может происходить образование так называемых обратных мицелл, когда молекулы ПАВ хвостиками обращены к растворителю, а полярные головки прячутся внутри.

Мицеллярные растворы представляют собой разновидность коллоидных растворов.

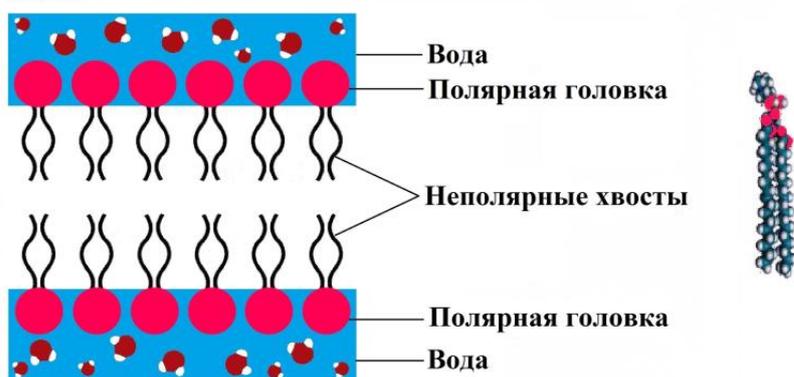
### 31.5. Гидрофобный эффект и самоорганизация в биологических системах

Чрезвычайно важное значение гидрофобный эффект имеет для биологических систем, так как он является определяющим для их самоорганизации. В частности, гидрофобный эффект приводит к формированию биологических мембран и к созданию устойчивых конфигураций белков.

Биологические мембраны ограничивают содержимое клеток и внутриклеточных органелл. Основным их «строительным» элементом являются амфифильные молекулы *липидов* (схематически такая молекула показана на рис. 31.5, справа). В молекуле липида имеется содержащая атомы азота, кислорода и фосфора гидрофильная полярная головка и два длинных гидрофобных неполярных хвостика, основным структурным элементом

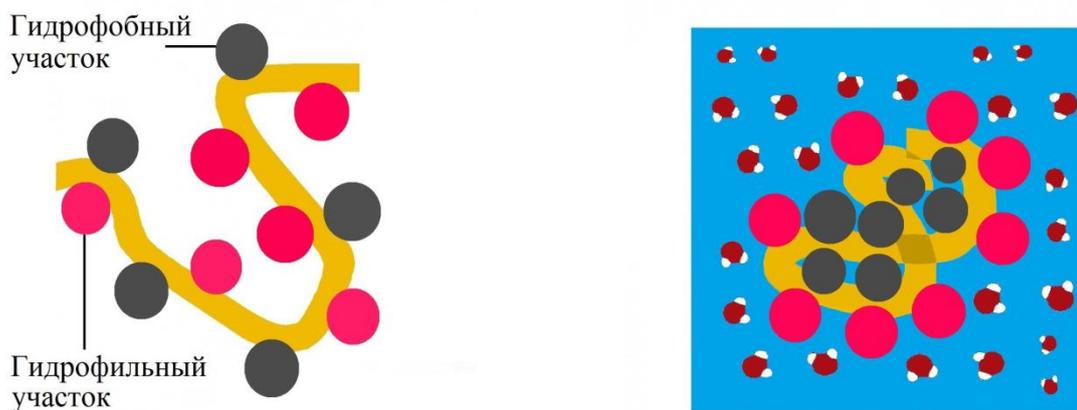
которых является метиленовая группа  $-\text{CH}_2-$ . В водном окружении неполярным хвостикам необходимо «прятаться» за полярные головки.

В отличие от сферических мицелл, которые формируются из содержащих один неполярный хвостик молекул ПАВ, молекулам липидов в водном окружении выгоднее собираться в бислои (см. рис. 31.5, слева). Внутри бислоя сосредоточены неполярные части молекул липидов, к окружающей бислою воде они обращены своей полярной частью. Бислои липидов как раз и являются основой для формирования биологических мембран, которые помимо липидов содержат еще мембранные белки и другие биомолекулы.



**Рис. 31.5.** Липидный бислои (слева). Справа схематически показана молекула липида.

Молекула белка также является амфифильной, она состоит из гидрофильных полярных участков и гидрофобных неполярных остатков. Первоначально молекула белка синтезируется в клетке в виде вытянутой линейчатой структуры, гидрофобные взаимодействия в растворе приводят затем к ее складыванию в клубок с гидрофильными участками на поверхности (см. рис. 31.6).



**Рис. 31.6.** Слева: изолированный белок (белок в клетке сразу после биохимического синтеза), справа: этот белок после складывания в водном окружении

Можно утверждать, что гидрофобный эффект является определяющим фактором для структурной организации биологических молекул (или, по крайней мере, одним из таких факторов). Интересно при этом отметить, что белок в водном окружении имеет вполне определенную структурную организацию, но конкретные приводящие к ней молекулярные механизмы пока неизвестны. Исследования в этом направлении продолжаются.