

ЭНРИКО
ФЕРМИ

термодинамика

T

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

THERMODYNAMICS

BY
ENRICO
FERMI

Professor
of Physics
the University
of Rome
Italy

NEW YORK
PRENTICE-HALL, INC
1937

ТЕРМОДИНАМИКА

ЭНРИКО
ФЕРМИ

Издание
второе,
стереотипное

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1973

530.1
Ф43

УДК 536.7

«Термодинамика» Энрико Ферми — одного из величайших физиков современности — представляет собой исключительно интересно построенный и глубоко оригинальный курс этой науки.

Отличающаяся высокими методическими достоинствами книга хорошо передает творческую индивидуальность Ферми — теоретика, экспериментатора, лектора. Она несомненно привлечет внимание не только специалистов, но и широкого круга лиц, интересующихся физикой.

Перевод
с английского
Б. А. Вайсмана

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук
профессор *М. И. Каганов*

0332—005
Ф $\frac{M226(04)-73}{24-73}$

© Издательство Харьковского университета, 1973.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Эта книга написана на основе цикла лекций, прочитанных в Колумбийском университете Нью-Йорка в летний семестр 1936 года.

Хотя она представляет собой элементарный трактат, всецело посвященный чистой термодинамике, тем не менее предполагается, что читатель знаком с основными данными по термометрии и калориметрии. В отдельных местах книги приведены краткие ссылки на статистическое толкование термодинамики.

При написании этой книги автор использовал записи своих лекций, сделанные доктором Ллойд Мотцем из Колумбийского университета, который, кроме того, просмотрел рукопись в окончательном виде. Выношу ему благодарность за любезное и ценное сотрудничество.

Э. ФЕРМИ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Один из крупнейших современных физиков Энрико Ферми известен не только выдающимися результатами своих работ. Он был прекрасным педагогом, лекции и книги которого воспитали не одно поколение физиков. Книги Ферми отличает мудрая простота, за которой ощущается глубокое проникновение в самую суть предмета. Ферми всегда излагает самое главное, не «разменивается на мелочи». При этом он не ограничивается общими утверждениями. Сформулированные законы применяются к конкретным вопросам, разбирая которые, автор на наглядных, взятых из жизни, а не надуманных примерах учит доводить решение до самого конца, «до числа».

Перечисленными здесь качествами обладает и «Термодинамика» — одна из первых книг Ферми, впервые издаваемая в русском переводе.

Хотя Ферми — один из создателей квантовой статистики (статистики Ферми — Дирака), его «Термодинамика», вопреки принятой теперь манере, почти не затрагивает вопрос статистической физики, тем более квантовой статистики. «Термодинамика» Ферми — предельно сжатое изложение классической термодинамики, ее трех основных законов и их применений. Глубину понимания Ферми «выдает» кристальная ясность изложения, а также умение подобрать для примеров такие явления и свойства, которые интересны современному читателю (Формула Саха, термоэлектронная эмиссия и т. п.).

Следует еще раз подчеркнуть краткость изложения. Большое число вопросов, обычно включаемых в учебники, попросту опущены. Не изложены теория фазовых переходов II рода, теория флуктуаций и т. п. Поэтому «Термодинамику» Ферми по существу следует считать введением в термодинамику. Однако разъяснение основных законов термодинамики ведется столь совершенно, что книга, несомненно, явится весьма полезным пособием для всех изучающих термодинамику — эту одну из важнейших областей физики.

«Термодинамика» Ферми переведена на русский язык по предложению и по желанию профессора Харьковского университета Вениамина Леонтьевича Германа, который несомненно был бы редактором этого издания, если бы его жизнь не оборвалась так трагически неожиданно.

М. И. КАГАНОВ

ВВЕДЕНИЕ

Главное содержание термодинамики — это описание превращения теплоты в механическую работу и, обратно, превращения механической работы в теплоту.

Только в сравнительно недавнее время физики обнаружили, что теплота является одной из форм энергии, которая может быть превращена в другие ее формы. Прежде ученые считали, что теплота является особым видом жидкости, общее количество которой остается неизменным. Нагревание тел и аналогичные процессы они объясняли переходом этой жидкости из одного тела в другое. На основании теории тепловой жидкости Карно сумел в 1824 году достигнуть сравнительно ясного понимания тех ограничений, которые всегда имеются при преобразовании теплоты в работу, т. е. по существу того, что теперь называется вторым законом термодинамики (см. главу III).

В 1842 году, т. е. лишь 18 лет спустя, Майер открыл эквивалентность теплоты и механической работы и первый сформулировал принцип сохранения энергии (первый закон термодинамики).

Теперь мы знаем, что истинное обоснование эквивалентности теплоты и динамической энергии следует искать в кинетическом толковании, которое сводит все термические явления к беспорядочному движению атомов и молекул. С этой точки зрения изучение теплоты можно рассматривать как специальную отрасль механики: механики такого огромного числа частиц (атомов или молекул), что детальное изучение их состояния и движения теряет смысл. Поэтому следует описывать лишь средние свойства огромного числа частиц. Эта отрасль механики, называемая статистической механикой, была развита главным образом работами Максвелла, Больцмана и Гиббса и привела к вполне удовлетворительному пониманию основных термодинамических законов.

Однако в чистой термодинамике подход к явлениям совсем иной. Здесь основные законы предлагаются как постулаты, основанные на экспериментальных доказательствах, и выводы из них делаются без рассмотрения кинетического механизма явлений. Этот способ имеет то преимущество, что он в значительной степени не зависит от упрощений, которые часто допускаются в статистической механике. Таким образом, термодинамические результаты очень точны. Но иногда бывает довольно трудно получить результаты без детального рассмотрения действительного пове-

дения, поэтому во многих случаях удобно дополнить термодинамические результаты, по крайней мере, грубой кинетической интерпретацией.

Первый и второй законы термодинамики имеют свое статистическое обоснование в классической механике. В последние годы Нернст добавил третий закон, который может быть объяснен статистически только в терминах квантовой механики. В восьмой главе этой книги мы коснемся выводов из этого закона.

ГЛАВА I

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

1. СОСТОЯНИЕ СИСТЕМ И ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИХ

В механике состояние системы в данный момент времени полностью определяется, если известны положение и скорость каждой из ее точечных масс. Для системы, состоящей из N точечных масс, необходимо знать $6N$ переменных.

В термодинамике вводится другое и более простое понятие состояния системы. Действительно, использовать динамическое определение состояния неудобно, так как все системы, с которыми имеет дело в термодинамике, содержат очень много точечных масс (атомов или молекул), поэтому практически невозможно определить $6N$ переменных. Кроме того, в этом нет необходимости, потому что величины, с которыми приходится иметь дело в термодинамике, описывают средние свойства системы, следовательно, точное знание движения каждой точечной массы было бы излишним.

Для того чтобы объяснить термодинамическое понятие состояния системы, рассмотрим сначала простые примеры.

Система, состоящая из химически однородной жидкости. В такой системе можно измерять температуру t , объем V и давление p . Температура может быть измерена термометром, соприкасающимся с системой в течение времени, достаточного для наступления теплового равновесия. Как известно, температура, определенная каким-либо специальным термометром (например, ртутным), зависит от индивидуальных свойств использованного в нем вещества. В данном случае условимся проводить все измерения температуры однотипными термометрами, чтобы результаты можно было сравнивать.

Геометрия нашей системы, очевидно, характеризуется не только объемом, но и формой. Однако большинство термодинамических свойств в значительной мере не зависит от формы, поэтому обычно объем является единственной заданной геометрической величиной. Только в тех случаях, когда отношение поверхности к объему очень велико (например, мелкозернистые вещества), следует также рассматривать и поверхность.

Для данного количества вещества, содержащегося в системе, температура, объем и давление не являются независимыми величинами; они связаны соотношением

$$f(p, V, t) = 0, \quad (1)$$

которое называется уравнением состояния. Вид его зависит от конкретных свойств вещества. Какую-нибудь одну из трех переменных в данном соотношении можно выразить как функцию двух других, решив уравнение (1) относительно данной переменной. Поэтому состояние системы полностью определяется какими-нибудь двумя из трех величин p , V , t .

Часто эти две величины удобно представить графически в прямоугольной системе координат. Например, можно представить (V, p) , вычерчивая V по оси абсцисс и p по оси ординат. Точка на плоскости (V, p) определит, таким образом, состояние системы. Точки, характеризующие состояния при одинаковой температуре, лежат на кривой, которая называется *изотермой*.

Система, состоящая из химически однородного твердого тела. В этой системе для определения состояния, кроме температуры t и объема V , мы должны задать напряжения, различные по различным направлениям. Однако обычно предполагается, что твердое тело подвергается всестороннему сжатию. Поэтому необходимо, как и в жидкости, определить лишь величину давления.

Система, состоящая из однородной смеси различных химических соединений. Здесь переменными, определяющими состояние системы, являются не только температура, объем и давление, но и концентрации различных химических составляющих, образующих смесь.

Гетерогенные (неоднородные) системы. Чтобы определить состояние неоднородных систем, необходимо разделить их на ряд однородных частей. Число частей в одних случаях может быть конечным, в других — бесконечным.

Последняя возможность, которая редко рассматривается в термодинамике, возникает, когда свойства системы, по крайней мере в отдельных ее частях, изменяются непрерывно от точки к точке. Состояние системы определяется заданием массы, химического состава, агрегатного состояния, давления и температуры каждой однородной части.

Очевидно, что не все переменные являются независимыми. Например, суммарное количество каждого химического элемента, содержащегося в различных однородных частях, должно быть постоянным и равняться общему количеству элемента в системе. Кроме того, объем, давление и температура каждой однородной части, имеющей заданную массу и химический состав, связаны уравнением состояния.

Система, содержащая движущиеся части. Обычно предполагается, что различные части термодинамической системы или находятся в покое, или движутся так медленно, что их кинетической энергией можно пренебречь. Если в действительности этого не происходит, то, чтобы полностью определить состояние системы, следует задать скорости различных ее частей.

Отсюда, как мы уже указывали, очевидно, что недостаточно для определения динамического состояния знать одно лишь термодинамическое состояние. Изучая термодинамическое состояние однородной жидкости при заданном объеме и температуре (давление определяется в этом случае из уравнения состояния), мы видим, что имеется бесконечное число соответствующих ему состояний молекулярного движения. С течением времени система последовательно проходит все динамические состояния, соответствующие данному термодинамическому состоянию. Исходя из этого, можно сказать, что термодинамическое состояние есть совокупность динамических состояний, через которые в результате молекулярного движения система быстро проходит. Это определение состояния скорее абстрактное и отнюдь не единственное, а потому мы в каждом отдельном случае будем указывать, какими переменными величинами описывается состояние.

Особенно важными термодинамическими состояниями системы являются состояния равновесия. Эти состояния обладают свойством не изменяться до тех пор, пока внешние условия остаются неизменными. Например, газ, заключенный в сосуд постоянного объема, находится в равновесии, когда его давление повсюду постоянно и температура равна температуре окружающей среды.

Очень часто мы будем рассматривать преобразование системы от начального к конечному состоянию через непрерывную последовательность промежуточных состояний. Если состояние системы может быть изображено на диаграмме (V, p), то переход можно изобразить кривой, соединяющей две точки, которые представляют начальное и конечное состояние.

Говорят, что преобразование обратимо, когда последовательно проходимые промежуточные состояния бесконечно близки к равновесным состояниям. Поэтому обратимые процессы могут соединять только такие начальные и конечные состояния, которые сами являются состояниями равновесия. Обратимые процессы можно осуществить на практике, если изменять внешние условия так медленно, что система успеет постепенно прийти в соответствие с изменившимися условиями. Например, мы можем произвести обратимое расширение газа, заключая его в цилиндр с подвижным поршнем и очень медленно выдвигая поршень. Если бы мы быстро подняли поршень, то в расширяющейся массе газа образовались бы потоки, и переходное состояние не было бы состоянием равновесия.

Если мы перевели систему обратимо из начального состояния A в конечное состояние B , то тогда можно перевести систему посредством обратимого превращения от B к A , проходя через те же самые промежуточные состояния, но в обратном порядке. Чтобы сделать это, мы просто должны изменять внешние условия так же медленно, как и при начальном превращении, однако двигаясь в обратном направлении.

В рассмотренном в предыдущем абзаце случае мы можем снова сжать газ до начального объема и привести его к начальному состоянию, медленно перемещая поршень внутрь цилиндра. Сжатие оказывается обратимым, и газ проходит через те же самые промежуточные состояния, через которые он проходил при расширении.

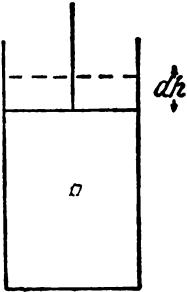


Рис. 1.

Во время процесса система может совершать положительную или отрицательную внешнюю работу, т. е. система может выполнять работу над средой или же среда — над системой. В качестве примера рассмотрим тело, заключенное в цилиндр, имеющий на одном конце подвижный поршень, площадь которого S (рис. 1). Если p — давление тела на стенке цилиндра, то pS — сила, действующая на поршень. Когда поршень перемещается на бесконечно малое расстояние dh , то совершается бесконечно малая работа

$$dL = pS dh, \quad (2)$$

так как перемещение происходит параллельно силе. Но $S dh$ равно увеличению объема dV системы. Следовательно, мы можем написать*

$$dL = p dV. \quad (3)$$

Для конечного процесса работу, сделанную системой, получаем, интегрируя уравнение (3):

$$L = \int_A^B p dV, \quad (4)$$

где интеграл взят по всему процессу.

* Очевидно, что выражение (3) справедливо в общем случае и не зависит от формы, которую может иметь сосуд. Рассмотрим тело, заключенное в сосуд неправильной формы и находящееся при равномерном давлении p (рис. 2). Рассмотрим теперь бесконечно малое изменение нашей системы, во время которого стенки сосуда перемещаются от начального положения A к конечному положению B , позволяя таким образом телу расширяться внутри сосуда. Пусть $d\sigma$ — элемент поверхности сосуда, а dn — перемещение этого элемента в направлении, перпендикулярном поверхности сосуда. Работу, совершенную на элементе поверхности $d\sigma$ при давлении p в течение перемещения сосуда из положения A в положение B , можно, очевидно, представить как $p d\sigma dn$. Общую величину работы,

Если состояние системы может быть представлено на (V, p) -диаграмме, то выполненная во время процесса работа будет иметь простое геометрическое толкование. Рассмотрим переход от начального состояния, обозначенного точкой A , к конечному состоянию, показанному точкой B (рис. 3). Этот переход можно изобразить кривой, соединяющей A и B , форма которой зависит от вида рассматриваемого процесса. Работа, совершенная в течение этого процесса, выражается интегралом

$$L = \int_{V_A}^{V_B} p dV, \quad (5)$$

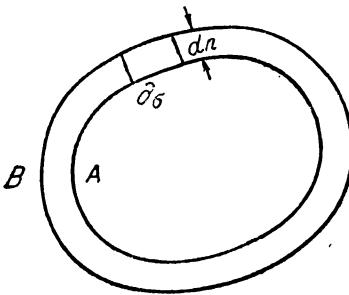


Рис. 2.

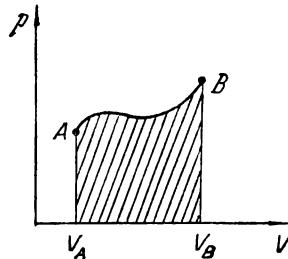


Рис. 3.

где V_A и V_B — объемы, соответствующие состояниям A и B . Этот интеграл, а следовательно, и сделанная работа геометрически могут быть представлены заштрихованной на рис. 3 площадью.

Особенно важны такие процессы, в которых начальное и конечное состояния одинаковы. Они называются *циклическими* процессами, или *циклами*. Цикл — процесс, при котором система возвращается к своему начальному состоянию. Если состояние системы представить на диаграмме (V, p) , то цикл можно изобразить такой замкнутой кривой, как кривая $ABCD$ (рис. 4).

совершенной в течение бесконечно малого процесса, получаем, интегрируя данное выражение по всей поверхности σ сосуда. Так как p постоянно, то мы получим

$$dL = p \int d\sigma dn.$$

Из рис. 2 видно, что изменение объема dV сосуда выражается в виде интеграла по поверхности

$$dV = \int d\sigma dn.$$

Сравнивая эти два уравнения, опять приходим к уравнению (3).

Работу L , выполненную системой во время циклического процесса, геометрически можно представить площадью, заключенной внутри кривой, изображающей цикл. Пусть A и C — точки, соответствующие наименьшему и наибольшему значениям абсциссы цикла, и пусть соответственно A' и C' — их проекции. Работа, выполняемая во время части процесса ABC , положительна и равна площади $ABCC'A'A$. Работа, выполненная во время остальной части процесса CDA , является отрицательной и количественно равна площади $CC'A'ADC$. Окончательно: совершенная положительная работа есть разность между этими двумя площадями и, следовательно, равна площади, ограниченной кривой, изображающей цикл.

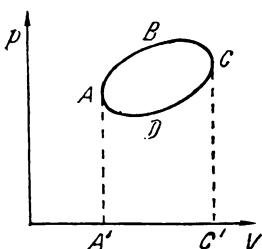


Рис. 4.

Следует подчеркнуть, что проделанная работа является положительной, так как цикл протекал по направлению хода часовой стрелки. Если же он совершается в направлении против хода часовой стрелки, то работа, которая на этот раз является отрицательной, снова будет представлена площадью, ограниченной кривой, описывающей цикл.

Процесс, при котором система не совершает внешней работы, называется **изохорическим**.

Работа dL , выполняемая в течение бесконечно малого элемента процесса, задается, согласно уравнению (3), произведением $p dV$. Для изохорического процесса $dV = 0$, или, после интегрирования,

$$V = \text{const.}$$

Таким образом, изохорический процесс есть процесс, происходящий при постоянном объеме, что оправдывает его название. Следует, однако, отметить что понятие изохорического процесса является более общим, так как оно требует, чтобы для данного процесса $dL = 0$, даже когда работа не может быть представлена уравнением (3).

Процессы, во время которых давление или температура системы остаются постоянными, называются соответственно **изобарическими** и **изотермическими**.

2. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Уравнение состояния системы, которая содержит определенное количество газа, занимающего объем V при температуре t и давлении p , может быть выражено простым аналитическим законом. Мы получим уравнение состояния газа в простейшей форме, заменив эмпирическую шкалу температур t новой температурной шкалой T .

Временно определим T как температуру, показываемую газовым термометром, в котором газ содержится при очень низком постоянном давлении.

Тогда температура T пропорциональна объему, занимаемому газом. Хорошо известно, что показания различных газовых термометров в этих условиях в значительной степени не зависят от природы содержащегося в них газа при условии, что он достаточно далек от конденсации. Однако увидим далее (раздел 9), что можно определить ту же шкалу температур T из общих термодинамических соображений совершенно независимо от каких бы то ни было специальных свойств газов.

Температура T называется абсолютной температурой. Ее единицы выбраны таким образом, чтобы разность температур между точками кипения и замерзания воды при давлении, равном одной атмосфере, была равна 100° . Тогда, как известно, точка замерзания воды соответствует абсолютной температуре $273,1^\circ$.

Уравнение состояния системы, содержащей m граммов газа с молекулярным весом M , записывается следующим образом:

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (6)$$

R является универсальной постоянной, т. е. имеет одну и ту же величину для всех газов: $R = 8,314 \cdot 10^7$ эрг/град, или (см. раздел 3) $R = 1,986$ кал/град. Уравнение (6) называется уравнением состояния идеального газа; оно включает в себя законы Бойля, Гей-Люссака и Авогадро.

Ни один из реальных газов не подчиняется уравнению (6) точно. Вещество, которое точно подчиняется уравнению (6), называется идеальным газом.

Для грамм-молекулы или моля газа, т. е. для числа граммов газа, равного его молекулярному весу, имеем $m = M$, поэтому уравнение (6) сводится к

$$pV = RT. \quad (7)$$

Используя (6) или (7), можно выразить плотность газа ρ через давление и температуру:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT}. \quad (8)$$

Для изотермического превращения идеального газа (превращения при постоянной температуре) имеем

$$pV = \text{const.}$$

На диаграмме (p , V) изотермическое превращение идеального газа представится, таким образом, равнобочной гиперболой, асимптотами которой являются оси V и p .

Легко можно вычислить работу, совершаемую газом во время изотермического расширения от начального объема V_1 до конечного V_2 . Сделаем это, воспользовавшись уравнениями (5) и (6):

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (9)$$

где p_1 и p_2 — соответственно начальное и конечное давления. Для одного моля газа имеем

$$L = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (10)$$

Смесь различных газов подчиняется законам, тождественным тем, которым подчиняются химически однородные газы. Мы назовем парциальным давлением компоненты смеси то давление, которое оказывала бы эта компонента, если бы она одна была помещена в объем, занимаемый смесью при температуре смеси. Теперь можно сформулировать закон Дальтона: *давление, производимое смесью газов, равно сумме парциальных давлений всех компонент, содержащихся в смеси.*

Этому закону реальные газы подчиняются лишь приближенно но предполагается, что он совершенно точен для идеальных газов

Задачи

1. Подсчитайте работу, выполненную телом, расширяющимся от начального объема в 3,12 л до конечного объема 4,01 л при давлении 2,34 атм.
2. Подсчитайте давление 30 г водорода внутри сосуда емкостью 1 м³ при температуре 18° С.
3. Подсчитайте плотность и удельный объем водорода при температуре 0° С.
4. Подсчитайте работу, выполненную 10 г кислорода, расширяющегося изотермически при 20° С, если давление изменилось от 1 до 0,3 атм.

Г Л А В А II

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

3. ФОРМУЛИРОВКА ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики представляет собой формулировку принципа сохранения энергии для термодинамических систем. Таким образом, можно сказать, что изменение энергии системы во время процесса равно количеству энергии, которое система получает от среды.

Чтобы уточнить это определение, необходимо выяснить значение выражений «энергия системы» и «энергия, которую система получает от окружающей ее среды во время процесса».

В чисто механических изолированных системах энергия равна сумме потенциальной и кинетической энергий и, следовательно, является функцией динамического состояния системы, потому что знание динамического состояния системы эквивалентно знанию положения и скоростей всех точечных масс, содержащихся в системе. Если никакие внешние силы не действуют на систему, энергия остается постоянной. Таким образом, если A и B — два последовательные состояния изолированной системы, а U_A и U_B — соответствующие им энергии, то

$$U_A = U_B.$$

Когда на систему действуют внешние силы, то не обязательно сохраняется равенство U_A и U_B . Если $-L$ представляет работу, совершаемую внешними силами в процессе перехода от начального состояния A к конечному B ($+L$ — работа, выполняемая системой), то динамический принцип сохранения энергии приобретает такой вид:

$$U_B - U_A = -L. \quad (11)$$

Из этого уравнения следует, что работа L , выполняемая во время процесса, зависит только от крайних состояний процесса A и B и не зависит от пути, по которому происходил процесс между A и B .

Предположим теперь, что мы не знаем законов взаимодействия различных точечных масс в нашей динамической системе. Тогда мы не сможем подсчитать энергию системы, находящейся в данном динамическом состоянии. Однако, используя уравнение (11), мы тем не менее можем опытным путем определить энергию нашей системы. Энергию произвольно выбранного состояния O нашей системы примем равной нулю:

$$U_O = 0. \quad (12)$$

Впредь будем ссылаться на это состояние как на стандартное состояние системы. Рассмотрим теперь некоторое другое состояние A . Воздействуя на систему внешними силами, мы можем перевести ее из стандартного состояния, в котором, как мы предполагали, она находилась первоначально, в состояние A . Пусть L_A означает работу, совершаемую системой во время этого процесса ($-L_A$, как и раньше, является работой, выполняемой внешними силами над системой).

Применяя уравнение (11) к нашему процессу и вспоминая определение (12), находим, что

$$U_A = -L_A. \quad (13)$$

Это уравнение может быть использовано для опытного определения энергии U_A нашей системы в состоянии A .

Очевидно, при определении (13) необходимо иметь в виду, что работа L_A зависит только от состояний O и A и не зависит от пути, по которому прошел процесс от O до A . Мы уже отметили, что это свойство следует из (11). Если бы оно не было обнаружено на опыте, то это означало бы, что энергия не сохраняется в нашей системе, или что, кроме механической работы, должны быть приняты в расчет другие виды превращения энергии.

Теперь предположим, что работа, выполняемая механической системой во время какого-либо процесса, зависит лишь от его начального и конечного состояний, и мы можем использовать (13) как определение энергии.

Можно вывести равенство (11) непосредственно из (13) следующим образом: процесс между любыми двумя состояниями A и B всегда может быть выполнен как последовательность двух процессов: от A до стандартного состояния O и затем от O до B .

Так как система совершает при этих двух процессах работу $-L_A$ и $+L_B$, то окончательная величина работы, выполненной во время процесса от A до B (она не зависит от пути, по которому совершается процесс), составляет:

$$L = -L_A + L_B.$$

Теперь из (13) и аналогичного уравнения

$$U_B = -L_B,$$

получаем

$$U_B - U_A = -L,$$

что идентично (11).

Наконец заметим, что определение (13) не является единственным возможным, так как оно зависит от выбора стандартного состояния O . Если бы вместо O мы выбрали другое стандартное состояние O' , то получили бы другую величину U'_A для энергии состояния A . Однако можно легко показать, что U'_A и U_A отличаются лишь на аддитивную константу. Действительно, процесс от O' до A можно считать суммой двух процессов: одного, идущего от O' до O , и другого — от O до A . Работа L'_{A} , совершаемая системой при прохождении от O' до A , равна

$$L'_{A} = L_{O'O} + L_A,$$

где $L_{O'O}$ — работа, выполняемая при переходе от O' до O . Тогда

$$U_A = -L_A; \quad U'_A = -L'_{A},$$

так что

$$U_A - U'_A = L_{O'O}.$$

Это показывает, что значения энергии, основанные на двух определениях, различаются только аддитивной константой. Эта неопределенность, возникающая при определении энергии, представляет собой, как известно, существенную особенность понятия энергии. Но так как на практике всегда рассматривается только разность энергий, то дополнительная константа не влияет на окончательные результаты. Единственным предположением, положенным в приведенное выше эмпирическое определение энергии, является то, что общее количество работы, совершаемое системой, зависит лишь от начального и конечного состояний процесса. Мы уже отметили, что если это предположение противоречит опыту и если мы, тем не менее, не желаем отменять принцип сохранения энергии, то следует допустить существование, кроме механической работы, другого способа обмена энергией между системой и окружающей ее средой.

Возьмем, например, систему, состоящую из некоторого количества воды. Рассмотрим два состояния A и B этой системы при атмосферном давлении. Пусть температуры системы в этих двух состояниях будут соответственно t_A и t_B , причем $t_A < t_B$. Можно перевести нашу систему от A к B двумя различными путями.

Первый путь. Нагреваем воду, помещая ее над пламенем, и повышаем температуру от начальной величины t_A до конечной t_B .

Внешняя работа, совершаемая системой во время процесса, практически равна нулю. Она была бы в точности равна нулю, если бы изменение температуры не сопровождалось изменением объема воды. В действительности, однако, объем воды во время процесса изменяется незначительно, так что совершается небольшая работа (см. уравнение (3)). В наших рассуждениях будем пренебрегать этой малой величиной работы.

Второй путь. Повышаем температуру воды от t_A до t_B , нагревая ее посредством трения. С одного конца сосуда погружаем в воду маленькую установку из прикрепленных к оси лопастей, которые, вращаясь, размешивают воду. Температура воды возрастает непрерывно до тех пор, пока лопасти продолжают вращаться. Но так как вода оказывает сопротивление движению лопастей, то мы должны совершить механическую работу, чтобы лопасти находились в движении до тех пор, пока будет достигнута конечная температура t_B . В соответствии с этим лопасти выполняют в воде значительную положительную работу; причем такое же количество отрицательной работы совершается водой, создающей сопротивление движению лопастей.

Следовательно, работа, совершаемая системой при переходе из состояния A в состояние B , зависит от того, переводится ли система от A к B по первому или же по второму пути.

Если мы предполагаем, что принцип сохранения энергии остается верным для нашей системы, то нужно допустить, что энергия, которая во втором случае передается воде в форме механической работы вращения лопастей, в первом случае передается воде в немеханической форме. Эта форма энергии называется *теплотой*. Таким образом, мы приходим к выводу, что теплота и механическая работа эквивалентны, т. е. являются двумя различными видами одного и того же, а именно — энергии. Отсюда следует, что мы должны объединить названием «работа» также действие электрических и магнитных сил наравне с механической работой. Однако первые два вида работы редко рассматриваются в термодинамике.

Чтобы выразить в более точной форме тот факт, что теплота и работа эквивалентны, продолжим рассмотрение.

Сначала поместим нашу систему в сосуд с нетеплопроводящими стенками, чтобы предотвратить обмен тепла с окружающей средой*. Мы, однако, полагаем, что система и окружающая среда могут воздействовать друг на друга (например, система заключена в цилиндр с нетеплопроводящими стенками, но с подвижным поршнем.) Обмен энергией между внутренней и наружной частями

* Необходимо, правда, упомянуть, что не существует идеальных термических изоляторов. Нужная термическая изоляция, однако, может быть приближенно получена при помощи хорошо известных в калориметрии методов.

сосуда может теперь происходить только в форме работы, а из принципа сохранения энергии следует, что величина работы, совершаемой системой во время процесса, зависит лишь от начального и конечного состояний процесса*.

Мы можем теперь использовать эмпирическое определение энергии (13) и рассматривать энергию U как функцию одного лишь состояния системы**.

Обозначая через $\Delta U = U_B - U_A$ изменение энергии системы, происходящее во время перехода от состояния A к состоянию B , мы можем написать уравнение (11), которое применимо к этой термически изолированной системе, в следующей форме:

$$\Delta U + L = 0. \quad (14)$$

Если наша система термически не изолирована, то левая часть уравнения (14), вообще говоря, будет отличаться от нуля, потому что тогда обмен энергией может происходить в форме тепла. Поэтому заменим уравнение (14) более общим:

$$\Delta U + L = Q, \quad (15)$$

где Q равно нулю при процессах, происходящих в термически изолированных системах, и в общем случае отличается от нуля. Величину Q можно физически интерпретировать как количество энергии, получаемой системой в форме, отличающейся от работы. Это непосредственно следует из того факта, что изменение энергии системы ΔU должно быть равно общему количеству энергии, получаемому системой от окружающей ее среды. Но из (15)

$$\Delta U = -L + Q,$$

а $-L$ — энергия в форме работы. Отсюда Q должно представлять энергию в других формах.

Вводя определение, мы назовем Q количеством тепла, полученного системой во время процесса.

* Формально было бы точнее, хотя и более абстрактно, изложить содержание предыдущих фраз таким образом. Эксперименты показывают, что существуют некоторые вещества, называемые термоизоляторами, которые имеют следующие свойства: если система полностью заключена в термоизолятор, так что может совершаться обмен работой между внутренней и наружной частями, то величина работы, выполненной системой в течение процесса, зависит лишь от начального и конечного состояний.

** Следует отметить, что если уравнение (13) применимо к энергии состояния A нашей системы, то можно перевести систему, пока она изолирована, из стандартного состояния O в состояние A . Далее мы покажем (см. раздел 13), что этот процесс не всегда возможен без изменения теплоты. Однако в таких случаях всегда может совершаться обратный процесс $A \rightarrow O$. Работа, выполняемая системой во время обратного процесса, равна $-L_A$, потому что уравнение (13) можно применять также и к этим случаям.

Для циклического процесса уравнение (15) принимает очень простую форму. Так как начальные и конечные состояния цикла одинаковы, то изменение энергии равно нулю: $\Delta U = 0$.

Таким образом, уравнение (15) принимает вид

$$L = Q, \quad (16)$$

т. е. работа, совершаемая системой в течение циклического процесса, равна теплоте, поглощенной системой.

Важно установить связь между абстрактным и элементарным калориметрическим определением теплоты. Калориметрическая единица теплоты, калория, определяется как количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1 г воды от 14 до 15°C при атмосферном давлении. Таким образом, для того, чтобы повысить температуру m граммов воды от 14 до 15°C при атмосферном давлении, требуется m калорий теплоты. Пусть Δu_c означает изменение энергии 1 г воды, а l_c — работу, проделанную в результате ее расширения, когда температура повышается от 14 до 15°C при атмосферном давлении. Для m граммов воды изменение энергии и проделанная работа составляют:

$$\Delta U_c = m\Delta u_c; \quad L_c = ml_c. \quad (17)$$

Рассмотрим теперь систему S , которая подвергается изменению. Чтобы измерить теплообмен между системой и окружающими телами, поместим систему в калориметр, содержащий m граммов воды при 14°C. Выбираем массу воды таким образом, чтобы после завершения процесса температура ее достигла 15°C.

Так как идеальный калориметр термически совершенно изолирован, то сложная система, состоящая из системы S и воды в калориметре, в течение процесса термически изолирована. Поэтому мы можем применить уравнение (14) к этому процессу.

Общее изменение энергии

$$\Delta U = \Delta U_S + \Delta U_c,$$

где ΔU_S — изменение энергии системы S и ΔU_c — изменение энергии воды калориметра. Подобно этому для всей проделанной работы имеем

$$L = L_S + L_c.$$

Затем из (14) запишем

$$\Delta U_S + \Delta U_c + L_S + L_c = 0,$$

или по (17):

$$\Delta U_S + L_S = -(\Delta U_c + L_c) = -m(\Delta u_c + l_c).$$

Но, согласно определению (15), $\Delta U_S + L_S$ — количество теплоты Q_S , полученной системой S . Таким образом, имеем

$$Q_S = -m(\Delta u_c + l_c). \quad (18)$$

Отсюда видим, что количество теплоты пропорционально m .

С другой стороны, тот факт, что m граммов воды калориметра нагрелось от 14 до 15°C в калориметре, означает, что m калорий теплоты были переданы системой S калориметру, т. е. система S получила $-m$ калорий, или, другими словами, Q_S , выраженное в калориях, равно $-m$. Мы видим также, используя (18), что количество теплоты, выраженное уравнением (15), пропорционально количеству теплоты, выраженному в калориях, причем коэффициентом пропорциональности является $(\Delta u_c + l_c)$.

Согласно уравнению (15), теплота измеряется в единицах энергии (эргах). Постоянное соотношение между эргами и калориями было измерено многими исследователями, которые установили, что

$$1 \text{ кал} = 4,185 \cdot 10^7 \text{ эрг.} \quad (19)$$

В дальнейшем мы обычно будем выражать теплоту в энергетических единицах.

Уравнение (15), которое является точной формулировкой эквивалентности теплоты и работы, описывает первый закон термодинамики.

4. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА К СИСТЕМАМ, СОСТОЯНИЕ КОТОРЫХ МОЖЕТ БЫТЬ ИЗОБРАЖЕНО НА ДИАГРАММЕ (V, p)

Теперь мы применим первый закон термодинамики к таким системам, как однородная жидкость, состояние которой может быть определено двумя из трех переменных: V , p , T . Тогда любая функция состояния системы, например ее энергия U , будет функцией двух переменных, которые выбраны для того, чтобы определить состояние системы.

Чтобы избежать неправильного понимания того, какая величина является независимой переменной при вычислении частной производной, мы будем заключать символ частной производной в скобки и помещать внизу скобок ту величину, которая при частном дифференцировании остается постоянной. Таким образом, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ означает, что это — производная от энергии U по T при постоянном V , где T и V взяты как независимые переменные. Отметим, что приведенное выражение, вообще говоря, отличается от $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$, потому что в первом случае объем сохраняется постоянным, тогда как во втором — постоянным остается давление.

Теперь рассмотрим в нашей системе бесконечно малый процесс, т. е. процесс, при котором независимые переменные изменяются на бесконечно малую величину. Мы применим к этому процессу пер-

вый закон термодинамики, выраженный уравнением (15). Вместо ΔU , L и Q следует написать dU , dL , dQ , чтобы указать на бесконечно малый характер этих величин. Тогда получим

$$dU + dL = dQ. \quad (20)$$

Так как для нашего процесса dL определяется выражением (3), то имеем

$$dU + p dV = dQ. \quad (21)$$

Если мы выбираем T и V независимыми переменными, то U становится функцией этих переменных, поэтому

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

и (21) примет вид

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = dQ. \quad (22)$$

Аналогично, выбирая T и p независимыми переменными, имеем

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp = dQ. \quad (23)$$

Считая, наконец, V и p независимыми переменными, получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV = dQ. \quad (24)$$

Теплоемкость тела $\frac{dQ}{dT}$ есть, по определению, отношение бесконечно малого количества поглощенной теплоты к бесконечно малому повышению температуры, вызванному этой теплотой. Вообще теплоемкость тела будет различной в зависимости от того, нагревается тело при постоянном объеме или при постоянном давлении. Пусть C_V и C_p — теплоемкости соответственно при постоянном объеме и постоянном давлении.

Простое выражение для C_V может быть получено из (22). Для бесконечно малого процесса при постоянном объеме $dV=0$, откуда

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (25)$$

Подобным же образом, используя уравнение (23), находим следующее выражение для C_p :

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (26)$$

Второй член в правой части формулы описывает собой эффект, оказываемый на теплоемкость работой, которая совершается во

время расширения. Аналогичный член отсутствует в (25), так как в данном случае объем остается постоянным — не происходит никакого расширения.

Теплоемкость одного грамма вещества называется удельной теплоемкостью этого вещества, а теплоемкость одного моля — молярной теплоемкостью.

Удельные и молярные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении определяются формулами (25) и (26), если вместо произвольного количества взять соответственно один грамм или один моль вещества.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА К ГАЗАМ

В случае газа мы можем конкретизировать зависимость энергии состояния от определяющих это состояние переменных величин. Принимаем T и V за независимые переменные и сначала докажем, что энергия является функцией температуры T и не зависит от объема. Подобно многим другим свойствам газов это свойство лишь приближенно верно для реальных газов. Предполагается, что точно оно выполняется для идеальных газов. В разделе 14, исходя из второго закона термодинамики, мы сделаем вывод, что энергия любого тела, подчиняющаяся уравнению состояния идеального газа (7), не должна зависеть от объема V . Сейчас, однако, мы приведем экспериментальное доказательство этой теоремы для газа; эксперименты были выполнены Джоулем.

Внутри калориметра Джоуль помещал сосуд, имеющий две камеры A и B , соединенные трубкой (рис. 5). Он наполнил камеру A газом и откачал камеру B , причем сначала обе камеры были перекрыты краном в соединяющей их трубке. После того, как термометр, помещенный в калориметр, показал, что наступило термическое равновесие, Джоуль открыл кран, вследствие чего газ поступал из A в B до тех пор, пока давление не стало всюду одинаковым. При этом он обнаружил лишь очень небольшое изменение в показаниях термометра. Это означало, что практически не происходил переход тепла от калориметра к камере и наоборот. Предполагается, что если бы этот опыт был выполнен с идеальным газом, то изменения температуры не было бы вовсе.

Применим теперь первый закон к описанному выше процессу. Так как $Q = 0$, то из уравнения (15) для системы из двух камер и заключенного в них газа имеем

$$\Delta U + L = 0,$$

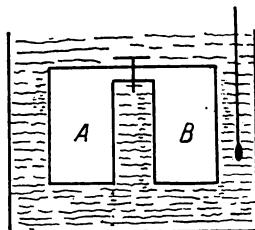


Рис. 5.

где L — работа, совершаемая системой, и ΔU — изменение энергии системы.

Поскольку объемы камер A и B , составляющих систему, не изменились во время опыта, то система не могла выполнить внешней работы, т. е. $L = 0$. Поэтому

$$\Delta U = 0,$$

т. е. энергия системы и, следовательно, энергия газа не изменяется.

Рассмотрим теперь процесс в целом. Сначала газ занимал объем A , а в конце процесса заполнял обе камеры A и B , т. е. объем его изменялся. Однако опыт показывает, что в результате процесса не изменилась температура газа. Так как не произошло изменения энергии во время процесса, то следует заключить, что изменение объема при постоянной температуре не приводит к изменению энергии. Другими словами, *энергия идеального газа является функцией только температуры и не зависит от объема*. Поэтому для энергии идеального газа можно записать

$$U = U(T). \quad (27)$$

Чтобы определить вид этой зависимости, можно использовать результаты опыта, показывающего, что теплоемкость газа при постоянном объеме лишь слабо зависит от температуры. Предположим, что для идеального газа теплоемкость строго постоянна. В данном разделе мы уже ссылались на понятие моль газа; пусть C_V и C_p обозначают молярную теплоемкость соответственно при постоянном объеме и постоянном давлении.

Поскольку U зависит только от T , то нет особой необходимости указывать, что объем постоянный в уравнении (25); так что для идеального газа можно записать

$$C_V = \frac{dU}{dT}. \quad (28)$$

Так как величина C_V предполагается постоянной, то после интегрирования получаем

$$U = C_V T + W, \quad (29)$$

где W — константа интегрирования, которая представляет энергию газа при температуре абсолютного нуля*.

* Эта дополнительная константа влияет на окончательные результаты вычислений только тогда, когда происходят химические процессы или изменяется агрегатное состояние веществ (см., например, главу VI). Во всех остальных случаях можно дополнительную константу положить равной нулю.

В применении к идеальному газу уравнение (21), выражающее первый закон термодинамики для бесконечно малых процессов, принимает форму

$$C_V dT + p dV = dQ. \quad (30)$$

Дифференцируя уравнение (7) для одного моля идеального газа, получаем

$$p dV + V dp = R dT. \quad (31)$$

Подставляя его в (30), находим

$$(C_V + R) dT - V dp = dQ. \quad (32)$$

Так как для процесса при постоянном давлении $dp = 0$, то это уравнение дает

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = C_V + R, \quad (33)$$

т. е. разность между молярной теплоемкостью газа при постоянном давлении и при постоянном объеме равна газовой постоянной R .

Такой же результат можно получить из (26), (29) и (7). Действительно, для идеального газа из (29) и (7) имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial U}{\partial T} = C_V; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{RT}{p} \right)_p = \frac{R}{p}.$$

Подставляя эти выражения в (26), снова получаем (33).

При помощи кинетической теории газов можно показать, что

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3}{2} R \text{ для одноатомного газа и} \\ C_V &= \frac{5}{2} R \text{ для двухатомного газа.} \end{aligned} \quad (34)$$

Принимая эти величины, которые хорошо согласуются с опытом, из (33) делаем вывод, что

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{5}{2} R \text{ для одноатомного газа и} \\ C_p &= \frac{7}{2} R \text{ для двухатомного газа.} \end{aligned} \quad (35)$$

Если обозначим

$$K = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}, \quad (36)$$

то также получим

$$\begin{aligned} K &= \frac{5}{3} \text{ для одноатомного газа и} \\ K &= \frac{7}{5} \text{ для двухатомного газа.} \end{aligned} \quad (37)$$

6. АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗАХ

Говорят, что термодинамическая система совершает адиабатический процесс, если он обратим и если система термически изолирована, так что во время процесса не может происходить теплообмена между системой и окружающей ее средой.

Можно адиабатически расширять или сжимать газ, помещая его в цилиндр с нетеплопроводящими стенками и поршнем, медленно перемещая поршень наружу или внутрь. Если дать возможность газу адиабатически расширяться, то он произведет внешнюю работу, и величина L в уравнении (15) будет положительной.

Так как газ термически изолирован ($Q = 0$), то значение ΔU должно быть отрицательным, т. е. во время адиабатического расширения энергия газа уменьшается. Зависимость энергии от температуры определяется уравнением (29), из которого следует, что уменьшение энергии означает также и уменьшение температуры газа.

Чтобы получить количественное соотношение между изменением температуры и объема в результате адиабатического расширения газа, заметим, что, поскольку $dQ = 0$, то уравнение (30) можно представить в виде

$$C_V dT + p dV = 0.$$

Используя уравнение состояния $pV = RT$, можно исключить p из приведенного выше уравнения и получить

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

или

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0.$$

Интегрирование дает

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const.}$$

Потенцируя, получаем

$$TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{const.}$$

Используя определение (36), можно написать предыдущее уравнение в форме

$$TV^{\kappa-1} = \text{const.} \quad (38)$$

Это уравнение показывает нам количественно, как адиабатическое изменение объема идеального газа влияет на изменение его температуры. Если, например, объем двухатомного газа адиабатически расширить вдвое по сравнению с начальным, то, по-

лагая, согласно (37), $K = \frac{7}{5}$, из уравнения (38) находим, что температура понизится в отношении $1:2^{0.4} = 1:1,32$.

Используя уравнение состояния $pV = RT$, можем выразить уравнение (38), соответствующее адиабатическому процессу, в следующей форме:

$$pV^K = \text{const}; \quad (39)$$

$$\frac{T}{p^{\frac{K-1}{K}}} = \text{const}. \quad (40)$$

Уравнение (39) следует сравнить с уравнением

$$pV = \text{const},$$

выражающим изотермический процесс. На диаграмме (V, p) изотермы являются семейством равнобочных гипербол, адиабаты же, представленные уравнением (39), качественно похожи на гиперболы, но они идут круче, потому что $K > 1$. Изотермы и адиабаты изображены на рис. 6, первые — сплошными линиями, вторые — пунктиром.

Интересным и простым приложением теории адиабатического расширения газов является вычисление изменения температуры атмосферы высоко над уровнем моря. Основной причиной изменения температуры являются конвекционные токи в тропосфере, которые непрерывно перемещают воздух из низших слоев в высшие и из высших в низшие. Когда воздух с уровня моря поднимается в верхние слои с низким давлением, он расширяется. Так как воздух — плохой проводник тепла, то тепло от окружающего воздуха очень плохо передается поднимающемуся воздуху, поэтому можно считать, что происходит адиабатическое расширение. Соответственно понижается температура поднимающегося воздуха. С другой стороны, воздух верхних слоев атмосферы, погружаясь в нижние слои, испытывает адиабатическое сжатие, вследствие чего повышается температура.

Чтобы подсчитать изменение температуры, рассмотрим столб воздуха с поперечным сечением, равным единице. Сосредоточим внимание на слое высотой dh , нижняя поверхность которого расположена на расстоянии h над уровнем моря. Если p — давление на нижней поверхности, то давление на верхней поверхности составит $p + dp$, где dp представляет изменение давления под воздействием веса воздуха, находящегося в слое. Если g — ускорение

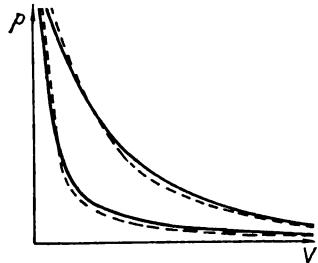


Рис. 6.

силы тяжести, а ρ — плотность воздуха, то вес воздуха в слое равен $\rho g dh$. Так как увеличение высоты сопровождается уменьшением давления, то

$$dp = -\rho g dh, \quad (41)$$

или, учитывая (8),

$$dp = -\frac{gM}{R} \frac{p}{T} dh,$$

где M — средний молекулярный вес воздуха; $M = 28,88$. После логарифмирования и дифференцирования (40) получаем

$$\frac{dT}{T} = \frac{K-1}{K} \frac{dp}{p}.$$

Это вместе с предыдущим уравнением дает

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{K-1}{K} \frac{gM}{R}. \quad (42)$$

Полагая

$$K = \frac{7}{5}; \quad g = 980,665; \quad M = 28,88; \quad R = 8,214 \cdot 10^7,$$

получим

$$\frac{dT}{dh} = -9,8 \cdot 10^{-5} \text{ град/см} = -9,8 \text{ град/км}.$$

В действительности эта величина несколько больше, чем наблюдаемое среднее снижение температуры в зависимости от высоты над уровнем моря. Разница объясняется главным образом тем, что мы пренебрегли эффектом конденсации водяного пара в расширяющихся массах воздуха.

ЗАДАЧИ

1. Подсчитайте изменение энергии системы, которая совершает $3,4 \cdot 10^8$ эрг работы и поглощает 32 кал тепла.

2. Сколько калорий поглощается тремя молями идеального газа, изотермически расширяющегося от начального давления в 5 атм до конечного давления в 3 атм при температуре 0°C ?

3. Один моль двухатомного идеального газа совершает процесс от начального состояния, при котором температура и объем газа соответственно равны 291°K и 21000 см^3 , к конечному состоянию, в котором температура и объем равны 305°K и 12700 см^3 . Процесс изображается на диаграмме (V, p) прямой линией. Найти совершаемую системой работу и поглощаемое ею тепло.

4. Двухатомный газ адиабатически расширяется до объема в 1,35 раза больше начального. Начальная температура равна 18°C . Какая конечная температура?

ГЛАВА III

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

7. ФОРМУЛИРОВКА ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики был сформулирован как невозможность построить машину, которая могла бы создавать энергию. Однако он не накладывает ограничений на превращение энергии из одного вида в другой. Таким образом, на основе одного лишь первого закона всегда имеется возможность превратить теплоту в работу или работу в теплоту, если только общее количество теплоты эквивалентно общему количеству работы. Это, безусловно, верно для превращения работы в теплоту. Тело (безразлично с какой температурой) всегда можно нагреть трением, получая количество энергии в форме тепла, точно равное проделанной работе. Подобным же образом электрическая энергия всегда может быть превращена в теплоту при прохождении электрического тока через сопротивление. Однако существуют определенные ограничения при превращении теплоты в работу. Если бы этого не было, то можно было бы построить машину, которая смогла бы путем охлаждения окружающих тел превращать взятую из окружающей среды теплоту в работу.

Так как запасы тепловой энергии, содержащиеся в земле, воде и атмосфере, практически не ограничены, то такая машина была бы для всех практических целей эквивалентна *perpetuum mobile*. Такую гипотетическую машину называют *perpetuum mobile* второго рода.

Второй закон термодинамики исключает возможность построения *perpetuum mobile* второго рода. Чтобы точно сформулировать этот закон, определим, что означает выражение «источник теплоты при данной температуре».

Тело с температурой t , поставленное в такие условия, что оно может изменять теплоту, но не может совершать работу, взаимодействуя с окружающей средой, называется источником теплоты при температуре t . В качестве примера можем рассмотреть тела, заключенные в жесткую оболочку или подвергающиеся незначитель-

ному изменению объема. Масса воды, которая имеет повсюду температуру t , может быть принята за источник теплоты, так как ее объем практически постоянен.

Мы можем теперь установить второй закон термодинамики в следующей форме: *невозможен процесс, единственным конечным результатом которого будет превращение в работу теплоты, извлеченной из источника, имеющего всюду одинаковую температуру* (постулат Кельвина)*.

Экспериментальное доказательство справедливости закона состоит главным образом в неудаче всех попыток сконструировать *perpetuum mobile* второго рода.

Второй закон может быть выражен также следующим образом: *невозможен процесс, единственным конечным результатом которого был бы переход теплоты от тела с данной температурой к телу с более высокой температурой* (постулат Клаузиуса).

До сих пор мы, однако, пользовались только опытной температурной шкалой. Чтобы дать точную формулировку постулата Клаузиуса, следует сначала определить, что мы подразумеваем, когда говорим, что одно тело имеет более высокую температуру, чем другое. Если привести два тела, имеющих различную температуру, в тепловой контакт, то теплота самопроизвольно перейдет от одного из них к другому. Таким образом, можно заключить, что тело, из которого теплота переходит, имеет более высокую температуру, чем другое тело. Теперь можно сформулировать постулат Клаузиуса следующим образом: *если при контакте теплота переходит от тела A к другому телу B , то невозможен процесс, единственным конечным результатом которого был бы переход теплоты от B к A .*

Однако следует доказать эквивалентность постулатов Клаузиуса и Кельвина. Для этого нужно доказать, что если постулат Клаузиуса несправедлив, то несправедлив и постулат Кельвина, и наоборот.

* Существенной частью постулата Кельвина является то, что превращение теплоты в работу есть **единственный** конечный результат процесса. Действительно, невозможно превратить в работу теплоту, взятую от источника, имеющего всюду одинаковую температуру, только в том случае, если в конце процесса отсутствуют какие-либо изменения системы.

Рассмотрим, например, изотермическое расширение идеального газа, который находится в тепловом контакте с источником теплоты при температуре T . Так как энергия газа зависит только от температуры, а температура не изменяется во время процесса, то мы должны иметь $\Delta U = 0$. Из первого закона [уравнение (15)] получаем затем, что $L = Q$, т. е. работа L , совершенная при расширении газа, равна теплоте Q , которую он поглощает из источника. Имеется, таким образом, полное превращение теплоты Q в работу L . Но это не противоречит постулату Кельвина, так как превращение Q в L не является единственным конечным результатом процесса. В конце процесса газ занимает объем больший, чем занимал его вначале.

Предположим, что постулат Кельвина несправедлив. Тогда можно было бы совершить процесс, единственным результатом которого являлось бы полное превращение в работу теплоты, взятой от единственного источника при температуре t_1 . Тогда путем трения можно было бы превратить работу снова в теплоту и благодаря этому поднять температуру тела, независимо от того, какой была его начальная температура t_2 . В частности, температуру t_2 можно было взять такой, чтобы она была выше, чем t_1 . Таким образом, единственным результатом этого процесса был бы переход теплоты от одного тела (источника при температуре t_1) к другому телу с более высокой температурой t_2 , что было бы нарушением постулата Клаузиуса.

Вторая часть доказательства эквивалентности этих двух постулатов требует сначала обсуждения возможности превращения теплоты в работу. Этому вопросу посвящен следующий раздел.

8. ЦИКЛ КАРНО

Согласно постулату Кельвина, невозможно превратить в работу теплоту, полученную от источника однородной температуры, не производя при этом других изменений в системе, включающей источник. Поэтому, чтобы совершить такой процесс, необходимы, по крайней мере, два источника с различными температурами t_1 и t_2 . Имея два таких источника, можно превратить теплоту в работу в ходе следующего процесса, который называется циклом Карно.

Рассмотрим жидкость, состояние которой можно изобразить на диаграмме (V, p) , а также две адиабаты и две изотермы, соответствующие температурам t_1 и t_2 . Эти четыре кривые взаимно пересекаются в четырех точках A, B, C, D , как показано на рис. 7. Пусть AB и CD — две изотермы, соответствующие температурам t_2 и t_1 . AC и BD — две адиабаты. Обратимый цикл превращения $ABDCA$ называется циклом Карно.

Покажем, как в действительности может быть выполнен цикл Карно. Закрываем жидкость в цилиндрический сосуд, имеющий нетеплопроводные боковые стенки и нетеплопроводный поршень, так что теплота может выходить из цилиндра или поступать в него только через основание цилиндра, которое выбирается теплопроводным. Пусть t_1 и t_2 — температуры двух источников теплоты. Источники столь велики, что их температуры практически не изменяются, когда некоторое количество теплоты добавляется к источникам или отнимается от них. Пусть t_2 больше, чем t_1 . Пусть вначале объем и давление жидкости в цилиндре соответственно V_A и p_A (точка A на рис. 7). Так как точка лежит на изотерме, отвечающей температуре t_2 , то сначала температура жидкости равна t_2 . Поэтому, если поместить цилиндр на источник с температурой t_2 , то не произойдет никакого перехода теплоты (рис. 8, A).

Поставив цилиндр на источник с температурой t_2 , медленно поднимаем поршень и таким образом обратимо увеличиваем объем до тех пор, пока он не достигнет величины V_B (рис. 8, B). Эта часть процесса представлена отрезком AB изотермы, отвечающей температуре t_2 . Теперь состояние нашей системы изображается точкой B на рис. 7.

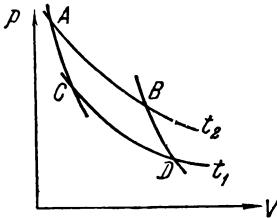


Рис. 7.

Ставим цилиндр на теплоизолятор и очень медленно увеличиваем объем, пока он не достигнет величины V_D (рис. 8, D). Так как система термически изолирована во время этой части процесса, то она изображается на рис. 7 отрезком адиабаты BD . В течение этого адиабатического расширения температура жидкости снижается с t_2 до t_1 , и состояние системы обозначаем точкой D (рис. 7).

Помещая затем цилиндр на источник с температурой t_1 , очень медленно сжимаем жидкость по изотерме DC (рис. 7), пока ее объем не уменьшится до V_C (рис. 8, C). Наконец, снова ставим цилиндр на теплоизолятор и по линии CA очень медленно адиабатически сжимаем жидкость, пока ее температура не повысится до t_2 .

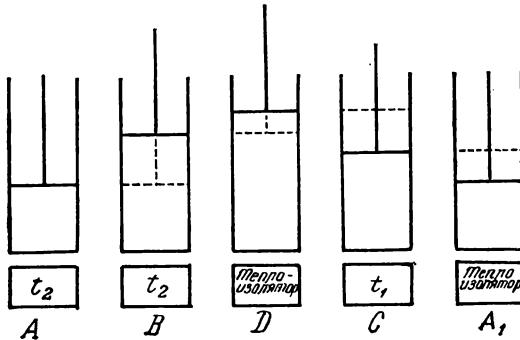


Рис. 8.

Теперь система снова находится в начальном состоянии (рис. 8, A), которое показано точкой A на рис. 7.

Во время изотермического расширения, изображенного отрезком AB , система поглощает количество теплоты Q_2 от источника с температурой t_2 . Во время изотермического сжатия, представленного отрезком DC , система поглощает теплоту Q_1 от источника с температурой t_1 , т. е. отдает теплоту Q_1 источнику с температурой t_1 . Таким образом, общее количество теплоты, поглощенной системой во время цикла, составляет $Q_2 - Q_1$. Пусть L — работа, проделан-

ная системой во время процесса. Она равна площади, ограниченной циклом на рис. 7. Используя уравнение (16), которое выражает первый закон термодинамики для цикла, имеем

$$L = Q_2 - Q_1. \quad (43)$$

Из этого уравнения видно, что только часть теплоты, поглощенной системой из источника с более высокой температурой, превращается в цикле Карно в работу; теплота Q_1 передается источнику с меньшей температурой.

Определяем коэффициент полезного действия (к. п. д.) цикла Карно η как отношение работы, совершенной циклом, к количеству теплоты, поглощенной из источника с более высокой температурой.

$$\eta = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (44)$$

Поскольку цикл Карно обратим, он может быть проведен в обратном направлении. Это можно сделать, выполняя все описанные выше процессы в противоположном направлении. При этом цикл потребляет работу L вместо того чтобы производить ее; он поглощает и количество теплоты Q_1 при температуре t_1 и возвращает количество теплоты Q_2 при температуре t_2 .

Первым применением цикла Карно будет окончание доказательства эквивалентности постулатов Клаузиуса и Кельвина. Покажем, что если бы постулат Клаузиуса был не верен, то не верен был бы и постулат Кельвина.

Допустим, вопреки постулату Клаузиуса, что можно передать некоторое количество теплоты Q_2 от источника с температурой t_1 к источнику с более высокой температурой t_2 так, чтобы не произошло больше никаких других изменений в состоянии системы. Тогда при помощи цикла Карно можно было бы поглотить это количество теплоты Q_2 и произвести количество работы L . Так как источник при температуре t_2 получает и отдает то же самое количество теплоты, то в конечном итоге оказывается, что он не изменился. Таким образом, единственным конечным результатом описанного процесса было бы превращение в работу теплоты, извлеченной из источника, имеющего всюду температуру t_1 , но это противоречит постулату Кельвина.

9. АБСОЛЮТНАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

В предыдущем разделе мы по сути дела описали некую машину, которая совершает круговой цикл Карно: производит работу L , поглощая теплоту Q_2 от источника с температурой t_2 и передавая

теплоту Q_1 источнику с более низкой температурой t_1 . Как видим, такая машина работает между температурами t_1 и t_2 .

Рассмотрим теперь произвольную машину, работающую между температурами t_1 (меньшей) и t_2 (большей). Пусть L — работа, совершаемая машиной во время каждого цикла, и пусть Q_2 и Q_1 — количества теплоты, поглощенной за цикл при температуре t_2 и отданной при температуре t_1 . Машина не обязательно должна действовать по циклу Карно; ставится единственное условие: машина должна быть цикличной, т. е. по окончании процесса возвращаться в первоначальное состояние.

Можно легко показать, что если $L > 0$, т. е. если машина совершает положительную работу, то $Q_2 > 0$ и $Q_1 > 0$.

Допустим сначала, что $Q_1 < 0$. Это означало бы, что машина поглощает во время цикла от источника с температурой t_1 теплоту Q_1 . Тогда можно было бы привести два источника в тепловой контакт и позволить теплоте самопроизвольно переходить от более горячего источника с температурой t_2 к более холодному с температурой t_1 до тех пор, пока последний не получит такое же количество теплоты, какое он передал машине во время цикла. Так как источник с температурой t_1 остался бы неизменным и машина снова была бы в своем начальном состоянии, то единственным конечным результатом процесса было бы превращение в работу L теплоты, поглощенной из одного источника, который повсюду имел одинаковую температуру t_2 . Поскольку это противоречит постулату Кельвина, то должно быть $Q_1 > 0$.

Доказать, что $Q_2 > 0$ теперь очень просто. Так как наша машина возвращается после цикла к начальному состоянию, то из первого закона (см. уравнение (16)) имеем

$$L = Q_2 - Q_1.$$

Но $L > 0$ по предположению, и уже доказано, что $Q_1 > 0$, следовательно, мы должны иметь $Q_2 > 0$.

Рассмотрим теперь вторую машину, работающую между теми же температурами t_1 и t_2 . Для нее L' , Q_2' и Q_1' являются величинами, соответствующими L , Q_2 и Q_1 первой машины. Мы докажем следующую основную теорему:

а) если первая машина является обратимой*, то

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{Q_2'}{Q_1'}, \quad (45)$$

б) если вторая машина также обратима, то

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2'}{Q_1'}. \quad (46)$$

* Под обратимой машиной мы понимаем такую машину, которая всюду действует по обратимому циклу.

В первой части теоремы мы ничего не предполагаем о второй машине; таким образом, она может быть обратимой, либо нет.

Если применим уравнение (16) (особый вид первого закона для циклов) к двум нашим машинам, то увидим, что работа, выполненная каждой машиной в течение цикла, должна быть равна разности между теплотой, полученной от источника с температурой t_2 , и теплотой, отданной источнику с температурой t_1 . Таким образом, имеем

$$L = Q_2 - Q_1 \quad (47)$$

и

$$L' = Q_2' - Q_1'. \quad (48)$$

Отношение $\frac{Q_2}{Q_1'}$, конечно, может быть выражено рациональной дробью с любой наперед заданной точностью. В результате можно написать

$$\frac{Q_2}{Q_1'} = \frac{N'}{N}, \quad (49)$$

где N и N' — положительные целые числа.

Рассмотрим теперь процесс, состоящий из N' циклов второй машины и N обратных циклов первой машины. Этот процесс является допустимым, так как мы предположили, что первая машина обратима.

Когда первая машина действует в обратном направлении, она поглощает количество работы L во время каждого обратного цикла, отдавая теплоту Q_2 источнику с температурой t_2 и поглощая теплоту Q_1 из источника с температурой t_1 .

Общее количество работы, выполненной двумя машинами во время описанного выше сложного процесса, составляет

$$L_{\text{общ}} = N'L' - NL.$$

Общее количество теплоты, поглощенной из источника с температурой t_2 , таково:

$$Q_{2, \text{общ}} = N'Q_2' - NQ_2;$$

и общее количество теплоты, отданное источнику t_1 , равно

$$Q_{1, \text{общ}} = N'Q_1' - NQ_1.$$

Из (47) и (48) непосредственно получаем

$$L_{\text{общ}} = Q_{2, \text{общ}} - Q_{1, \text{общ}},$$

но из (49) следует, что

$$Q_{2, \text{общ}} = 0, \quad (50)$$

откуда

$$L_{\text{общ}} = -Q_{1, \text{общ}}. \quad (51)$$

Уравнение (50) устанавливает, что при завершении процесса не происходит изменения количества теплоты у источника с высокой температурой t_2 , а из уравнения (51) видно, что теплота, поглощенная из источника с температурой t_1 (равная $-Q_{1, \text{общ}}$), превращается в работу $L_{\text{общ}}$.

Так как весь процесс составлен из циклов каждой из машин, то по окончании его обе машины вернутся к своим начальным состояниям. Из этого вытекает, что $L_{\text{общ}}$ не может быть положительной, так как если бы она была положительной, то единственным конечным результатом всего процесса должно было быть превращение в работу $L_{\text{общ}}$ теплоты $-Q_{1, \text{общ}}$, поглощенной из источника, который повсюду имеет температуру t_1 . Но это противоречит постулату Кельвина. Следовательно, мы должны получить

$$L_{\text{общ}} \leq 0.$$

Благодаря уравнению (51), это неравенство эквивалентно:

$$Q_{1, \text{общ}} \geq 0;$$

и, вспоминая выражение для $Q_{1, \text{общ}}$, мы получаем

$$N'Q'_1 \geq NQ_1.$$

Если из этого выражения исключим при помощи уравнения (49) N' и N , то, поскольку все величины в (49) положительны, можно записать

$$Q_2Q'_1 \geq Q'_2Q_1,$$

или

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q'_2}{Q'_1},$$

что совпадает с (45).

Для полного доказательства нашей основной теоремы мы должны показать, что если вторая машина также обратима, то надо поставить знак равенства (см. уравнения (46)).

Если вторая машина обратима, то, изменяя направления действия обеих машин и применяя неравенство первой части теоремы, имеем

$$\frac{Q'_2}{Q'_1} \geq \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Полученное неравенство и неравенство (45) должны удовлетворяться в настоящем случае, потому что обе машины обратимы. Но эти неравенства справедливы только в случае равенства.

Мы можем заново сформулировать только что доказанную теорему следующим образом: *если имеются различные циклические тепловые машины, действующие между температурами t_1 и t_2 , и если некоторые из этих машин обратимые, то коэффициент по-*

лезного действия всех обратимых машин одинаков, тогда как необратимые имеют коэффициенты полезного действия, которые не превышают коэффициент полезного действия обратимых машин.

Рассмотрим сначала две обратимые машины. Тот факт, что их коэффициенты полезного действия равны, следует непосредственно из (46) и определения коэффициента полезного действия (44).

Если мы имеем обратимую и необратимую машины, то получаем из неравенства (45)

$$\frac{Q_1}{Q_2} \leq \frac{Q'_1}{Q'_2}.$$

Отсюда

$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} \geq 1 - \frac{Q'_1}{Q'_2}.$$

Сравнивая это с уравнением (44), видим, что коэффициент полезного действия необратимой машины никогда не может превзойти таковой для обратимой машины.

Наша основная теорема показывает, что отношение $\frac{Q_2}{Q_1}$ имеет одинаковую величину для всех обратимых машин, которые работают в интервале одинаковых температур t_1 и t_2 ; т. е., если машины обратимы, это отношение не зависит от их особенностей, а определяется только температурами t_1 и t_2 . Поэтому можно написать

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2), \tag{52}$$

где $f(t_1, t_2)$ — универсальная функция температур t_1 и t_2 . Теперь докажем, что функция $f(t_1, t_2)$ имеет следующее свойство:

$$f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}, \tag{53}$$

где t_0, t_1 и t_2 — три произвольные температуры.

Пусть A_1 и A_2 — две обратимые циклические машины, которые работают соответственно между температурами t_0 и t_1 , t_0 и t_2 . Если A_1 поглощает во время цикла количество теплоты Q_1 при температуре t_1 и отдает количество теплоты Q_0 при t_0 , то имеем

$$\frac{Q_1}{Q_0} = f(t_0, t_1).$$

Подобно этому, если A_2 во время каждого процесса поглощает количество теплоты Q_2 при температуре t_2 и отдает количество теплоты Q_0 (мы полагаем для простоты, что обе машины выбраны так, что они отдают равные количества теплоты при температуре t_0), то

$$\frac{Q_2}{Q_0} = f(t_0, t_2).$$

Разделив это уравнение на предыдущее, запишем

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}. \quad (54)$$

Рассмотрим теперь сложный процесс, состоящий из прямого цикла машины A_2 и обратного цикла машины A_1 . Этот процесс, очевидно, представляет собой обратимый цикл, так как он состоит из двух обратимых циклов. Во время сложного процесса при температуре t_0 теплота не изменяется, потому что количество теплоты Q_0 , которое передано машиной A_2 при температуре t_0 , снова поглощается при этой температуре машиной A_1 , работающей в обратном направлении. Однако во время цикла при температуре t_2 количество теплоты Q_2 поглощается машиной A_2 и при температуре t_1 машине A_1 передается количество теплоты Q_1 . Поэтому можно машины A_1 и A_2 , когда они работают совместно по описанному выше способу, рассматривать как единую обратимую циклическую машину, которая действует между температурами t_1 и t_2 .

Для этой машины, по определению функции f , мы имеем

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2).$$

Сравнивая это уравнение с (54), получаем равенство (53), что и требовалось доказать.

Поскольку температура t_0 в приведенном рассуждении является произвольной, то можно зафиксировать ее во всех уравнениях. Из этого следует, что $f(t_0, t)$ можно рассматривать как функцию одной лишь температуры t , поэтому принимаем

$$Kf(t_0, t) = \theta(t), \quad (55)$$

где K — произвольная константа.

Используя (55), выразим (53) в форме

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) = \frac{\theta(t_2)}{\theta(t_1)}. \quad (56)$$

Это уравнение показывает, что $f(t_1, t_2)$ равна отношению функции с аргументом t_2 к такой же функции с аргументом t_1 .

Вследствие того, что мы использовали эмпирическую температуру t , очевидно, невозможно определить аналитическую форму функции $\theta(t)$. Однако так как наша шкала температур произвольна, то удобно ввести новую температурную шкалу, используя вместо t саму функцию θ вместо температуры.

Следует отметить, что $\theta(t)$ определена не единственным возможным способом. Из (56) или (55) видно, что $\theta(t)$ определена с точностью до произвольного постоянного множителя. Это позволяет нам надлежащим образом выбрать единицу новой температурной

шкалы. Обычно, выбирая эту единицу, полагают разность между температурой кипения и температурой замерзания воды, равной 100 градусам.

Температурная шкала, которую мы только что определили, называется абсолютной термодинамической шкалой температуры. Ее преимущество в том, что она не зависит от особых свойств термометрического вещества. В дальнейшем все термодинамические законы при использовании термодинамической шкалы принимают простую форму.

Покажем теперь, что абсолютная термодинамическая температура θ совпадает с абсолютной температурой T , введенной во втором разделе при помощи газового термометра.

Рассмотрим совершаемый идеальным газом цикл Карно (для большей простоты возьмем один моль газа). Пусть T_1 и T_2 — температуры, соответствующие двум изотермам цикла Карно, измеренные газовым термометром (см. рис. 7). Подсчитаем сначала количество теплоты Q_2 , поглощенное при температуре T_2 во время изотермического расширения AB . Применяя первый закон [уравнение (15)] к процессу AB и обозначая индексами A и B величины, относящиеся к состояниям A и B , имеем

$$U_B - U_A + L_{AB} = Q_2,$$

где L_{AB} — работа, совершенная во время изотермического расширения, которая может быть подсчитана с помощью уравнения (10):

$$L_{AB} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Используем тот факт, что энергия идеального газа является функцией только температуры T (см. раздел 5); так как A и B лежат на одной и той же изотерме, то должно быть $U_A = U_B$, так что

$$Q_2 = L_{AB} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Подобным же образом можно доказать, что количество теплоты, отданной источнику с температурой T_1 во время изотермического сжатия, которое изображено отрезком DC , составляет

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}.$$

Так как точки A и C лежат на двух адиабатах, то из (38) имеем

$$T_1 V_C^{K-1} = T_2 V_A^{K-1}$$

и аналогичное уравнение

$$T_1 V_D^{K-1} = T_2 V_B^{K-1},$$

разделив которое на предыдущее и извлекая корень $K-1$ степени, получаем

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_D}{V_C}.$$

Из этого уравнения и выражения для Q_2 и Q_1 находим

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Последнее равенство показывает, что отношение $\frac{Q_2}{Q_1}$ равно отношению $\frac{T_2}{T_1}$ температур источников, когда температуры выражены шкалой газового термометра. Но из (56) следует, что $\frac{Q_2}{Q_1}$ также равно отношению температур источников, когда температуры выражены в единицах абсолютной термодинамической шкалы. Отсюда: отношение двух температур абсолютной термодинамической шкалы равно отношению двух температур по шкале газового термометра, т. е. эти две температурные шкалы пропорциональны. Поскольку единицы температуры в обеих шкалах выбраны равными, можно заключить, что эти две шкалы совпадают, т. е.

$$\theta = T. \quad (57)$$

Так как θ и T равны, то нет больше необходимости употреблять для их обозначения две различные буквы. В дальнейшем всегда будем обозначать абсолютную термодинамическую температуру буквой T .

Применяя T вместо θ , мы имеем из (56) для обратимого цикла между температурами T_1 и T_2

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (58)$$

И коэффициент полезного действия (44) обратимой машины принимает вид

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (59)$$

10. ТЕПЛОВЫЕ МАШИНЫ

Мы уже доказали, что никакая машина, работающая между двумя температурами, не может иметь к. п. д. больший, чем к. п. д. обратимой машины, работающей между этими же температурами. Таким образом, (59) выражает наиболее высокий к. п. д., какой только может иметь машина, работающая между температурами T_1 и T_2 .

Для большинства тепловых машин низшая температура T_1 представляет температуру окружающей среды и поэтому является нерегулируемой. Из термодинамических соображений желательнее, чтобы температура T_2 была как можно выше. Конечно, не следует забывать, что действительный к. п. д. вообще значительно ниже, чем максимальный к. п. д. (59), так как все тепловые машины далеки от того, чтобы быть обратимыми.

Цикл Карно, действующий в обратном направлении, может быть использован для того, чтобы извлечь количество теплоты Q_1 из источника с более низкой температурой T_1 путем поглощения определенного количества работы L . Из (43) и (58) легко выведем, что

$$Q_1 = L \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \quad (60)$$

На таком принципе можно сконструировать холодильную машину, используя температуру окружающей среды как более высокую температуру T_2 . Цикл Карно, работающий в обратном направлении, можно поэтому использовать для того, чтобы извлечь теплоту Q_1 из тела, охлажденного до температуры T_1 , которая ниже температуры окружающей среды T_2 . Из (60) очевидно, что количество работы, необходимое для того, чтобы извлечь данное количество теплоты Q_1 из тела, температура которого T_1 , с понижением этой температуры возрастает.

Как и у обычной тепловой машины, к. п. д. холодильной машины значительно ниже, чем термодинамический к. п. д. (60), потому что в холодильных машинах всегда происходят необратимые процессы.

Задачи

1. Один моль одноатомного газа совершает цикл Карно между температурами 400 и 300° К. При верхнем изотермическом процессе начальный объем составляет 1 л, а конечный — 5 л. Найти работу, совершенную во время цикла, и количества теплоты, поглощенные и выделенные источниками.

2. Каков максимальный к. п. д. тепловой машины, работающей между температурами 400° С и 18° С?

3. Найдите наименьшее количество работы, необходимое для того, чтобы извлечь калорию теплоты из тела при температуре —17,8° С, если температура окружающей среды составляет 37,8° С.

ГЛАВА IV

ЭНТРОПИЯ

11. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОВ

Рассмотрим систему S , которая совершает циклический процесс. Предположим, что во время цикла она получает или отдает теплоту источникам, имеющим температуру T_1, T_2, \dots, T_n . Пусть Q_1, Q_2, \dots, Q_n — соответственно количества теплоты, которыми обмениваются источники с системой. Считаем, что Q положительно, если это — теплота, полученная системой, и отрицательно в противоположном случае.

Теперь докажем, что

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (61)$$

и что при обратимом цикле в (61) стоит знак равенства. Чтобы доказать неравенство (61), введем, кроме n источников, записанных выше, другие источники теплоты при произвольной температуре T_0 , а также n обратимых циклических машин (возьмем n циклов Карно C_1, C_2, \dots, C_n), действующих соответственно между температурами T_1, T_2, \dots, T_n и температурой T_0 . Действующий между температурами T_i и T_0 i -й цикл Карно C_i мы выберем так, чтобы он отдавал при температуре T_i количество теплоты Q_i , т. е. количество, равное поглощенному системой S при температуре T_i .

Согласно (58), количество теплоты, поглощенное в цикле C_i от источника T_0 , составляет

$$Q_{i,0} = \frac{T_0}{T_i} Q_i. \quad (62)$$

Рассмотрим теперь сложный цикл, состоящий из одного цикла системы S и одного из циклов Карно C_1, C_2, \dots, C_n . Окончательное изменение теплоты каждого из источников с температурой T_1, T_2, \dots, T_n во время сложных циклов равно нулю. Источник с температурой T_i передает системе S количество теплоты Q_i , но он получает столько же теплоты от цикла C_i . С другой стороны,

источник с температурой T_0 теряет количество теплоты, равное сумме *теплот* [даваемых формулой (62)], поглощенных циклами Карно C_1, C_2, \dots, C_n . Таким образом, источник с температурой T_0 отдает количество теплоты, равное

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i, \quad 0 = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}. \quad (63)$$

Следовательно, в результате сложного цикла система, состоящая из S и C_1, C_2, \dots, C_n , получает некоторое количество *теплоты* Q_0 от источника с температурой T_0 . Но мы уже видели, что при циклическом процессе выполненная работа равна общему количеству полученной системой теплоты. Таким образом, поскольку S, C_1, C_2, \dots, C_n возвращаются к своим начальным состояниям в конце сложного цикла, то его единственный конечный результат — это превращение в работу теплоты, полученной от источника температуры T_0 . Если бы Q_0 было положительным, этот результат противоречил бы постулату Кельвина. Значит, $Q_0 \leq 0$ или из (63)

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0,$$

что совпадает с (61).

Если циклы, совершаемые системой S , обратимы, то можно считать, что процесс идет в обратном направлении; тогда все Q_i изменяют знак. Применяя (61) к обратному циклу, получаем

$$\sum_{i=1}^n -\frac{Q_i}{T_i} \leq 0,$$

или

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \geq 0.$$

Таким образом, если цикл обратим, то приведенное неравенство должно быть удовлетворено так же, как и (61), что возможно лишь тогда, когда стоит знак равенства. Поэтому для обратимого цикла мы должны иметь

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0, \quad (64)$$

что завершает доказательство нашей теоремы.

При выводе соотношений (61) и (64) мы предполагали, что система обменивается теплотой с конечным числом источников $T_1,$

T_2, \dots, T_n . Важно, однако, рассмотреть ситуацию, при которой система обменивается теплотой с непрерывно распределенными источниками. В этом случае суммы в (61) и (64) должны быть заменены интегралами, взятыми по всему циклу.

Обозначая через \oint интеграл, взятый по циклу, и через dQ — бесконечно малое количество теплоты, полученное системой от источника с температурой T , имеем

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (65)$$

что справедливо для всех циклов, и

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (66)$$

что справедливо только для обратимых циклов*.

12. ЭНТРОПИЯ

Свойства обратимых циклов, которые выражены уравнением (66), могут быть установлены также и в следующей форме. Пусть A и B — два равновесных состояния системы S . Рассмотрим обратимый процесс, который проходит система от начального состояния A к конечному состоянию B . В большинстве случаев возможно большое количество обратимых процессов, переводящих систему из A в B . Например, если состояние системы изобразить на диаграмме (V, p) , то некоторая непрерывная кривая, которая соединяет две точки A и B (представляющие начальное и конечное состояния системы), будет соответствовать возможному обратимому процессу от A до B . На рис. 9 показаны три таких процесса.

Рассмотрим интеграл $\int_A^B \frac{dQ}{T}$, распространенный на обратимый процесс от A до B (dQ — количество теплоты, обратимо поглощенное системой при температуре T). Докажем, что *приведенный выше интеграл является одним и тем же для всех обратимых процессов*

* Чтобы избежать неправильного понимания выражений (65) и (66), следует указать, что T представляет температуру источника, передающего количество теплоты dQ , причем эта температура не обязательно равна температуре T' системы (или части системы), которая получает теплоту dQ . Действительно, если цикл необратимый [соотношение (65)], то $T' \leq T$, когда $dQ \geq 0$ (положительно, потому что теплота не может переходить от холодного к более горячему телу; а когда dQ отрицательно, то $T' \geq T$). Если, однако, цикл обратимый [уравнение (66)], то всегда должно быть $T' = T$, потому что передача тепла между двумя телами с различными температурами является необратимым процессом. Поэтому в (66) можно считать T температурой источника, а также температурой той части системы, которая получает теплоту dQ .

от A до B , т. е. величина интеграла при обратимом процессе зависит лишь от начала A и конца B процесса и не зависит от самого процесса.

Для доказательства этой теоремы необходимо показать, что если I и II — обратимые процессы от A до B (на рис. 10 состояния изображены точками и процессы линиями — только как наглядное дополнение к доказательству), то

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T}\right)_I = \left(\int_A^B \frac{dQ}{T}\right)_{II}, \quad (67)$$

где два интеграла взяты соответственно по путям I и II .

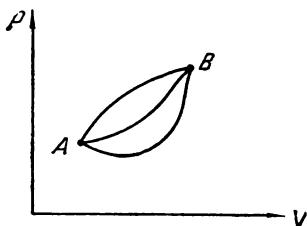


Рис. 9.

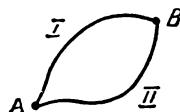


Рис. 10.

Рассмотрим циклический процесс $AIBIIA$. Это обратимый цикл, так как он составлен из двух обратимых процессов, вследствие чего к нему можно применить (66), так что

$$\oint_{AIBIIA} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Этот интеграл может быть представлен суммой двух интегралов

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T}\right)_I + \left(\int_B^A \frac{dQ}{T}\right)_{II} = 0.$$

Второй интеграл приведенного выражения равен $-\left(\int_A^B \frac{dQ}{T}\right)_{II}$, потому что в превращении от B к A по пути II dQ принимает те же значения (за исключением знака), как и в процессе от A к B по пути II . Отсюда получаем равенство (67) и таким образом доказываем теорему.

Свойство, выраженное равенством (67), дает возможность определить новую функцию состояния системы. Эта функция, которая называется энтропией и является крайне важной в термодинамике, определяется следующим путем. Выбираем произвольно не-

которое равновесное состояние O нашей системы и называем его стандартным состоянием. Пусть A — некоторое другое равновесное состояние; рассмотрим интеграл

$$S(A) = \int_0^A \frac{dQ}{T}, \quad (68)$$

взятый по обратимому процессу. Мы уже знаем, что такой интеграл зависит от состояний O и A и не зависит от того, с помощью какого обратимого процесса перешли от O к A . Однако поскольку стандартное состояние O зафиксировано, можно сказать, что равенство (68) — функция одного лишь состояния A . Назовем эту функцию энтропией состояния A^* .

Рассмотрим теперь два равновесных состояния A и B . Пусть $S(A)$ и $S(B)$ — соответственно энтропии этих состояний. Покажем, что

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (69)$$

где интеграл взят по обратимому процессу от состояния A до состояния B .

Чтобы это доказать, заметим, что величина интеграла в правой части (69) одинакова для всех обратимых процессов от A до B . Поэтому можно выбрать процесс, состоящий из двух последовательных обратимых процессов: первый обратимый процесс от A до стандартного состояния O , а затем обратимый процесс от O до B . Таким образом, интеграл в (69) можно представить в виде суммы двух интегралов:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^O \frac{dQ}{T} + \int_O^B \frac{dQ}{T}. \quad (70)$$

* Необходимость ограничить это определение энтропии только равновесными состояниями возникает из того факта, что процесс от O до A должен быть обратимым, т. е. должен быть последовательностью равновесных состояний. Из соображений непрерывности следует, что начальные и конечные состояния O и A также должны быть равновесными.

Однако во многих случаях можно определить энтропию даже для неравновесных состояний. Рассмотрим, например, систему, состоящую из различных однородных частей при различных температурах и давлениях. Пусть каждая часть имеет однородную температуру и давление. Если различные части находятся в прямом контакте друг с другом, то, очевидно, система не будет в равновесии, так как теплота будет передаваться от более горячих к более холодным частям и различия давлений приведут к возрастанию движения. Тем не менее, если мы заключим каждую часть в термозащитную жесткую оболочку, наша система будет в равновесии и мы сможем определить ее энтропию.

По определению имеем (68):

$$S(B) = \int_0^B \frac{dQ}{T},$$

так как процесс от O до B обратим. Далее запишем

$$\int_A^0 \frac{dQ}{T} = - \int_0^A \frac{dQ}{T} = -S(A).$$

Подставляя эти два значения интегралов в правую часть (70), получаем (69), что и требовалось доказать.

Определение (68) энтропии допускает произвол в выборе стандартного состояния O . Можно легко доказать, что если вместо O выбрать другое стандартное состояние O' , то новая величина $S'(A)$, которую мы получим для энтропии состояния A , отличается от прежнего значения $S(A)$ только аддитивной константой.

Если мы рассматриваем O' как новое стандартное состояние, то по определению имеем

$$S'(A) = \int_{O'}^A \frac{dQ}{T},$$

где интеграл берется по обратимому процессу от O' до A . Используя равенство (69), находим, что

$$S'(A) = S(A) - S(O'),$$

или

$$S(A) - S'(A) = S(O'). \quad (71)$$

Однако, так как новое стандартное состояние O' зафиксировано, то $S(O')$ — постоянная величина, т. е. не зависит от переменного состояния A . Таким образом, соотношение (71) показывает, что разность энтропий состояния A , полученная при двух различных стандартных состояниях O и O' , является константой.

Итак, энтропия определена с точностью до аддитивной константы. Эта неопределенность не должна нас беспокоить, когда речь идет о разности энтропий; все же в отдельных задачах дополнительная константа в энтропии играет важную роль. Дальше мы покажем, как третий закон термодинамики завершает введение энтропии и дает возможность установить константу в определении энтропии (см. главу VIII).

Из (68) и (69) следует, что если мы определяем бесконечно малый обратимый процесс, во время которого энтропия изменяется

на величину dS и система получает количество теплоты dQ при температуре T , то

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (72)$$

т. е. изменение энтропии во время бесконечно малого обратимого процесса есть результат деления количества теплоты, поглощенной системой, на температуру системы.

Энтропия системы, состоящей из различных частей, равна сумме энтропий всех частей. Это верно, если энергия системы является суммой энергий всех частей и если работа, совершаемая системой во время превращения, равна суммарному количеству работы, совершенной всеми частями. Отметим, что эти условия не вполне очевидны и в отдельных случаях могут быть не выполнены. Так, например, в случае системы, состоящей из двух однородных веществ, можно выразить энергию как сумму энергий этих двух веществ только тогда, когда можно пренебречь поверхностной энергией двух веществ, находящихся в контакте. Вообще говоря, поверхностной энергией можно пренебречь, только если эти два вещества не очень сильно измельчены; в противном случае поверхностная энергия может играть значительную роль.

Допустим для простоты, что наша система s состоит только из двух отдельных систем s_1 и s_2 . Предположим, что энергия U системы s равна сумме энергии U_1 и U_2 систем s_1 и s_2 :

$$U = U_1 + U_2$$

и что работа L , совершенная системой s во время процесса, равна сумме L_1 и L_2 , т. е. сумме работ, совершенных соответственно системами s_1 и s_2 :

$$L = L_1 + L_2.$$

Согласно этому предложению, из (15) следует, что теплота Q , полученная системой во время процесса, может быть записана как сумма количеств теплоты, полученных двумя частями:

$$Q = Q_1 + Q_2.$$

Это дает возможность написать интеграл (68), который определяет энтропию в виде суммы двух интегралов, определяющих энтропию двух отдельных систем s_1 и s_2 *:

$$S(A) = \int_0^A \frac{dQ}{T} = \int_0^A \frac{dQ_1}{T} + \int_0^A \frac{dQ_2}{T}.$$

* Следует отметить, что если стандартное состояние O и состояние A всей системы заданы, то известны соответствующие состояния двух частей, образующих всю систему. Эти состояния двух отдельных подсистем обозначаются теми же буквами O и A .

Когда условия разбиения системы на аддитивные подсистемы выполнены, то это определение энтропии позволяет определить энтропию системы, даже если система не находится в состоянии равновесия. Это возможно сделать, если суметь разделить систему на ряд частей, каждая из которых находится в состоянии равновесия. Тогда можно ввести энтропию каждой из этих частей и по определению считать энтропию всей системы равной сумме энтропий всех частей*.

13. НЕКОТОРЫЕ ДАЛЬНЕЙШИЕ СВОЙСТВА ЭНТРОПИИ

Рассмотрим два состояния A и B системы. Из определения (69) имеем

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

если только интеграл берется вдоль обратимого процесса от A до B . Если интеграл берется вдоль необратимого процесса, то приведенное уравнение не выполняется. Покажем, что в таком случае справедливо неравенство

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (73)$$

Чтобы доказать это неравенство, рассмотрим необратимый цикл, состоящий из необратимого процесса I от A до B и обратимого процесса R от B до A (см. рис. 11). Применяя (65) к этому необратимому циклу, получим

$$0 \geq \oint_{AIBRA} \frac{dQ}{T} = \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + \left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R.$$

К обратимому процессу R от B к A можно применить равенство (69):

$$\left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R = S(A) - S(B).$$

Подставляя это выражение в предыдущее неравенство, получаем

$$0 \geq \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I - [S(B) - S(A)],$$

* Легко может быть доказано, что все уже рассмотренные свойства энтропии применимы также к энтропии в этом обобщенном определении.

Отсюда для произвольного процесса от A до B имеем

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A).$$

Этим доказано неравенство (73).

Для совершенно изолированных систем (73) принимает очень простую форму. Поскольку для таких систем $dQ = 0$, то находим, что

$$S(B) \geq S(A), \quad (74)$$

т. е. для любого процесса, происходящего в изолированной системе, энтропия конечного состояния никогда не может быть меньше энтропии начального состояния. Если процесс обратим, то в (74) стоит знак равенства — энтропия системы не изменяется.



Рис. 11.

Следует подчеркнуть, что равенство (74) применимо только к изолированным системам. С помощью внешней системы можно уменьшить энтропию тела. Однако энтропия обеих систем (внешняя система + тело), взятых совместно, уменьшаться не может.

Когда изолированная система находится в состоянии с максимальной энтропией, соответствующей ее энергии, то в ней не могут происходить никакие дальнейшие процессы, потому что любой процесс привел бы к уменьшению энтропии. Таким образом, состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым состоянием изолированной системы. Тот факт, что все самопроизвольные процессы в изолированной системе происходят в направлении увеличения энтропии, может быть хорошо продемонстрирован двумя простыми примерами.

В качестве первого примера рассмотрим теплообмен путем теплопроводности между двумя частями системы — между A_1 и A_2 . Пусть T_1 и T_2 — соответственно температуры этих двух частей, и пусть $T_1 < T_2$. Так как теплота распространяется от более горячего тела к более холодному, то тело A_2 отдает некоторое количество теплоты Q , которое поглощается телом A_1 . Таким образом, энтропия тела A_1 изменяется на величину $\frac{Q}{T_1}$, а энтропия тела A_2 — на величину $-\frac{Q}{T_2}$. Общее изменение энтропии всей системы составляет

$$\frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2}.$$

Поскольку $T_1 < T_2$, то это изменение, очевидно, положительно, и энтропия всей системы увеличивается.

В качестве второго примера рассмотрим выделение теплоты при трении. Этот необратимый процесс также приводит к увеличению энтропии. Часть системы, которая нагревается при трении, получает положительное количество теплоты, и ее энтропия увеличивается. Так как теплота получается из работы, а не от других частей системы, то это увеличение энтропии не компенсируется уменьшением энтропии в других частях системы.

Тот факт, что энтропия изолированной системы никогда не может уменьшиться во время процесса, имеет очень ясную интерпретацию со статистической точки зрения. Больцман доказал, что энтропия данного состояния термодинамической системы связана простым соотношением с вероятностью состояния.

Мы уже подчеркивали разницу между динамическим и термодинамическим понятиями состояния систем. Для того, чтобы определить динамическое состояние, необходимо детально знать положение и движение всех молекул, которые образуют систему. С другой стороны, термодинамическое состояние определяется заданием лишь небольшого числа параметров, таких как температура, давление и т. д. Отсюда следует, что одному термодинамическому состоянию соответствует большое число динамических состояний. В статистической механике принято характеризовать каждое термодинамическое состояние величиной π — числом соответствующих динамических состояний, осуществляющих данное термодинамическое состояние (см. также раздел 30). Величина π обычно называется вероятностью данного термодинамического состояния, хотя, строго говоря, она лишь пропорциональна вероятности в обычном смысле. Последняя может быть получена делением π на число всех возможных динамических состояний.

Используя статистические соображения, предположим, что в изолированной системе самопроизвольно могут происходить только такие процессы, которые приводят систему в наиболее вероятное состояние. Это означает, что наиболее устойчивое состояние системы будет состоянием с наибольшей вероятностью, совместимой с полной энергией системы.

Мы видим, что это предположение устанавливает параллелизм между вероятностью π и энтропией S нашей системы; иными словами, предполагается существование функциональной зависимости между ними. Такая зависимость действительно была установлена Больцманом, который доказал, что

$$S = k \ln \pi, \quad (75)$$

где k — постоянная, называемая постоянной Больцмана и равная отношению газовой постоянной R к числу Авогадро A :

$$k = \frac{R}{A}. \quad (76)$$

Не приводя строгого доказательства соотношения (75), мы докажем, предполагая существование функциональной зависимости между S и π

$$S = f(\pi), \quad (77)$$

что энтропия пропорциональна логарифму вероятности.

Рассмотрим систему, состоящую из двух частей, причем пусть S_1 и S_2 — энтропии, а π_1 и π_2 — вероятности состояний этих частей. Из (77) имеем

$$S_1 = f(\pi_1); \quad S_2 = f(\pi_2).$$

Но энтропия всей системы равна сумме энтропий ее частей:

$$S = S_1 + S_2,$$

а вероятность всей системы равна произведению вероятностей:

$$\pi = \pi_1 \pi_2.$$

Из этих уравнений и из (77) получаем следующее:

$$f(\pi_1 \pi_2) = f(\pi_1) + f(\pi_2).$$

Функция f должна, таким образом, подчиняться функциональному уравнению

$$f(xy) = f(x) + f(y). \quad (78)$$

Эти свойства функции f дают нам возможность определить ее вид. Так как (78) верна для всех значений x и y , то можно взять $y = 1 + \varepsilon$, где ε — бесконечно малая величина первого порядка. Тогда

$$f(x + x\varepsilon) = f(x) + f(1 + \varepsilon).$$

Разлагая обе части в ряд Тейлора по ε и пренебрегая всеми членами выше первого порядка, имеем

$$f(x) + x\varepsilon f'(x) = f(x) + f(1) + \varepsilon f'(1).$$

Для $\varepsilon = 0$ находим $f(1) = 0$. Отсюда

$$xf'(x) = f'(1) = k,$$

где k представляет константу, или

$$f'(x) = \frac{k}{x}.$$

Интегрируя, получаем

$$f(x) = k \ln x + \text{const.}$$

Вспоминая (77), окончательно имеем

$$S = k \ln \pi + \text{const.}$$

Мы можем принять константу интегрирования равной нулю. Это допустимо, потому что энтропия определена с точностью до аддитивной постоянной. Таким образом, окончательно получаем выражение (75).

Конечно, следует подчеркнуть, что эти рассуждения не доказывают уравнения Больцмана (75), так как мы не показали, что существует функциональная зависимость между S и π . Однако можно думать, что этот вывод делает существование функциональной зависимости правдоподобным.

14. ЭНТРОПИЯ СИСТЕМЫ, СОСТОЯНИЕ КОТОРОЙ МОЖЕТ БЫТЬ ИЗОБРАЖЕНО НА ДИАГРАММЕ (V, p)

Для этих систем состояние определяется какими-либо двумя из трех переменных p , V и T . Если T и V выбраны независимыми переменными, то теплота dQ , полученная системой во время бесконечно малого процесса, в результате которого T и V изменяются на величины dT и dV , дается дифференциальным выражением (22) и

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad (79)$$

Из приведенного выражения, используя (72), получаем

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad (80)$$

Эти два дифференциальных выражения для dQ и dS отличаются в одном очень важном отношении. Мы знаем из общей теории, что имеется функция S состояния системы. В нашем случае S — функция переменных T и V , которые определяют состояние системы:

$$S = S(T, V). \quad (81)$$

Дифференциальное выражение в правой части (80) является поэтому дифференциалом функции двух независимых переменных T и V .

Вообще такое дифференциальное выражение в случае двух независимых переменных x и y , как

$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy, \quad (82)$$

будет полным дифференциалом, если оно — дифференциал функции от x и y . Следовательно, можно сказать, что (80) — полный дифференциал при независимых переменных T и V .

Хорошо известно, что если dz — полный дифференциал, то M и N должны удовлетворять следующему соотношению:

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x}. \quad (83)$$

Если условие (83) выполняется, то можно проинтегрировать уравнение (82) и определить функцию, удовлетворяющую уравнению (82). С другой стороны, когда такой функции нет и dz нельзя рассматривать как дифференциал некоторой функции x и y , то интеграл (82) по пути, соединяющему две точки на плоскости (x, y) , зависит не только от этих двух точек (пределов интегрирования), но также и от пути, соединяющего их.

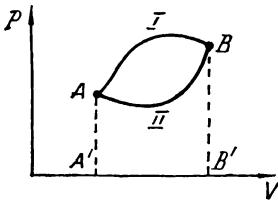


Рис. 12.

Что касается двух дифференциальных выражений (79) и (80), то мы уже отмечали, что dS является полным дифференциалом. Если мы рассмотрим два состояния A и B на диаграмме (V, p) , соединенные двумя различными обратимыми процессами I и II (см. рис. 12), и проинтегрируем dS по путям I и II, то получим одинаковый результат в обоих случаях, а именно: $S(B) - S(A)$. Если же проинтегрировать dQ по этим двум различным путям, то получим два различных результата Q_1 и Q_2 , которые, вообще говоря, не равны друг другу. Это утверждение легко можно проверить, применяя первый закон термодинамики (15) к процессам I и II. Действительно, используя (15), находим

$$Q_1 = U(B) - U(A) + L_1$$

$$Q_{II} = U(B) - U(A) + L_{II}.$$

Взяв разность этих выражений, получим

$$Q_1 - Q_{II} = L_1 - L_{II},$$

причем величины L_1 и L_{II} определяются соответственно площадями $AIBV'A'A$ и $AII BV'A'A$.

Разность двух площадей равна площади $AIBIIA$. Отсюда следует, что $L_1 - L_{II}$, а следовательно, и $Q_1 - Q_{II}$ не равны нулю. Таким образом, уравнение (79) не является полным дифференциалом и не может быть найдено никакой функции Q состояния системы. Следует отметить, что если бы тепловая жидкость (флогистон) действительно существовала, как предполагали до развития современной термодинамики, то можно было бы найти функцию состояния Q .

Рассмотрим в качестве примера к предыдущему рассуждению выражение для dQ и dS одного моля идеального газа. Из (30) имеем

$$dQ = C_V dT + p dV,$$

или, после исключения p с помощью уравнения состояния $pV = RT$,

$$dQ = C_V dT + \frac{RT}{V} dV. \quad (84)$$

Это выражение не является полным дифференциалом, и можно проверить непосредственно, что условие (83) не выполняется.

Из (84) и (72) получаем

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV. \quad (85)$$

Так как теперь условие (83) выполняется, то это выражение представляет полный дифференциал.

После интегрирования (85) имеем

$$S = C_V \ln T + R \ln V + a, \quad (86)$$

где a — константа интегрирования. Эта аддитивная константа остается неопределенной в соответствии с введением энтропии (68) (см., однако, раздел 32).

Можно изменить выражение (86) энтропии одного моля идеального газа, введя вместо V его значение $V = \frac{RT}{p}$, найденное из уравнения состояния. Вспоминая (33), получаем

$$S = C_p \ln T - R \ln p + a + R \ln R, \quad (87)$$

Возвращаясь к общему случаю какого-либо вещества, состояние которого определяется переменными T и V , воспользуемся выражением (80) для дифференциала энтропии. Применяя к этому выражению условие (83), запишем

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) \right],$$

где индексы V и T опущены, потому что здесь везде V и T приняты независимыми переменными. Если мы выполним дифференцирование, указанное в предыдущем уравнении, и соберем однородные члены, то получим важный результат:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (88)$$

Используя (88), покажем, что энергия U вещества, которое подчиняется уравнению состояния $pV = RT$, является функцией одной лишь температуры и не зависит от объема. Как уже отмечалось, это было экспериментально подтверждено Джоулем. Однако данный результат интересно получить как прямое следствие из уравнения состояния.

Подставляя выражение $p = \frac{RT}{V}$ в (88), находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V}\right) - \frac{RT}{V} = 0,$$

чем доказывается*, что U не зависит от V .

Если в качестве независимых переменных (вместо T, V) выберем T, p или p, V , то получим два других уравнения, которые по существу эквивалентны (88). Таким образом, если мы берем T и p как величины, определяющие состояние системы, то dQ определяется соотношением (23). Так как $dS = \frac{dQ}{T}$ является полным дифференциалом, то с помощью (83) легко получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (89)$$

Подобно этому, принимая за независимые переменные p и V , находим из (24) и (83)

$$T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p. \quad (90)$$

15. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА

В этом разделе мы применим уравнение (88) к насыщенному пару, т. е. к системе, состоящей из находящихся в равновесии жидкости и ее пара.

Рассмотрим жидкость, заключенную в цилиндр с поршнем. Пространство между поверхностью жидкости и поверхностью поршня будет заполнено насыщенным паром при давлении p , которое зависит лишь от температуры пара и не зависит от его объема.

Изотермы для системы жидкость — пар, изображенные на диаграмме (V, p) , получаются следующим путем: сохраняя температуру постоянной, мы поднятием поршня увеличиваем объем пара. При этом некоторое количество жидкости испаряется, что поддер-

* Заметим, что этот результат не вполне независим от опыта Джоуля, описанного в параграфе 5. Действительно, данное в разделе 9 доказательство идентичности температуры T , измеренной газовым термометром, термодинамической температуры θ , было основано на результатах опыта Джоуля.

живает давление пара неизменным. Таким образом, пока имеется достаточное количество жидкости, увеличение объема не изменяет давления. Поэтому изотерма для равновесной смеси жидкости и ее пара — это линия постоянного давления, параллельная оси V , как показано на рис. 13 (область под пунктирной линией).

Когда объем увеличивается настолько, что вся жидкость испарится, дальнейшее увеличение объема уменьшает давление (рис. 13). Аналогичным образом ведет себя любой газ.

Если теперь сжимать нашу систему, сохраняя по-прежнему температуру постоянной, то давление повышается до тех пор, пока не становится равным давлению насыщенного пара для данной температуры. С этого значения давление не увеличивается при дальнейшем уменьшении объема, а вместо этого часть пара конденсируется, и давление остается неизменным (горизонтальный участок изотермы).

Когда объем уменьшен так, что вещество полностью находится в жидком состоянии, то при дальнейшем сжатии сильно повышается давление, потому что жидкость имеет очень малую сжимаемость. В результате эта часть изотермы очень крута, как и показано на рис. 13.

На рис. 13 изображено несколько изотерм только что описанного вида для разных значений температуры (линии a , b , c и d). Из рисунка видно, что длина горизонтального участка изотерм, т. е. интервал объема, при котором жидкость и пар могут при данной температуре находиться в равновесии, уменьшается с повышением температуры до тех пор, пока интервал не сделается бесконечно малым, т. е. до точки перегиба. Изотерма, содержащая точку перегиба, называется критической изотермой, а соответствующая ей температура T_c — критической температурой. Объем V_c и давление p_c точки перегиба, в которой горизонтальная касательная, называются критическим объемом и критическим давлением. Состояние, соответствующее V_c , p_c , T_c , называется критическим состоянием или критической точкой системы.

Изотермы для температур выше критической — монотонно убывающие функции, не имеющие изломов. Для очень высоких температур они приближаются к равнобочным гиперболом, потому что любое вещество в области очень высоких температур становится все более и более подобным идеальному газу.

Пунктирная линия на рисунке и критическая изотерма делят площадь (V, p) на четыре части: часть, обозначенную L — жидкое

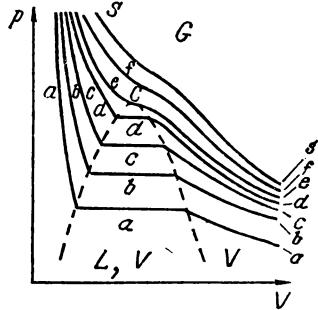


Рис. 13.

состояние; часть, помеченную L , V — смесь жидкости и насыщенного пара; часть V — насыщенный пар; и часть G , которая соответствует газу.

Применим теперь выражение (86) к системе жидкость — пар, изображенной на плоскости (V, p) рис. 13 областью L, V . В этой области давление и плотность жидкости и пара зависят только от температуры. Пусть v_1 и v_2 — удельные объемы соответственно жидкости и пара, т. е. объемы, приходящиеся на единицу массы (обратная величина плотности), и пусть u_1 и u_2 — их удельные энергии, т. е. энергии на единицу массы. Величины p , v_1 , v_2 , u_1 , u_2 — функции только температуры. Если m — полная масса вещества, а m_1 и m_2 — соответственно массы жидкой и паробразной частей, то

$$m = m_1 + m_2.$$

Подобно этому весь объем и вся энергия системы составляют

$$V = m_1 v_1(T) + m_2 v_2(T).$$

$$U = m_1 u_1(T) + m_2 u_2(T).$$

Теперь рассмотрим в этой системе изотермический процесс, вследствие которого количество dm вещества переходит из жидкого в парообразное состояние и который в результате изменяет общий объем на dV и общую энергию системы на dU . Тогда в конце процесса будет присутствовать $(m_1 - dm)$ граммов жидкости и $(m_2 + dm)$ граммов пара, так что весь объем будет равен

$$V + dV = (m_1 - dm) v_1(T) + (m_2 + dm) v_2(T) = V + \\ + \{v_2(T) - v_1(T)\} dm,$$

или

$$dV = \{v_2(T) - v_1(T)\} dm. \quad (91)$$

Подобно этому вся энергия изменится на величину

$$dU = \{u_2(T) - u_1(T)\} dm. \quad (92)$$

Из первого закона термодинамики [уравнение (21)] имеем

$$dQ = dU + p dV = dm \{u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1)\},$$

или

$$\frac{dQ}{dm} = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1) = \lambda. \quad (93)$$

Уравнение (93) представляет собой выражение для теплоты, которая требуется, чтобы испарить один грамм жидкости при постоянной температуре; она называется скрытой теплотой испарения λ . Величина λ различна для разных жидкостей и зависит от температуры. Для воды при температуре кипения и нормальном давлении $\lambda = 540$ кал/г.

Так как выражения (91) и (92) относятся к изотермическому превращению, то отношение $\frac{dU}{dV}$ равно

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{u_2(T) - u_1(T)}{v_2(T) - v_1(T)},$$

или, используя (93), получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\lambda}{v_2 - v_1} - p.$$

Сравним это уравнение с уравнением (88) и напомним $\frac{dp}{dT}$ вместо $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, что можно сделать, так как давление в нашей системе является функцией только температуры. Тогда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}. \quad (94)$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона. Для того, чтобы применить уравнение Клапейрона, подсчитаем величину $\frac{dp}{dT}$ для водяного пара при температуре кипения и нормальном давлении. Имеем

$$\begin{aligned} \lambda &= 540 \text{ кал/г} = 2260 \cdot 10^7 \text{ эрг/г}; \\ v_2 &= 1677; \quad v_1 = 1,043; \quad T = 373,1. \end{aligned}$$

Подставляя эти величины в (94), находим

$$\frac{dp}{dT} = 3,62 \cdot 10^4 \text{ дин/см}^2 \cdot \text{град} = 27 \text{ см рт. ст./град}.$$

Приближенное значение $\frac{dp}{dT}$ может быть получено из уравнения Клапейрона, если предположить, что v_1 значительно меньше v_2 , а для вычисления v_2 использовать предположение, что пар удовлетворяет уравнению состояния идеального газа.

Для одного грамма пара из уравнения (6) имеем

$$pv_2 = \frac{R}{M} T, \quad (95)$$

где M — молекулярный вес пара. Уравнение теперь принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda M}{RT^2} p, \quad (96)$$

или

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda M}{RT^2}. \quad (97)$$

Для водяного пара при температуре кипения эта формула дает $\frac{dp}{dT} = 3,56 \cdot 10^4$, что очень хорошо согласуется с величиной $3,62 \cdot 10^4$, полученной при точном расчете.

Если теплоту испарения λ предположить постоянной в широком интервале температур, то, проинтегрировав выражение (97), получим

$$\ln p = -\frac{\lambda M}{RT} + \text{const},$$

или

$$p = \text{const} e^{-\frac{\lambda M}{RT}}. \quad (98)$$

Эта формула дает грубую зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Мы вывели уравнение Клапейрона для системы жидкость — пар, но его можно применить и к какому-либо другому изменению состояния вещества. Применим, например, уравнение Клапейрона к плавлению твердых тел. Твердое тело, находящееся при данном давлении, плавится при строго определенной температуре, которая изменяется с давлением, приложенным к твердому телу. Отсюда для системы твердое тело — жидкость давление, при котором могут сосуществовать в равновесии твердое и жидкое состояния, является функцией только температуры. Теперь используем уравнение (94) для того, чтобы подсчитать производную этой функции. Величины λ , v_1 и v_2 в данном случае представляют соответственно теплоту плавления и удельные объемы твердого и жидкого состояний.

Если мы рассмотрим в качестве примера плавление льда, то будем иметь $\lambda = 80 \text{ кал/г} = 335 \cdot 10^7 \text{ эрг/г}$.

$$v_1 = 1,0907 \text{ см}^3/\text{г}; v_2 = 1,00013 \text{ см}^3/\text{г}, T = 273,1^\circ.$$

Подставляя эти величины в (94), получаем

$$\frac{dp}{dT} = -1,35 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2 \cdot \text{град} = -134 \text{ атм/град}.$$

т. е. повышение давления до 134 атм понижает температуру плавления льда на один градус.

В частности, следовало бы отметить, что точка плавления льда понижается с увеличением давления. В этом отношении поведение воды отличается от поведения других веществ, так как в большинстве случаев точка плавления повышается с увеличением давления. Это anomальное поведение воды происходит вследствие того, что лед имеет меньшую плотность, чем вода, тогда как в большинстве случаев твердое тело плотнее жидкости.

Тот факт, что точка плавления льда понижается с увеличением давления, имеет большое значение в геологии, потому что это явление связано с движением ледников. Когда ледник сталкивается

с валуном на своем русле, высокое давление льда (на валун) понижает температуру плавления льда у точки соприкосновения — лед плавится с одной стороны валуна и замерзает снова сразу же после того, как давление снимается. Таким образом масса льда может очень медленно обтекать препятствия.

16. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Уравнение состояния идеального газа достаточно хорошо изображает поведение реальных газов при высоких температурах и низких давлениях. Однако когда температура и давление таковы, что газ близок к конденсации, то наблюдаются значительные отклонения от законов идеального газа.

Среди ряда уравнений состояния, предложенных для изображения поведения реальных газов, особенно интересно уравнение Ван-дер-Ваальса вследствие его простоты и вследствие того, что оно удовлетворительно описывает поведение многих веществ в широком интервале температур и давлений.

Ван-дер-Ваальс вывел свое уравнение из соображений, основанных на кинетической теории, учитывая, в качестве первого приближения величину молекул и силы взаимодействия между ними. Его уравнение состояния (написанное для одного моля вещества) таково:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (99)$$

где a и b — константы, зависящие от способностей данного вещества. При $a = b = 0$ уравнение (99) превращается в уравнение идеального газа. Член b описывает эффект, связанный с конечной величиной молекул, а член $\frac{a}{V^2}$ изображает эффект молекулярных сил взаимодействия.

На рис. 14 показаны некоторые изотермы, вычисленные согласно уравнению Ван-дер-Ваальса. Сравнивая эти изотермы с изотермами рис. 13, мы видим, что их очертания имеют много сходства. В обоих случаях на одной изотерме есть точка перегиба C . Изотерма, содержащая точку перегиба — критическая изотерма, а сама точка перегиба — критическая точка. Изотермы при температуре выше критической в обоих случаях ведут себя похоже. Однако изотермы ниже критической температуры существенно различаются. Изотермы

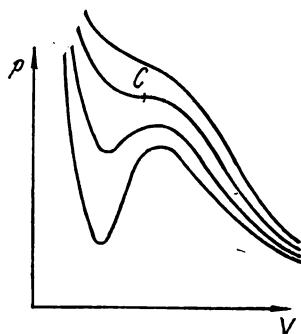


Рис. 14.

Ван-дер-Ваальса являются непрерывными кривыми с минимумом и максимумом, тогда как изотермы на рис. 13 имеют две «угловые» точки и являются горизонтальными в той области, где изотермы Ван-дер-Ваальса содержат максимум и минимум.

Причина качественно различного поведения двух семейств изотерм в районе, обозначенном L, V на рис. 13, заключается в том, что точки горизонтального отрезка изотерм на рис. 13 не соответствуют гомогенному состоянию, так как на этих участках вещество разделилось на жидкую и парообразную части.

Если мы изотермически сжимаем ненасыщенный пар до тех пор, пока не достигнем давления насыщения, а затем по-прежнему продолжаем уменьшать объем, то конденсация части пара не сопровождается дальнейшим увеличением давления, что соответствует горизонтальным изотермам рис. 13. Однако если очень осторожно сжимать пар и сохранять его свободным от частичек пыли, то можно достигнуть давления значительно более высокого, чем давление насыщения в момент наступления конденсации. Когда осуществляется подобная ситуация, пар оказывается перегретым. Но перегретое состояние неустойчиво (лабильно). В результате какого-либо даже легкого нарушения состояния может произойти конденсация, причем система перейдет в устойчивое (стабильное) состояние, характеризующее наличием жидкой и парообразной частей.

Неустойчивые состояния важны для нашего обсуждения, так как они иллюстрируют возможность существования гомогенных состояний в той области значений параметров, которые характерны для насыщенного пара над жидкостью. Предположим, что эти неустойчивые состояния изображены участком $BCDEF$ изотермы Ван-дер-Ваальса $ABCDEFGHI$ на рис. 15. Горизонтальный участок BF непрерывной изотермы $ABHDIFG$ показывает устойчивые состояния жидкость — пар. Если бы можно было осуществить все неустойчивые состояния на изотерме Ван-дер-Ваальса, то они походили бы при непрерывном изотермическом процессе от пара, показанного участком FG изотермы, до жидкости, изображенной участком BA . Если известна изотерма Ван-дер-Ваальса, то можно определить каково давление насыщенного пара при заданной температуре, или, на геометрическом языке, как высоко над осью V следует начертить горизонтальный отрезок BF , который соответствует состоянию жидкость — пар. Докажем, что это расстояние должно быть таким, чтобы площади $BCDH$ и $DIFE$ были равны. Для доказательства покажем сначала, что работа, совершаемая системой во время обратимого изотермического цикла, всегда равна нулю. Из уравнения (16) следует, что работа, совершаемая во время цикла, равна теплоте, поглощаемой системой. Но для обратимого цикла остается в силе равенство (66), а так как наш цикл изотермический, то можно вывести $\frac{1}{T}$ из-под знака интеграла в (66). Уравнение (66)

показывает, что вся поглощаемая теплота и, следовательно, вся выполняемая во время цикла работа равны нулю.

Теперь рассмотрим обратимый изотермический цикл $BCDEFIDHB$ (рис. 15).

Работа, совершаемая во время цикла, должна обратиться в нуль. Участок $DEFID$ проходится по ходу часовой стрелки, поэтому соответствующая площадь положительна, а участок $BCDHB$ — против часовой стрелки, и соответствующая площадь отрицательна. Поскольку вся площадь цикла $BCDEFIDHB$ равна нулю, то абсолютные величины площадей двух циклов $BCDHB$ и $DEFID$ должны быть равны, что и требовалось доказать.

Могло бы возникнуть следующее возражение против приведенного выше доказательства: так как площадь изотермического цикла $BCDHB$, очевидно, не равна нулю, то не верно, что работа, совершаемая во время обратимого изотермического цикла, всегда равна нулю. Ответ на это возражение таков: цикл $BCDHB$ не является обратимым.

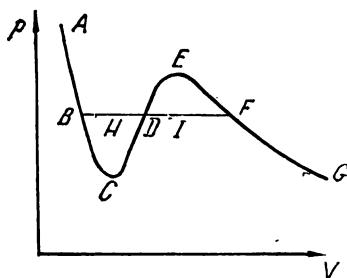


Рис. 15.

Чтобы убедиться в этом, заметим, что точка D на диаграмме изображает два различных состояния, в зависимости от того, рассматривается ли она как точка изотермы Ван-дер-Ваальса $BCDEF$ или как точка на изотерме $BHDIF$ жидкость — пар. Объем и давление, изображенные точкой D , одинаковы в обоих случаях, но на изотерме Ван-дер-Ваальса D изображает неустойчивое гомогенное (однородное) состояние, а на изотерме жидкость — пар D — устойчивое негомогенное (неоднородное) состояние, образованное из жидкой и газообразной частей. Когда мы совершаем цикл $BCDHB$, то проходим от состояния D на изотерме Ван-дер-Ваальса к состоянию D на изотерме жидкость — пар. Так как состояние D на изотерме жидкость — пар более устойчиво, чем на изотерме Ван-дер-Ваальса, то этот путь необратим — его нельзя было бы самопроизвольно осуществить в обратном направлении. Таким образом, весь цикл $BCDHB$ является необратимым, и поэтому площадь цикла не должна равняться нулю.

Критические значения T_c , V_c и p_c вещества могут быть выражены через константы a и b , которые входят в уравнение Ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса (99), когда p и T заданы, является уравнением третьей степени относительно V . Поэтому, вообще говоря, существует три различных корня V (при фиксированных значениях T и p). Однако критическая изотерма $T = T_c$ имеет горизонтальную точку перегиба при $p = p_c$, $V = V_c$, т. е. при $V = V_c$.

кривая третьего порядка — критическая изотерма — касается горизонтальной линии $p = p_c$. Отсюда следует, что кубическое уравнение для V , которое получится, если положить в (99) $p = p_c$ и $T = T_c$, имеет тройной корень $V = V_c$. Это уравнение можно записать в виде

$$p_c V^3 - (p_c b + RT_c) V^2 + aV - ab = 0.$$

Так как V_c — тройной корень приведенного уравнения, то левая часть должна иметь форму $p_c(V - V_c)^3$. Сравнивая, находим

$$V_c^3 = \frac{ab}{p_c}; \quad 3V_c^2 = \frac{a}{p_c} \quad \text{и} \quad 3V_c = \frac{p_c b + RT_c}{p_c}.$$

Решив эти три уравнения для V_c , p_c и T_c , получим

$$V_c = 3b; \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad \text{и} \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}. \quad (100)$$

Эти уравнения выражают критические значения через a и b .

Целесообразно отметить, что если V_c , p_c и T_c использовать как единицы объема, давления и температуры, то уравнение Ван-дер-Ваальса имеет одинаковую форму для всех веществ. Полагая

$$P = \frac{p}{p_c}; \quad V = \frac{V}{V_c}; \quad \Gamma = \frac{T}{T_c}$$

и используя равенство (100), из (99) получим:

$$\left(P + \frac{3}{V^2}\right) \left(V - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \Gamma. \quad (101)$$

Так как это уравнение содержит только численные константы, то оно одинаково для всех веществ. Состояния различных веществ, которые определяются теми же величинами P , V , Γ , называются **соответственными состояниями**, и (101) часто называется «уравнением Ван-дер-Ваальса для соответственных состояний».

В разделе 14 было показано, что если вещество подчиняется уравнению состояния идеального газа $pV = RT$, то можно вывести термодинамически, что его энергия определяется лишь температурой и не зависит от объема. Этот результат верен только для идеальных газов. Для реальных газов энергия U зависит также и от объема.

Из (99) выводим

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (102)$$

Используя (88), получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right\} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}.$$

Проинтегрировав это выражение по объему V при постоянной T , найдем

$$U = -\frac{a}{V} + f(T). \quad (103)$$

Константа интегрирования $f(T)$ — константа только относительно V и, конечно, — функция температуры T . Член $-\frac{a}{V}$ в (103) представляет потенциальную энергию сил взаимодействия между молекулами; $f(T)$ нельзя уточнить, используя лишь термодинамические соображения; для ее определения необходимо знать удельную теплоемкость.

Пусть, например, молярная теплоемкость при постоянном объеме C_V постоянна. Тогда из (25) и (103) получаем

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = f'(T).$$

Интегрируя, находим

$$f(T) = C_V T + \omega,$$

где ω — константа. Тогда уравнение (103) примет вид

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + \omega. \quad (104)$$

При помощи этого выражения для энергии легко можно вычислить энтропию одного моля Ван-дер-Ваальсова газа. Из (72), (21), (102) и (104) получаем

$$\begin{aligned} dS = \frac{dQ}{T} &= \frac{1}{T} (dU + p dV) = \frac{1}{T} \left(C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \right) + \\ &+ \frac{1}{T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b}, \end{aligned}$$

или после интегрирования

$$S = C_V \ln T + R \ln (V - b) + \text{const}. \quad (105)$$

Отметим сходство этой формулы с формулой (86), выражающей энтропию идеального газа через объем и температуру.

В разделе 6 мы определили адиабатический процесс, как обратимый процесс, во время которого система термически изолирована. Таким образом, при адиабатическом процессе $dQ = 0$. Но из (72) $dS = \frac{dQ}{T}$. Следовательно, $dS = 0$, или $S = \text{const}$, т. е. если в системе совершается адиабатический процесс, то ее энтропия остается постоянной. По этой причине адиабатические процессы иногда называют изоэнтропическими.

Уравнение адиабатического процесса газа Ван-дер-Ваальса сразу же получается из (105), если приравнять энтропию постоянной:

$$C_V \ln T + R \ln(V - b) = \text{const},$$

или

$$T(V - b)^{\frac{R}{C_V}} = \text{const}. \quad (106)$$

Это уравнение для адиабаты Ван-дер-Ваальса газа очень сходно с уравнением (38) для адиабаты идеального газа.

Задачи

1. Как изменится энтропия 1000 г воды, когда температура возрастет от точки замерзания до точки кипения? (Предполагается, что удельная теплоемкость, равная 1 кал/г · град, постоянна).

2. Тело подчиняется уравнению состояния

$$pV^{1,2} = 10^9 T^{1,1}.$$

Измерение его теплоемкости внутри сосуда с постоянным объемом 100 л показывает, что при этих условиях теплоемкость не изменяется и составляет 0,1 кал/град. Выразить энергию и энтропию системы как функцию T и V .

3. Точка кипения этилового спирта (C_2H_6O) — 78,3° C; теплота испарения составляет 855 дж/г. Найдите $\frac{dp}{dT}$ в точке кипения.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

17. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

В чисто механических системах работа L , совершаемая во время превращения, равна изменению ΔU энергии системы, взятому со знаком минус, т. е.

$$L = -\Delta U. \quad (107)$$

Для термодинамических систем нет такого простого соотношения между совершенной работой и изменением энергии, потому что может происходить обмен энергией между системой и окружающей средой в виде теплоты. Взамен равенства (107) существует первый закон термодинамики (15), который можно записать в виде

$$L = -\Delta U + Q. \quad (108)$$

Большинство термодинамических процессов совершается над системами, которые находятся в тепловом контакте с окружающей средой, поэтому может иметь место обмен теплотой между системой и окружающей средой. В этом случае L может быть больше или меньше, чем $-\Delta U$ в зависимости от того, поглощает система теплоту или отдает ее окружающей среде.

Предположим теперь, что система S находится в тепловом контакте с окружающей средой, температура которой остается постоянной, и рассмотрим переход системы из начального состояния A в конечное состояние B . Применяя к этому превращению неравенство (73), имеем

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A).$$

Так как система получает теплоту только из источника, температура которого постоянна, можно вынести $\frac{1}{T}$ из-под знака интеграла; тогда

$$Q = \int_A^B dQ \leq T \{S(B) - S(A)\}. \quad (109)$$

Таким образом, мы установили верхний предел количества теплоты, которую система может получить от окружающей среды. Если процесс обратим, то в (73), а также в (109) стоит знак равенства. В этом случае равенство (109) определяет количество теплоты, полученное системой во время процесса.

Из (108) и (109), выражая $\Delta U = U(B) - U(A)$, находим

$$L \leq U(A) - U(B) + T \{S(B) - S(A)\}. \quad (110)$$

Это неравенство определяет верхний предел количества работы, которое может быть получено во время процесса от A до B . Если процесс обратим, то в (110) стоит знак равенства и совершенная работа равна своему верхнему пределу.

Предположим теперь, что температуры начального и конечного состояний A и B одинаковы и равны температуре T окружающей среды. Определим функцию F состояния системы следующим образом:

$$F = U - TS. \quad (111)$$

Используя функцию F , которая называется свободной энергией системы, можем написать (110) в виде

$$L \leq F(A) - F(B) = -\Delta F. \quad (112)$$

Равенство осуществляется, если превращение обратимо.

Смысл уравнения (112) может быть выражен следующим образом. Если система испытывает обратимое превращение от начального состояния A к конечному состоянию B , причем оба эти состояния имеют температуру, равную температуре окружающей среды, и если система во время превращения обменивается теплотой только с окружающей средой, то работа, проделанная системой во время превращения, равна уменьшению свободной энергии системы. Если превращение необратимо, то уменьшение свободной энергии системы — верхний предел работы, совершенной системой*.

*Этот результат очень часто устанавливается следующим образом. Когда система подвержена изотермическому превращению, то совершенная ею работа L никогда не может быть больше изменения ее свободной энергии ΔF , взятого с обратным знаком. Если превращение обратимо, оно равно $-\Delta F$.

Сравнивая (112) с уравнением (107), которое справедливо только для чисто механических систем, мы видим, что свободная энергия в термодинамических системах, которые могут обмениваться теплотой с окружающей средой, играет роль, аналогичную энергии механических систем. Разница заключается в том, что в условии (107) всегда стоит знак равенства, тогда как в (112) равенство осуществляется только при обратимых превращениях.

Теперь рассмотрим систему, которая динамически (не термически) изолирована от окружающей среды в том смысле, что какой бы то ни было обмен энергией между системой и окружающей ее средой в форме работы невозможен. Тогда система может совершать только изохорические превращения.

Пусть давление в некоторый момент времени одинаково для всех частей системы. Так как работа может быть совершена системой только в результате действия сил давления на стенки, то система динамически изолирована, если она заключена внутри сосуда с неизменным объемом. Иногда для динамической изоляции могут понадобиться более сложные приспособления.

Мы предполагаем, что хотя наша система динамически изолирована, она все же находится в тепловом контакте с окружающей средой и температура ее равна температуре T среды. Для такого превращения рассматриваемой системы имеем $L = 0$; поэтому из (112) получаем

$$0 \leq F(A) - F(B),$$

или

$$F(B) \leq F(A), \quad (113)$$

т. е. если система находится в тепловом контакте с окружающей средой при некоторой температуре T или если она динамически изолирована, так что никакая внешняя работа не может быть совершена или поглощена, то свободная энергия системы не может быть увеличена во время превращения.

Следовательно, если свободная энергия имеет минимум, то система находится в состоянии устойчивого равновесия, так как если бы какое-нибудь превращение могло увеличить свободную энергию, то это противоречило бы (113). В случае механических систем устойчивое равновесие устанавливается при минимальной потенциальной энергии. Поскольку условием устойчивого равновесия термодинамической системы, заключенной в жесткий резервуар и имеющей температуру окружающей среды, является минимальность свободной энергии, то свободная энергия часто назы-

* Наш результат более общий, потому что он применялся не только к изотермическому превращению, но и к превращениям, во время которых, по предположению, температура системы отличается от температуры T в промежуточных состояниях, при условии, что обмен теплотой происходит только с окружающей средой при однородной температуре T .

вается термодинамическим потенциалом при постоянном объеме. Строго говоря, условие обоснования неравенства (113) состоит не только в постоянстве объема сосуда, но и в невозможности совершить над системой внешнюю работу. Однако, если в системе давление однородно, то эти два условия эквивалентны.

Рассмотрим теперь изотермическое превращение I системы при температуре T от состояния A к состоянию B , а также изотермическое превращение II системы между двумя состояниями A' и B' при температуре $T + dT$. A' получается из A при бесконечно малом изменении, во время которого температура повышается на величину dT , тогда как никакая внешняя работа не совершается. Если давление в системе однородно, то это может быть осуществлено, если объемы A и A' равны (изохорическое превращение).

Во время бесконечно малого превращения от B до B' также не совершается никакой работы.

Пусть L и $L + dL$ — максимальные количества работы, которые могут быть получены соответственно при превращениях I и II . Тогда получим

$$\begin{aligned} L &= F(A) - F(B), \\ L + dL &= F(A') - F(B'), \end{aligned} \quad (114)$$

или

$$\frac{dL}{dT} = \frac{dF(A)}{dT} - \frac{dF(B)}{dT}, \quad (115)$$

где через $dF(A)$ и $dF(B)$ обозначены соответственно $F(A') - F(A)$ и $F(B') - F(B)$. Но мы имеем

$$F(A) = U(A) - TS(A),$$

или, дифференцируя обе стороны,

$$dF(A) = dU(A) - T dS(A) - dTS(A). \quad (116)$$

Так как при превращении от A до A' никакая работа не совершается, то количество теплоты, полученной системой во время этого бесконечно малого превращения, составляет, согласно (15),

$$dQ_A = dU_A,$$

и из (72)

$$dS(A) = \frac{dQ_A}{T} = \frac{dU_A}{T}.$$

Уравнение (116) теперь дает

$$\frac{dF(A)}{dT} = -S(A) = \frac{F(A)}{T} - \frac{U(A)}{T}.$$

Подобно этому получаем

$$\frac{dF(B)}{dT} = -S(B) = \frac{F(B)}{T} - \frac{U(B)}{T}.$$

Таким образом, из (114) и (115) находим

$$L - T \frac{dL}{dT} = -\Delta U, \quad (117)$$

где $\Delta U = U(B) - U(A)$ — изменение энергии при превращении от A до B . Уравнение (117) называется изохорой Вант Гоффа и имеет много полезных применений.

Выведем выражение для давления в системе, состояние которой может быть изображено на диаграмме (V, p) . Рассмотрим бесконечно малое изотермическое обратимое превращение, которое изменяет объем системы на величину dV . К этому превращению можно применить уравнение (112) со знаком равенства, потому что превращение обратимо. Так как

$$L = pdV$$

и

$$\Delta F = \left(\frac{dF}{dV} \right)_T dV,$$

то из (112) имеем

$$pdV = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV,$$

или

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p. \quad (118)$$

Заканчивая этот раздел, приведем выражение для свободной энергии моля идеального газа, которое сразу же получается из уравнений (111), (29) и (86):

$$F = C_V T + W - T(C_V \ln T + R \ln V + a). \quad (119)$$

Если мы используем (87) вместо (86), то получим эквивалентную формулу:

$$F = C_V T + W - T(C_p \ln T - R \ln p + a + R \ln R). \quad (120)$$

18. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

В большинстве термодинамических превращений давление и температура системы не изменяются, а остаются равными давлению и температуре окружающей среды. При таких обстоятельствах возможно определить функцию Φ состояния системы, которая обладает следующим свойством: если Φ имеет минимум для данных значений давления и температуры, то система при этом находится в равновесии.

Рассмотрим изотермическое и изобарическое превращение, т. е. превращение при постоянной температуре T и постоянном давлении p , при котором система переходит из состояния A в состояние B . Если $V(A)$ и $V(B)$ представляют начальный и конечный объемы, занятые системой, то работа, совершенная во время превращения, будет равна

$$L = p [V(B) - V(A)].$$

Так как превращение изотермическое, то можно применить к нему уравнение (112), после чего получим

$$pV(B) - pV(A) \leq F(A) - F(B).$$

Теперь определим новую функцию Φ состояния системы следующим образом:

$$\Phi = F + pV = U - TS + pV. \quad (121)$$

Записав предыдущее неравенство через Φ , имеем

$$\Phi(B) \leq \Phi(A). \quad (122)$$

Функция Φ называется термодинамическим потенциалом при постоянном давлении. Из (122) следует, что при изобарическом превращении системы термодинамический потенциал при постоянном давлении никогда не может увеличиваться.

Поэтому можно сказать, что если температура и давление системы сохраняются постоянными, то *состояние системы, для которой термодинамический потенциал Φ минимален, является состоянием устойчивого равновесия*. Причина в том, что при минимальном Φ всякое самопроизвольное изменение состояния системы привело бы к увеличению Φ , но это противоречило бы неравенству (122).

Рассмотренные ниже свойства Φ систем, состояние которых может быть изображено на диаграмме (V, p) , иногда полезны.

Приняв T и p за независимые переменные и продифференцировав (121) по p , найдем

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

Но из определения энтропии и из первого закона термодинамики для обратимого превращения имеем

$$dQ = T dS = dU + p dV,$$

или в нашем случае для изотермического изменения давления

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

Отсюда находим

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\rho}\right)_T = V. \quad (123)$$

Подобным же образом, дифференцируя (121) по T , можно показать, что

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = -S. \quad (124)$$

В качестве примера полезности потенциала Φ используем его для вывода уравнения Клапейрона, которое другим методом уже получено в разделе 15.

Рассмотрим систему, составленную из жидкости и насыщенного пара, заключенную в цилиндр, и будем поддерживать ее при постоянной температуре и постоянном давлении. Если U_1, U_2, S_1, S_2 и V_1, V_2 — соответственно энергия, энтропия и объем жидких и газообразных частей, а U, S и V — соответствующие величины для всей системы, то

$$U = U_1 + U_2, \quad S = S_1 + S_2, \quad V = V_1 + V_2,$$

так что из (121) следует:

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2,$$

где Φ_1 и Φ_2 — потенциалы соответственно жидкой и газообразной частей.

Пусть m_1 и m_2 — массы жидкой и газообразной частей, и пусть u_1, s_1, v_1, φ_1 и u_2, s_2, v_2, φ_2 — удельные энергия, энтропия, объем и термодинамический потенциал жидкости и пара. Тогда

$$\Phi_1 = m_1\varphi_1$$

$$\Phi_2 = m_2\varphi_2.$$

Из общих свойств насыщенных паров известно, что все удельные величины $u_1, u_2, s_1, s_2, v_1, v_2$ и давление p — функции лишь одной температуры. Следовательно, φ_1 и φ_2 — тоже функции только температуры, и можно записать

$$\Phi = m_1\varphi_1(T) + m_2\varphi_2(T).$$

Рассмотрим равновесное состояние системы. Совершим изотермическое превращение, сохраняя давление постоянным, так что могут изменяться только m_1 и m_2 . Пусть в результате этого превращения m_1 увеличится на величину dm_1 . Тогда, так как $m_1 + m_2 = m = \text{const}$, масса m_2 уменьшится на величину dm_1 . Теперь термодинамический потенциал записывается в виде

$$(m_1 + dm_1)\varphi_1 + (m_2 - dm_1)\varphi_2 = \Phi + dm_1(\varphi_1 - \varphi_2).$$

Так как мы рассматриваем систему в состоянии равновесия, то Φ имеет минимум. Поэтому из вышеприведенного уравнения следует, что

$$\varphi_1 = \varphi_2,$$

или

$$(u_2 - u_1) - T(s_2 - s_1) + p(v_2 - v_1) = 0.$$

Дифференцируя по T , находим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT}(u_2 - u_1) - T \frac{d}{dT}(s_2 - s_1) - (s_2 - s_1) + \frac{dp}{dT}(v_2 - v_1) + \\ + p \frac{d}{dT}(v_2 - v_1) = 0. \end{aligned}$$

Но

$$T \frac{dS}{dT} = \frac{du}{dT} + p \frac{dv}{dT}.$$

С помощью этого равенства предыдущее уравнение принимает вид:

$$-(s_2 - s_1) + \frac{dp}{dT}(v_2 - v_1) = 0.$$

Но $(s_2 - s_1)$ является изменением энтропии при изотермическом испарении одного грамма жидкости. Следовательно, эта разность равна $\frac{\lambda}{T}$, где λ — теплота испарения вещества. Таким образом, получаем уравнение Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}.$$

Теперь запишем выражение для термодинамического потенциала при постоянном давлении одного моля идеального газа. Из (121), (120), уравнения состояния $pV = RT$ и (33) получаем

$$\Phi = C_p T + W - T(C_p \ln T - R \ln p + a + R \ln R). \quad (125)$$

19. ПРАВИЛО ФАЗ

Когда система состоит только из одного гомогенного (однородного) вещества, то говорят, что она состоит из одной фазы. Если гетерогенная система составлена из различных частей, каждая из которых в отдельности является гомогенной, то говорят, что в системе столько фаз, сколько в ней гомогенных частей.

Как пример системы, состоящей лишь из одной фазы, можно рассмотреть гомогенную жидкость (не обязательно химически чистое вещество, могут рассматриваться также растворы), гомогенное твердое вещество или газ.

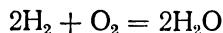
Приведем некоторые примеры систем, состоящих из двух фаз: вода и водяной пар; насыщенный раствор соли в воде при наличии некоторого количества соли в твердом состоянии; система из двух несмешивающихся жидкостей и т. д. В первом примере двумя фазами являются жидкая фаза (вода) и газообразная (водяной пар); во втором примере — раствор соли в воде и твердая соль, в третьем примере различными фазами являются различные жидкости.

Все специфические свойства фазы, т. е. все свойства, которые относятся к единице массы вещества, составляющего фазу, например плотность, удельная теплота и т. д., зависят от температуры T , давления p и химического состава фазы.

Чтобы определить химический состав фазы, надо найти процентное содержание каждого химического вещества, содержащегося в фазе.

Короче говоря, следует уметь по известному процентному содержанию каждого элемента, как свободного, так и химически связанного с другими элементами, находить состав каждой фазы при данной температуре и данном давлении. Действительно, из законов химии хорошо известно, что химическое равновесие при определенной температуре и определенном давлении достигается при вполне определенных концентрациях элементов в фазах. Фаза является гомогенной смесью всех возможных химических соединений, которые могут быть образованы из химических элементов, входящих в фазу, причем процентное содержание каждой составной части полностью определяется T , p и относительными концентрациями всех элементов фазы.

Рассмотрим, например, газ при определенной температуре и определенном давлении, состоящий из водорода и кислорода. Концентрацию каждого элемента будем считать заданной. Водород и кислород образуют молекулы H_2 , O_2 и H_2O (для простоты пренебрежем более редкими молекулами H , O , O_3 и H_2O_2). Число молекул воды в газовой смеси, а следовательно, и состав газовой смеси при этих условиях, определяются только концентрацией водорода и кислорода. Короче говоря, надо помнить, что независимыми компонентами фазы являются химические элементы, содержащиеся в ней (каждый элемент нужно рассматривать как независимую компоненту, даже если он присутствует не только в своей элементарной форме, но и в химическом соединении с другими элементами). Однако из химии известно, что при определенных условиях химическое равновесие осуществляется через некоторый период времени, чрезвычайно длительный по сравнению с обычными интервалами времени. Таким образом, если мы имеем газовую смесь H_2 и O_2 при нормальной температуре и нормальном давлении, то химическое равновесие достигается тогда, когда большое количество водорода и кислорода соединяются, чтобы образовать водяной пар. Но реакция



ний n переменных, содержащихся в колонке (126), определяют состав каждой фазы). Кроме этих $(n - 1) f$ переменных в (130) есть также переменные T и p . Таким образом, общее число переменных составляет $2 + (n - 1) f$. Разность между числом переменных $(n - 1 f + 2)$ и числом уравнений (130), которых $(f - 1) n$, обозначается буквой v . Это число независимых переменных, которые могут быть заданы произвольно. Тогда остальные переменные определяются из уравнений (130). Поэтому v называем степенью изменчивости или числом степеней свободы системы. Итак:

$$v = (n - 1) f + 2 - (f - 1) n,$$

или

$$v = 2 + n - f. \quad (131)$$

Это уравнение, которое было выведено Гиббсом, выражает правило фаз. Говорят, что система, состоящая из f фаз и n независимых компонент, имеет степень изменчивости, равную $v = 2 + n - f$.

Чтобы избежать неправильного толкования, следует отметить, что рассматривается только состав, а не общее количество вещества каждой фазы, потому что термодинамическое равновесие между двумя фазами зависит только от состава, а не от общего количества вещества, как ясно из уравнения (129). На нескольких примерах мы покажем, как следует применять правило фаз.

Пример 1. Система составлена из химически однородной гомогенной жидкости. Мы имеем только одну фазу ($f = 1$) и одну компоненту ($n = 1$). Тогда из (131) следует, что $v = 2$. Таким образом, можно при желании выбрать произвольно две переменных: T и p . При этом нет возможности изменять состав, так как вещество является химически определенным (отметим, что полное количество вещества, как мы уже установили, не рассматривается как степень свободы).

Пример 2. Гомогенная система составлена из двух различных газов. Здесь мы имеем одну фазу ($f = 1$) и две компоненты ($n = 2$). Из (131) следует, что $v = 3$. Действительно, можно свободно выбрать T , p и отношение масс двух компонент, которые определяют состав смеси.

Пример 3. Вода находится в равновесии с насыщенным паром. Здесь две фазы — жидкая и газообразная и только одна компонента, так что $f = 2$, а $n = 1$. Поэтому $v = 1$. Произвольно можно выбрать только температуру, тогда давление будет равно давлению насыщенного пара при данной температуре. Так как имеется только одна компонента, то, очевидно, нет выбора в составе двух фаз. Подчеркнем, что при фиксированной температуре равновесие может наступить между произвольными количествами воды и водяного пара лишь при условии, что давление равно дав-

лению насыщенного пара. Однако количества воды и водяного пара не являются степенями свободы.

Пример 4. Система составлена из смеси трех различных фаз одного вещества: твердой, жидкой и газообразной, например, лед, вода и водяной пар. Мы имеем здесь одну компоненту и три фазы: $n = 1$, $f = 3$. Из (131) находим, что $v = 0$. Это значит, что нет никакой свободы выбора: три фазы могут одновременно существовать только при определенных значениях температуры и давления.

Этот факт можно проиллюстрировать при помощи диаграммы рис. 16, на котором нанесены температура и давление, соответственно как абсцисса и ордината.

Кривая AB изображает давление насыщенного пара в зависимости от температуры. Когда величины T и p соответствуют точке на этой кривой, то вода и водяной пар могут существовать одновременно. Если, сохраняя температуру постоянной, увеличить давление, то равновесие между водой и водяным паром не может сохраняться и все вещество конденсируется в жидкую фазу.

Если взамен этого уменьшить давление, то все вещество испарится. Следовательно, точки над кривой AB изображают воду, а под ней — пар (как и указано на рисунке).

Кривая AC аналогична кривой AB , но она соответствует давлению насыщенного пара надо льдом, а не над водой. Над кривой AC устойчив лед, а под ней устойчив пар.

Так как вода и пар могут существовать одновременно при значениях p и T на кривой AB , а лед и пар — на AC , то необходимо, чтобы точка диаграммы, соответствующая величинам T и p , для которых лед, вода и пар существуют одновременно, лежала на обеих кривых, т. е. она должна совпадать с точкой пересечения A этих двух кривых. Таким образом, три фазы могут существовать одновременно только при определенном значении температуры и давления.

Точка A называется тройной точкой, потому что она является точкой пересечения не только кривых вода — пар и лед — пар, но и кривой AD лед — вода. Эти три кривые делят (T, p) -плоскость на три области, которые соответствуют диапазонам устойчивости пара, льда и воды; тройная точка представляет собой границу трех областей.

Тройная точка воды находится при $T = 0,0075^\circ\text{C}$ и $p = 0,00602 \text{ атм.}$ Так как давление в тройной точке меньше атмо-

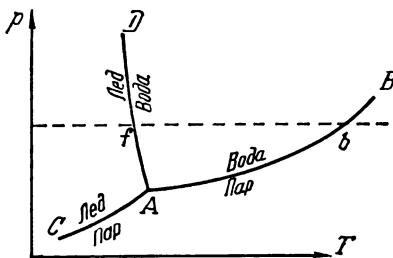


Рис. 16.

сферного, то горизонтальная линия $p = 1 \text{ атм}$ (пунктирная линия на диаграмме) пересекает три области: лед, жидкость и пар. Точка пересечения пунктирной линии с кривой AD соответствует температуре, равной точке f замерзания воды при атмосферном давлении (0°C). Пересечение с кривой AB (точка b) соответствует температуре кипения воды при атмосферном давлении (100°C).

Для некоторых веществ давление в тройной точке более высокое, чем атмосферное. Для таких веществ пунктирная горизонтальная линия, соответствующая атмосферному давлению, лежит ниже тройной точки и поэтому переход из области устойчивости твердого тела в область устойчивости пара происходит, минуя жидкую область. При атмосферном давлении эти вещества не расплавляются, а испаряются прямо из твердой фазы (сублимация); они могут сосуществовать с жидкой фазой только при достаточно высоком давлении.

20. ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАТИМОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

До сих пор мы рассматривали системы, которые могли совершать только механическую работу. Но, как уже указывалось в параграфе 3, и механическая и электрическая работы подчиняются одинаковым термодинамическим законам; они термодинамически эквивалентны. Причина этого заключается в том, что есть процессы, в которых механическая работа полностью преобразуется в электрическую энергию, и наоборот.

В качестве примера системы, которая может совершать электрическую работу, изучим обратимый электролитический элемент. Под «обратимым электролитическим гальваническим элементом» мы подразумеваем такой элемент, в котором изменение направления протекающего через него тока вызывает химические реакции, противоположные тем, которые происходят в элементе при нормальном направлении тока. Обратимый элемент всегда можно привести к начальному состоянию, изменив в нем направление тока на обратное.

Пусть v — электродвижущая сила (э. д. с.) элемента. Электрическая работа, совершаемая элементом, когда через него проходит количество электричества e , составляет

$$L = ev. \quad (132)$$

Конечно, элемент действительно совершает эту работу только в том случае, когда через него протекает очень малый ток, т. е. если процесс действительно обратим. В противном случае некоторое количество энергии в результате эффекта Джоуля превратится внутри элемента в теплоту.

Пусть $U(T)$ — энергия элемента до того, как через него прошел какой бы то ни было ток. Пусть $U(T)$ зависит только от температуры: мы считаем, что объем элемента практически не изменяется (т. е. это — изохорический элемент), и соответственно пренебрегаем какой-либо зависимостью энергии от давления.

Теперь рассмотрим состояние элемента после того, как через него прошло некоторое количество электричества e . Электрический ток, проходя через элемент, приводит к некоторым химическим изменениям внутри элемента, и количество химически прореагировавшего вещества пропорционально e . Таким образом, энергия элемента больше не будет равна $U(T)$, а будет отличаться от $U(T)$ на величину, пропорциональную e . Обозначая через $U(T, e)$ новую энергию элемента, имеем

$$U(T, e) = U(T) - eu(T), \quad (133)$$

где $u(T)$ — уменьшение энергии элемента при протекании через него единицы количества электричества.

Теперь применим изохору Вант-Гоффа (117) к изотермическому превращению от начального состояния — перед прохождением тока через элемент (энергия равна $U(T)$) — к конечному состоянию — после того как протекло количество электричества e .

Из (133) имеем для изменения энергии

$$\Delta U = -eu(T).$$

Совершенная работа дана формулой (132). Подставляя эти выражения в (117) и деля обе части на e , получаем

$$v - T \frac{dv}{dT} = u. \quad (134)$$

Это уравнение, которое называется уравнением Гельмгольца, устанавливает соотношение между э. д. с. v и энергией u .

Отметим, что если нет теплообмена между элементом и окружающей его средой, то следовало бы ожидать, что $v = u$. Слагаемое $T \frac{dv}{dT}$ в (134) описывает эффект, связанный с поглощением (или отдачей) теплоты элементом из окружающей среды во время протекания электрического тока.

Можно также получить (134) непосредственно, не используя изохору Вант-Гоффа. Пусть элемент соединяется с переменным конденсатором, имеющим емкость C . Количество электричества, поглощенное конденсатором, составляет

$$e = Cv(T).$$

Теперь рассмотрим C и T как переменные, которые определяют состояние системы, составленной из элемента и конденсатора. Если при перемещении пластин конденсатора его емкость изменяется на величину dC , то система совершит некоторое количество работы вследствие притяжения между пластинами. Эта величина составит*

$$dL = \frac{1}{2} dC v^2 (T).$$

Энергия нашей системы равна сумме энергии (133) элемента

$$U (T) - eu (T) = U (T) - Cv (T) u (T)$$

и энергии конденсатора $\frac{1}{2} Cv^2 (T)$. Из первого закона термодинамики (15) следует, что теплота, поглощенная системой при бесконечно малом превращении, во время которого T и C изменяются на величины dT и dC , составляет

$$dQ = dU + dL = d \left[U (T) - Cv (T) u (T) + \frac{1}{2} Cv^2 (T) \right] + \\ + \frac{1}{2} dC v^2 (T) = dT \left[\frac{dU}{dT} - Cv \frac{du}{dT} - Cu \frac{dv}{dT} + Cv \frac{dv}{dT} \right] + dC [v^2 - uv].$$

Поэтому дифференциал энтропии примет вид

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dT}{T} \left[\frac{dU}{dT} - Cv \frac{du}{dT} - Cu \frac{dv}{dT} + Cv \frac{dv}{dT} \right] + \frac{dC}{T} [v^2 - uv].$$

Так как dS должен быть полным дифференциалом, то мы имеем

$$\frac{\partial}{\partial C} \frac{\frac{\partial U}{\partial T} - Cv \frac{du}{dT} - Cu \frac{dv}{dT} + Cv \frac{dv}{dT}}{T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{v^2 - uv}{T}.$$

Выполнив указанные дифференцирования и вспомнив, что U , u и v являются функциями только температуры T , получим (134).

*Эта формула получается следующим путем: энергия изолированного конденсатора составляет $\frac{1}{2} \frac{e^2}{C}$. При изменении C проделанная работа равна изменению энергии со знаком минус, т. е.

$$dL = -d \left(\frac{1}{2} \frac{e^2}{C} \right) = \frac{e^2}{2C^2} dC,$$

где e сохраняется постоянным, потому что конденсатор изолирован. Так как $e = Cv$, то мы получаем формулу, использованную в тексте.

Задачи

1. С помощью правила фаз обсудите условия равновесия насыщенного раствора и растворенного твердого вещества.

2. Сколько степеней свободы имеет система, состоящая из некоторого количества воды и некоторого количества воздуха? (Пренебречь содержащимися в воздухе редкими газами и двуокисью углерода).

3. Э. д. с. обратимого электрического элемента как функция температуры такова:

$$0,924 + 0,0015t + 0,0000061t^2 \text{ (вольт),}$$

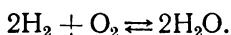
где t — температура в °С. Найдите теплоту, поглощаемую элементом, когда через него изотермически при 18° С протекает один кулон электричества.

ГЛАВА VI

РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

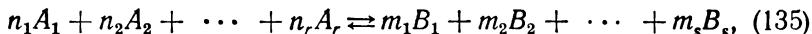
21. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГАЗАХ

Рассмотрим газ, состоящий из смеси водорода, кислорода и водяного пара. Компоненты системы могут взаимодействовать между собой согласно следующей химической реакции:



Символ \rightleftharpoons означает, что реакция может происходить слева направо (образование воды) или справа налево (диссоциация воды). Действительно, из законов химии известно, что при определенной температуре и определенном давлении достигается состояние равновесия, при котором количество водяного пара остается неизменным — очевидно, водяной пар не образуется и не диссоциирует. В действительности же в точке равновесия указанная выше реакция продолжается с равными скоростями в обоих направлениях, так что общее количество присутствующей воды остается постоянным. Если после того как установится равновесие из системы удалить некоторое количество водяного пара, то реакция слева направо будет происходить с большей скоростью, чем справа налево до тех пор, пока не образуется соответствующее количество воды, достаточное для установления нового состояния равновесия. Если добавить немного водяного пара, то на некоторый отрезок времени станет преобладающей реакция справа налево. Химическим равновесием в газовых системах управляет закон действующих масс.

Напишем уравнение химических реакций в общей форме:



где A_1, A_2, \dots, A_r — символическое обозначение молекул, участвующих в реакции, а B_1, B_2, \dots, B_s обозначают молекулы, получающиеся в результате реакции. Величины n_1, n_2, \dots и m_1, m_2, \dots — целочисленные коэффициенты реакции. Обозначим концентрации различных веществ, выраженные в молях на единицу

объема, символами $[A_1], [A_2], \dots [B_1], [B_2], \dots$. Теперь можно сформулировать закон действующих масс следующим образом:

Когда в химической реакции достигается равновесие, то выражение

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_s]^{m_s}} = K(T) \quad (136)$$

является функцией только температуры.

Величина $K(T)$ различна для различных химических реакций. В некоторых случаях она очень мала, и равновесие сместится вправо, т. е. равновесие достигается при концентрациях молекул, стоящих в правой стороне реакции, значительно превышающих концентрацию молекул, стоящих в левой стороне реакции. Если $K(T)$ велико, то наблюдается обратное положение.

Целесообразно привести очень простое кинетическое доказательство закона действующих масс. Химическое равновесие в реакции (135) правильно называть «кинетическим равновесием», так как даже после установления равновесия реакция между молекулами продолжается. Однако при равновесии число реакций, которые происходят за единицу времени слева направо [см. (135)], равно числу реакций, протекающих справа налево, так что два противоположных эффекта взаимно компенсируются. Подсчитаем число реакций, которые происходят за единицу времени слева направо, и положим его равным числу обратных реакций.

Реакция слева направо может произойти в результате многократных столкновений n_1 молекул A_1 , n_2 молекул A_2 , \dots , n_r молекул A_r . Частота таких столкновений нескольких частиц, очевидно, пропорциональна n_1 -й степени $[A_1]$, n_2 -й степени $[A_2]$ \dots , n_r степени $[A_r]$, т. е. произведению

$$[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_r]^{n_r}.$$

Таким образом, частота реакций слева направо должна быть пропорциональной этому выражению. Так как температура определяет скорости молекул, то множитель пропорциональности $K'(T)$ должен быть функцией температуры. Поэтому для частоты реакций слева направо получим выражение

$$K'(T) [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_r]^{n_r}.$$

Подобно этому для частоты обратных реакций (справа налево) найдем

$$K''(T) [B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_s]^{m_s}.$$

При равновесии эти частоты должны быть равны

$$K'(T) [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_r]^{n_r} = K''(T) [B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_s]^{m_s},$$

или

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_s]^{m_s}} = \frac{K''(T)}{K'(T)}.$$

Это совпадает с законом действующих масс (136), если положить

$$\frac{K''(T)}{K'(T)} = K(T).$$

Такой простой кинетический вывод не дает нам сведений о функции $K(T)$. Теперь покажем, что, применяя термодинамику к реакциям в газовой фазе, можно не только доказать закон действующих масс независимо от кинетических соображений, но и определить зависимость функции $K(T)$ от температуры.

22. ЯЩИК ВАНТ-ГОФФА

Равновесие химических реакций в газах можно описать термодинамически, предполагая, что существует идеальная полупроницаемая перегородка, наделенная следующими двумя свойствами:

1) перегородка, полупроницаемая для газа A , полностью непроницаема для других газов;

2) когда перегородка, полупроницаемая для газа A , разделяет два объема, каждый из которых содержит смесь газа A с каким-либо другим газом, то газ A проходит через перегородку из той смеси, где его парциальное давление выше, в смесь с более низким парциальным давлением. Равновесие достигается, когда парциальные давления газа A с обеих сторон перепонки становятся равными.

Отметим, что газ может течь самопроизвольно из области с более низким общим давлением в область с более высоким общим давлением, если парциальное давление газа, который проходит через перегородку, выше в той области, где общее давление ниже, и ниже в области более высокого общего давления. Таким образом, если перегородка, полупроницаемая для водорода, разделяет ящик, содержащий водород под давлением в одну атмосферу, от ящика, содержащего кислород при двух атмосферах, то водород будет течь через перепонку, несмотря на то, что общее давление с другой стороны вдвое больше.

Следовало бы сказать, что в действительности не существует идеальных полупроницаемых перегородок. Для водорода наилучшим приближением к такой перегородке является горячая палладиевая фольга.

Чтобы вывести условия равновесия химических реакций (135), опишем сначала процесс, при котором реакция может быть выполнена изотермически и обратимо. Это можно сделать при помощи так называемого ящика Вант-Гоффа.

Ящик представляет собой огромный резервуар, в котором находится большое количество газов A_1, A_2, \dots и B_1, B_2, \dots в химическом равновесии при температуре T . С одной стороны ящика (на рис. 17 слева) расположено r окон, причем k -е (мы считаем сверху вниз) полупроницаемо для газа A_k , а с другой стороны (на рис. 17 справа, на котором мы полагаем $r = s = 2$) имеется s окон, полупроницаемых для некоторых других газов $B_1, B_2, \dots B_s$. Снаружи к окнам присоединены цилиндры с подвижными поршнями, как показано на рисунке.

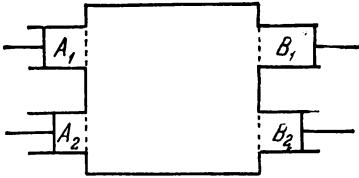


Рис. 17.

Теперь опишем обратимое изотермическое превращение нашей системы и подсчитаем непосредственно работу L , проделанную системой во время этого превращения. Однако согласно результату § 17, работа L при превращении должна равняться свободной энергии начального состояния минус свободная энергия конечного состояния. Сравнивая эти два выражения для L , получим выведенный ранее результат.

Рассмотрим сначала положение системы, в котором s поршней цилиндров B с правой стороны ящика соприкасаются с окнами, так что эти цилиндры имеют нулевые объемы, тогда как поршни r цилиндров A слева находятся в таком положении, что k -й цилиндр содержит n_k молей газа A_k (см. рис. 18) при концентрации, равной концентрации $[A_k]$ этого газа внутри ящика.

При этом парциальные давления газа с обеих сторон полупроницаемой перепонки одинаковы, благодаря чему поддерживается состояние равновесия.

Обратимое превращение из начального в конечное состояние может быть совершено следующими двумя шагами.

1-й шаг. Начиная с первоначального положения (рис. 18), медленно перемещаем внутрь поршни в цилиндрах — с левой стороны

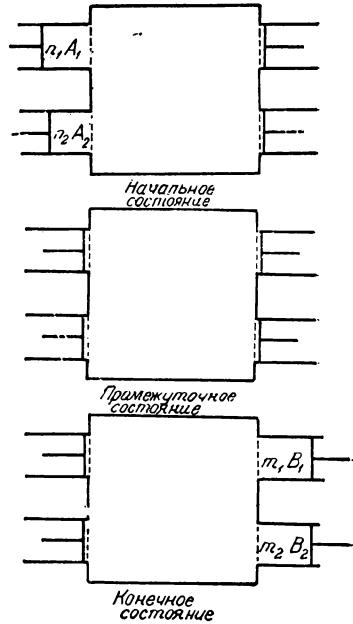


Рис. 18.

ящика — до тех пор, пока газы, содержащиеся в этих цилиндрах, пройдут через полупроницаемую перегородку в большой ящик. В конце процесса система будет находиться в промежуточном состоянии, которое изображено на рис 18. Мы предполагаем, что объем большого ящика столь велик, что относительное изменение концентрации в результате такого втекания газа пренебрежимо мало. Поэтому концентрации газов A во время процесса практически постоянны и равны $[A_1], [A_2], \dots, [A_r]$.

Совершенная системой во время этого процесса работа L , очевидно, является отрицательной, так как она проделана поршнями в направлении, противоположном давлению газов. В первом цилиндре давление остается постоянным и равным парциальному давлению p_1 газа A_1 внутри ящика, тогда как объем цилиндра изменяется от начального объема V_1 до конечного объема, равного нулю. Работа равна произведению постоянного давления p_1 на изменение объема, т. е.

$$p_1(0 - V_1) = -p_1V_1.$$

Так как цилиндр первоначально содержал n_1 молей, то из уравнения состояния имеем $p_1V_1 = n_1RT$. Работа, таким образом, равна $-n_1RT$. Суммируя по всем цилиндрам слева, получаем

$$L_I = -RT \sum_{i=1}^r n_i.$$

2-й шаг. Начиная с промежуточного состояния, очень медленно переместим наружу поршни в s цилиндрах с правой стороны ящика (первоначально они соприкасались с окнами). Так как дно k -го цилиндра, считая сверху вниз, полупроницаемо для газа B_k , то этот цилиндр поглощает во время процесса газ B_k и его концентрация в цилиндре будет равна концентрации в большом ящике, т. е. равна $[B_k]$. Перемещаем поршни в цилиндрах сверху вниз до тех пор, пока не достигнем m_1, m_2, \dots, m_s молей газов B_1, B_2, \dots, B_s .

Таким образом, мы приходим к конечному состоянию, показанному на рис. 18 справа. У цилиндров A поршни касаются окон, вследствие чего их объемы равны нулю, тогда как все поршни в цилиндрах B расположены так, что k -й цилиндр, считая сверху вниз, содержит m_k молей газа B_k при концентрации, равной концентрации $[B_k]$ этого газа внутри ящика. Следовательно, газы B_1, B_2, \dots, B_s в цилиндрах и ящике находятся в равновесии благодаря полупроницаемости дна цилиндров. Работа L_{II} , проделанная системой во время второго шага, будет, очевидно, положительной. Она может быть подсчитана так же, как и раньше.

Находим

$$L_{II} = RT \sum_{j=1}^s m_j.$$

Общая работа, выполненная во время всего превращения — сумма L_I и L_{II} , т. е.

$$L = RT \left(\sum_{j=1}^s m_j - \sum_{i=1}^r n_i \right). \quad (137)$$

Эта работа равна разности между свободными энергиями начального и конечного состояний. Чтобы найти эту разность, отметим, что в начальном и конечном состояниях содержимое большого ящика одно и то же. Действительно, при переходе из одного состояния в другое мы сначала ввели внутрь большого ящика n_1 молей A_1 , n_2 молей A_2 , . . . , n_r молей A_r (1-й шаг), а затем извлекли m_1 молей B_1 , m_2 молей B_2 , . . . , m_s молей B_s . Но, согласно уравнению реакции (135), вещества, введенные в большой ящик, эквивалентны изъятым. Поэтому надо учесть только разность между свободной энергией газов A , содержащихся в цилиндрах A в начале, и свободной энергией газов B , содержащихся в цилиндрах B в конце.

Свободная энергия n_1 молей A_1 в первом цилиндре (начальное состояние) может быть вычислена следующим образом. Объем, занимаемый одним молем газа, очевидно, равен обратной величине концентрации $[A_1]$. Свободная энергия одного моля A_1 получается тогда из уравнения (119) подстановкой в него $1/[A_1]$ для объема одного моля. Так как мы имеем n_1 молей A_1 , то свободная энергия этого газа составляет

$$n_1 \{ C_{V1} T + W_1 - T (C_{V1} \ln T - R \ln [A_1] + a_1) \},$$

где C_{V1} , W_1 и a_1 — молярные теплоемкость, энергия и энтропийная постоянная газа A_1 . Используя подобные обозначения для газов A_2 , . . . , A_r , получаем для свободной энергии газов A , находящихся первоначально в цилиндрах A , следующее выражение:

$$\sum_{i=1}^r n_i \{ C_{Vi} T + W_i - T (C_{Vi} \ln T - R \ln [A_i] + a_i) \}.$$

Подобно этому свободную энергию газов B в цилиндрах B в конце процесса представим в виде

$$\sum_{j=1}^s m_j \{ C'_{Vj} T + W'_j - T (C'_{Vj} \ln T - R \ln [B_j] + a'_j) \},$$

где C'_{Vj} , W'_j и a'_j — молярные теплоемкость, энергия и энтропийная постоянная газа B_j .

Разность между этими двумя выражениями должна быть равна работе L , приведенной в (137). Следовательно, имеем

$$RT \left(\sum_{i=1}^s m_i - \sum_{i=1}^r n_i \right) = \sum_{i=1}^r n_i \{ C_{Vi} T + W_i - T (C_{Vi} \ln T - R \ln [A_i] + a_i) \} - \sum_{j=1}^s m_j \{ C_{Vj} T + W_j - T (C_{Vj} \ln T - R \ln [B_j] + a_j') \}. \quad (138)$$

Разделив на RT и потенцируя, приводим уравнение (138) к следующему виду:

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_s]^{m_s}} = e^{\frac{1}{R} \left\{ \sum_{j=1}^s m_j (R + C'_{Vj} - a_j') - \sum_{i=1}^r n_i (R + C_{Vi} - a_i) \right\}} \times \\ \times T^{\frac{1}{R} \left(\sum_{i=1}^r C_{Vi} n_i - \sum_{j=1}^s C'_{Vj} m_j \right)} \cdot e^{-\frac{\sum_{i=1}^r n_i W_i - \sum_{j=1}^s m_j W_j}{RT}}. \quad (139)$$

Правая часть уравнения (139) является функцией только температуры. Таким образом, это уравнение не только доказывает закон действующих масс (136), но и показывает вид функции $K(T)$.

Мы обсудим уравнение (139) в § 24; в следующем параграфе дадим еще одно доказательство той же формулы.

23. ДРУГОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО УРАВНЕНИЯ ГАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

В этом параграфе мы выведем уравнение (139), используя результаты, полученные в § 17, в котором было показано, что состояние равновесия системы при заданной температуре и заданном объеме соответствует минимуму свободной энергии.

Рассмотрим смесь газов A_1, \dots, A_r и B_1, \dots, B_s при температуре T , заключенных в сосуд определенного объема V и химически взаимодействующих согласно уравнению (135). Когда смесь внутри сосуда принимает участие в химических реакциях, то концентрация различных газов изменяется, в результате чего изменяется также свободная энергия смеси. Выведем условие равновесия химических реакций из требования минимальности свободной энергии. Для этого следует сначала найти выражение для свободной энергии смеси газов с заданными концентрациями.

Закон Дальтона (см. § 2) устанавливает, что давление смеси (идеальных) газов составляет сумму парциальных давлений компо-

нент смеси (парциальное давление компоненты — это давление, которое компонента оказала бы, если бы она одна занимала все пространство, занятое смесью). Этот закон указывает, что на каждую компоненту не воздействует присутствие других компонент и свойства компоненты в смеси не меняются. Теперь обобщим закон Дальтона, полагая, что для смеси идеальных газов энергия и энтропия также равны сумме энергий и энтропий (парциальных энергий и парциальных энтропий), которые каждая компонента имела бы, если бы она одна занимала весь объем, занятый смесью, при той же температуре, что и смесь.

Из определений (111) и (121) свободной энергии и термодинамического потенциала при постоянном давлении непосредственно следует, что для смеси идеальных газов эти величины соответственно равны сумме парциальных свободных энергий и сумме парциальных термодинамических потенциалов при постоянном давлении компонент смеси. Исходя из этих предположений, мы можем написать выражение для свободной энергии рассматриваемой смеси газов. Свободная энергия одного моля газа A_1 представлена, как в предыдущем разделе, выражением

$$C_{V1}T + W_1 - T(C_{V1} \ln T - R \ln [A_1] + a_1).$$

Концентрация газа A_1 в объеме V составляет $[A_1]$. Это значит, что всего имеется $V [A_1]$ молей газа A_1 . Поэтому парциальная свободная энергия этой компоненты смеси составляет

$$V [A_1] \{C_{V1}T + W_1 - T(C_{V1} \ln T - R \ln [A_1] + a_1)\}.$$

Свободную энергию всей системы получаем, суммируя парциальные свободные энергии всех ее компонент. В результате суммирования для всей свободной энергии имеем

$$F = V \sum_{i=1}^r [A_i] \{C_{Vi}T + W_i - T(C_{Vi} \ln T - R \ln [A_i] + a_i)\} + \\ + V \sum_{j=1}^s [B_j] \{C_{Vj}T + W_j' - T(C_{Vj} \ln T - R \ln [B_j] + a_j')\}. \quad (140)$$

Теперь рассмотрим бесконечно малую реакцию типа (135), т. е. реакцию, в которой в превращении принимают участие бесконечно малые количества вещества. Если реакция происходит слева направо в (135), то бесконечно малые количества газов A_1, A_2, \dots, A_r исчезают и образуются бесконечно малые количества газов B_1, B_2, \dots, B_s .

Части молей газов A_1, A_2, \dots, A_r , которые исчезают, пропорциональны соответственно коэффициентам n_1, n_2, \dots, n_r , а части молей, образующихся в результате реакции газов $B_1,$

B_2, \dots, B_s , пропорциональны соответственно числам m_1, m_2, \dots, m_s . Следовательно, концентрации $[A_1], [A_2] \dots$ и $[B_1], [B_2], \dots$ подвергаются изменениям:

$$-\epsilon n_1, -\epsilon n_2, \dots, -\epsilon n_r; \epsilon m_1, \epsilon m_2, \dots, \epsilon m_s,$$

где ϵ является бесконечно малой константой пропорциональности.

Если F должна быть минимальна в данном состоянии, то изменение F в результате бесконечно малой реакции должно быть равно нулю. Так как это изменение можно подсчитать, как если бы оно было дифференциалом, то имеем

$$\delta F = -\frac{\partial F}{\partial [A_1]} \epsilon n_1 - \frac{\partial F}{\partial [A_2]} \epsilon n_2 - \dots - \frac{\partial F}{\partial [A_r]} \epsilon n_r + \\ + \frac{\partial F}{\partial [B_1]} \epsilon m_1 + \frac{\partial F}{\partial [B_2]} \epsilon m_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial [B_s]} \epsilon m_s = 0.$$

Разделив это уравнение на ϵV и заменив производные их величинами, вычисленными из (140), получаем следующее уравнение:

$$-\sum_{i=1}^r n_i \{C_{Vi} T + W_i - T (C_{Vi} \ln T - R \ln [A_i] + a_i) + RT\} + \\ + \sum_{j=1}^s m_j \{C'_{Vj} T + W'_j - T (C'_{Vj} \ln T - R \ln [B_j] + a'_j) + RT\} = 0.$$

Сразу видно, что это уравнение и уравнение (138) идентичны. Следовательно, уравнение равновесия может быть получено так же, как и в предыдущем разделе.

24. ОБСУЖДЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ГАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Из уравнений (136) и (139) можно получить вполне определенный вид функции $K(T)$, которая стоит в правой части равенства (136). ($K(T)$ иногда называется константой в законе действующих масс; конечно, она является константой только при постоянной температуре). Сравнивая (136) и (139), получаем

$$K(T) = e^{\frac{1}{R} \left\{ \sum_{j=1}^s (R + C'_{Vj} - a'_j) m_j - \sum_{i=1}^r (R + C_{Vi} - a_i) n_i \right\}} \times \\ \times T^{\frac{1}{R} \left(\sum_{i=1}^r C_{Vi} n_i - \sum_{j=1}^s C'_{Vj} m_j \right)} \cdot e^{-\frac{1}{RT} \left(\sum_{i=1}^r n_i W_i - \sum_{j=1}^s m_j W'_j \right)}. \quad (141)$$

Чтобы обсудить зависимость $K(T)$ от температуры, определим сначала теплоту H химической реакции (135).

Рассмотрим смесь газов A и B при постоянных объеме и температуре. Пусть эти газы участвуют в реакции согласно уравнению (135), так что n_1, n_2, \dots, n_r молей газов A_1, A_2, \dots, A_r вступают в реакцию, в результате чего возникает m_1, m_2, \dots, m_s молей газов B_1, B_2, \dots, B_s . Теплота H , развитая системой во время этого изотермического процесса, называется теплотой реакции при постоянном объеме. Реакцию называют экзотермической или эндотермической в зависимости от того, выделяется или поглощается системой теплота при протекании реакции (135) слева направо.

Так как реакция происходит при постоянном объеме, то система не совершает никакой работы. Поэтому теплота, поглощенная системой ($= -H$), равна, согласно первому закону термодинамики (15), изменению энергии системы ΔU :

$$H = -\Delta U.$$

Вспоминая, что энергия одного моля газа, например A_1 , равна $C_{V1}T + W_1$ и что в результате реакции (135) количество газов A_1, A_2, \dots, A_r изменится на $-n_1, n_2, \dots, -n_r$ молей, а количество газов B_1, B_2, \dots, B_s на m_1, m_2, \dots, m_s , молей, изменение энергии запишем в виде

$$\Delta U = \sum_{j=1}^s m_j (C'_{Vj}T + W'_j) - \sum_{i=1}^r n_i (C_{Vi}T + W_i).$$

Таким образом, теплота реакции составляет

$$H = \sum_{i=1}^r n_i (C_{Vi}T + W_i) - \sum_{j=1}^s m_j (C'_{Vj}T + W'_j). \quad (142)$$

Логарифмируя и дифференцируя равенство (141), получаем

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\sum_1^r C_{Vi}n_i - \sum_1^s C'_{Vj}m_j}{RT} + \frac{\sum_1^r W_i n_i - \sum_1^s W'_j m_j}{RT^2}.$$

Из этого уравнения и уравнения (142) находим, что

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{H}{RT^2}. \quad (143)$$

Из уравнения (143), которое было выведено Гельмгольцем*, ясно, что $K(T)$ является возрастающей или убывающей функцией температуры T в зависимости от того, положительна или отрицательна теплота реакции. $K(T)$ увеличивается с возрастанием тем-

* Оно может быть прямо выведено также с использованием изохоры Вант-Гоффа (117), подобно тому, как это сделано в § 22.

пературы при экзотермических реакциях и уменьшается с повышением температуры при эндотермических реакциях.

Из уравнения (135) легко можно видеть, что увеличение $K(T)$ означает изменение условий равновесия в направлении повышения концентрации газов A и снижения концентрации газов B , т. е. перемещение равновесия справа налево в уравнении (135). И наоборот, уменьшение $K(T)$ показывает, что равновесие в этом случае перемещается слева направо.

Влияние изменения внешних условий, которое сказывается на равновесии химической реакции, лучше всего может быть обобщено принципом Ле Шателье. Этот принцип, позволяющий определить без вычислений направление, в котором переместится равновесие термодинамической системы при изменении внешних условий, формулируется следующим образом.

Если внешние условия термодинамической системы изменяются, то равновесие системы будет стремиться измениться так, будто бы система противится изменению внешних условий.

Приведем несколько примеров, разъясняющих это положение. Мы уже показали, что если реакция (135) изотермическая, то повышение температуры перемещает химическое равновесие в уравнении (135) влево. Так как реакция слева направо является экзотермической, то в результате смещения равновесия влево, системой поглощается теплота, и таким образом происходит сопротивление возрастанию температуры.

В качестве второго примера применения принципа Ле Шателье изучим влияние, которое оказывает изменение давления (при постоянной температуре) на химическое равновесие в реакции (135). Отметим, что когда протекает реакция (135), то число молей в нашей газовой системе изменяется. Если

$$n_1 + n_2 + \dots + n_r < m_1 + m_2 + \dots + m_s, \quad (144)$$

то число молей при реакции слева направо увеличивается, а если неравенство имеет противоположный знак, то число молей уменьшается. Если предположить, что имеет место неравенство (144), то смещение равновесия направо будет увеличивать давление и наоборот. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, следует ожидать, что увеличение давления газовой смеси сместит уравнение влево, т. е. в таком направлении, чтобы противиться увеличению давления (вообще увеличение давления будет смещать равновесие в направлении уменьшения числа молей в системе и наоборот). Этот результат может быть непосредственно получен из закона действующих масс.

Если мы увеличим давление в системе, а температуру сохраним постоянной, то концентрация компонент газовой смеси возрастает. Если бы химическое равновесие не нарушалось, то концентрация

всех компонент должна была бы возрасти, приобретя общий множитель. Считая, что имеет место неравенство (144), мы должны были бы ожидать уменьшения левой части (136). Но так как выражение в правой части (136) остается постоянным, то и левая часть не может уменьшиться. Следовательно, равновесие должно переместиться влево, чтобы сохранить левую часть уравнения (136) постоянной.

Таким образом, мы можем сделать вывод, что низкие давления способствуют процессам диссоциации, а высокие давления — процессам синтеза.

Задачи

1. Для химической реакции типа $2A = A_2$ константа равновесия в законе действующих масс при температуре 18°C составляет 0,00017. Общее давление газовой смеси равно 1 атм . Найти процентное содержание диссоциированных молекул.

2. Зная, что теплота реакции, рассмотренной в задаче 1, составляет $50\,000\text{ кал/моль}$, найти степень диссоциации при температуре 19°C и давлении в 1 атм .

ГЛАВА VII

ТЕРМОДИНАМИКА СЛАБЫХ РАСТВОРОВ

25. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Раствор считается слабым, когда количество растворенного вещества мало по сравнению с количеством растворителя. Разовьем основные принципы термодинамики слабых растворов.

Рассмотрим раствор, образованный из N_0 молей растворителя и соответственно N_1, N_2, \dots, N_g молей различных растворенных веществ. Для слабых растворов

$$N_1 \ll N_0; N_2 \ll N_0; \dots; N_g \ll N_0. \quad (145)$$

Найдем сначала выражения для энергии, объема, энтропии и т. д. нашего слабого раствора. Непосредственное применение термодинамических уравнений позволит тогда выяснить все свойства слабых растворов.

Рассмотрим сначала энергию U раствора. Пусть u — энергия некоторой небольшой части раствора, содержащей один моль растворителя. Эта часть раствора будет содержать $\frac{N_1}{N_0}$ молей растворенного вещества A_1 , $\frac{N_2}{N_0}$ молей вещества A_2 , \dots , $\frac{N_g}{N_0}$ молей вещества A_g . Энергия — функция T, p и величин $\frac{N_1}{N_0}, \frac{N_2}{N_0}, \dots, \frac{N_g}{N_0}$, т. е.

$$u = u \left(T, p, \frac{N_1}{N_0}, \dots, \frac{N_g}{N_0} \right). \quad (146)$$

Так как весь раствор содержит N_0 молей растворителя, то его энергия U в N_0 раз больше, чем (146), т. е.

$$U = N_0 u \left(T, p, \frac{N_1}{N_0}, \frac{N_2}{N_0}, \dots, \frac{N_g}{N_0} \right). \quad (147)$$

Поскольку раствор слабый и отношения $\frac{N_1}{N_0}, \frac{N_2}{N_0}, \dots, \frac{N_g}{N_0}$ очень малы, предположим, что можно разложить функцию (146) по сте-

пеням этих отношений и пренебречь всеми степенями, кроме первой. Если проделать это, то получим

$$u = u_0(T, p) + \frac{N_1}{N_0} u_1(T, p) + \frac{N_2}{N_0} u_2(T, p) + \dots + \frac{N_g}{N_0} u_g(T, p).$$

Подставляя приведенное выражение в (147), находим

$$\begin{aligned} U &= N_0 u_0(T, p) + N_1 u_1(T, p) + N_2 u_2(T, p) + \dots + N_g u_g(T, p) = \\ &= \sum_{i=0}^g N_i u_i(T, p). \end{aligned} \quad (148)$$

Учитывая неравенство (145), следовало бы отметить, что хотя различные члены в выражении (148) для u формально вполне подобны, первый член значительно больше остальных.

Подобными рассуждениями можно показать, что в таком же приближении объем может быть написан как

$$\begin{aligned} V &= N_0 v_0(T, p) + N_1 v_1(T, p) + \dots + N_g v_g(T, p) = \\ &= \sum_{i=0}^g N_i v_i(T, p). \end{aligned} \quad (149)$$

Теперь мы должны получить выражение для энтропии раствора. Для этого рассмотрим бесконечно малое обратимое превращение, во время которого T и p изменяются на бесконечно малые величины dT и dp , тогда как величины N_0, N_1, \dots, N_g не изменяются. В результате изменение энтропии составит

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} (dU + p dV) = \sum_{i=0}^g N_i \frac{du_i + p dv_i}{T}. \quad (150)$$

Так как dS является полным дифференциалом для произвольного N , то коэффициент при каждом N в (150) должен быть полным дифференциалом. Проинтегрировав эти полные дифференциалы, получим ряд функций $s_0(T, p), s_1(T, p), \dots, s_g(T, p)$, так что

$$ds_i(T, p) = \frac{du_i + p dv_i}{T}. \quad (151)$$

Если теперь мы проинтегрируем (150), то найдем выражение для энтропии:

$$S = \sum_{i=0}^g N_i s_i(T, p) + C(N_0, N_1, \dots, N_g). \quad (152)$$

Константа интегрирования C не зависит от T и p , однако зависит от всех N ; для наглядности мы отметили это в (152). Величину этой константы можно определить следующим образом.

Так как не было сделано никаких ограничений относительно того, каковы T и p , то выражение (152) для S останется применимым и в том случае, если мы выберем давление p таким малым, а температуру T такой большой, что весь раствор, включая все растворенное вещество, испарится. Тогда наша система будет целиком газообразной, а, как мы уже знаем, энтропия для таких систем равна сумме парциальных энтропий компонент газов (см. § 23). Но энтропия одного моля газа с парциальным давлением p_i и молярной теплоемкостью C_{pi} составляет (см. уравнение (87)).

$$C_{pi} \ln T - R \ln p_i + a_i + R \ln R. \quad (153)$$

Следовательно, так как парциальное давление p_i вещества A_i равно $\frac{pN_i}{N_0 + \dots + N_g}$, где p — общее давление, то для рассматриваемой смеси газов имеем

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i=0}^g N_i (C_{pi} \ln T - R \ln p \frac{N_i}{N_0 + \dots + N_g} + a_i + R \ln R) = \\ &= \sum_{i=0}^g N_i (C_{pi} \ln T - R \ln p + a_i + R \ln R) - R \sum_{i=0}^g N_i \ln \frac{N_i}{N_0 + \dots + N_g}. \end{aligned}$$

Сравнив это равенство с уравнением (152), которое также применимо к нашей газовой смеси, находим, что

$$s_i = C_{pi} \ln T - R \ln p + a_i + R \ln R$$

и

$$C(N_0, N_1, \dots, N_g) = -R \sum_{i=0}^g N_i \ln \frac{N_i}{N_0 + \dots + N_g}. \quad (154)$$

Но константа $C(N_0, N_1, \dots, N_g)$ не зависит от T и p . Поэтому ее величина (154) не зависит от того, является ли раствор смесью газов. Ее можно использовать всегда. Значит, (154) можно записать как

$$S = \sum_{i=0}^g N_i s_i(T, p) - R \sum_{i=0}^g N_i \ln \frac{N_i}{N_0 + N_1 + \dots + N_g} \quad (155)$$

Принимая в расчет неравенство (145), удобно упростить последний член в (155). Пренебрегая членами порядка выше пер-

В теории слабых растворов мы всегда будем применять эти приближения. Поэтому уравнения (148), (149) и (157) напомним в следующем виде:

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=0}^g N_i u_i(T), \\ V &= \sum_{i=0}^g N_i v_i(T), \\ S &= \sum_{i=0}^g N_i \sigma_i(T) - R \sum_{i=1}^g N_i \ln \frac{N_i}{N_0}. \end{aligned} \quad (158)$$

При помощи этих выражений для U , V и S можно сразу же написать формулы для свободной энергии F и термодинамического потенциала Φ (см. уравнения (111) и (121)):

$$\begin{aligned} F &= \sum_{i=0}^g N_i [u_i(T) - T\sigma_i(T)] + RT \sum_{i=1}^g N_i \ln \frac{N_i}{N_0} = \\ &= \sum_{i=0}^g N_i f_i(T) + RT \sum_{i=1}^g N_i \ln \frac{N_i}{N_0}. \end{aligned} \quad (159)$$

где

$$f_i(T) = u_i(T) - T\sigma_i(T) \quad (160)$$

и

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_{i=0}^g N_i [u_i(T) - T\sigma_i(T) + pv_i(T)] + RT \sum_{i=1}^g N_i \ln \frac{N_i}{N_0} = \\ &= \sum_{i=0}^g N_i \{f_i(T) + pv_i(T)\} + RT \sum_{i=1}^g N_i \ln \frac{N_i}{N_0}. \end{aligned} \quad (161)$$

§ 26. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Имея дело с растворами, мы назовем полупроницаемой такую перегородку, которая пропускает растворитель и не пропускает растворимое вещество. Полупроницаемые перегородки для водных растворов встречаются в природе очень часто. Например, перепонки живых клеток в большинстве случаев полупроницаемы. Весьма удобной искусственной полупроницаемой перегородкой является тонкий слой железодянистой меди, внедренной в стенки пористого материала.

Когда раствор отделен от чистого растворителя полупроницаемой перегородкой, то наблюдается разность давлений между раствором и чистым растворителем, находящимся с ним в равновесии. Это можно показать на следующем простом опыте.

В сосуд с полупроницаемой перепонкой наливаем раствор сахара в воде. Через верхнюю стенку сосуда вставляем вертикальную трубку, как показано на рис. 19, где полупроницаемые

стенки обозначены пунктирными линиями. Положение мениска в трубке служит указателем давления раствора внутри сосуда. Затем погружаем сосуд в ванну с чистой водой и замечаем, что мениск внутри трубки поднимается и становится выше уровня в ванне. Это свидетельствует о том, что некоторое количество воды перешло из ванны в раствор.

Равновесие достигается тогда, когда мениск в трубке находится на некоторой высоте h над уровнем воды в ванне, показывая, что давление раствора выше давления чистой воды. Разность давлений называется осмотическим давлением раствора. Если пренебречь незначительной разницей между плотностью воды и плотностью раствора, то осмотическое давление будет равно давлению, оказываемому жидким столбом h , и выразится произведением:

высота h \times плотность \times ускорение силы тяжести.

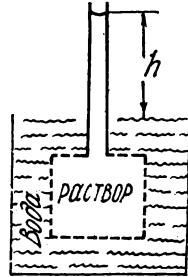


Рис. 19.

Чтобы термодинамически получить выражение для осмотического давления, используем тот общий результат, что проделанная системой во время изотермического обратимого превращения работа равна изменению свободной энергии со знаком минус.

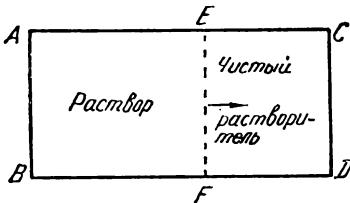


Рис. 20.

Рассмотрим систему, изображенную на рис. 20. Цилиндрический сосуд разделен на две части полупроницаемой перегородкой EF , параллельной его основаниям AB и CD . Левая часть сосуда наполнена раствором, состоящим из N_0 молей растворителя и N_1, N_2, \dots, N_g молей различных растворенных веществ. Правая часть сосуда заполнена N'_0 молями чистого растворителя.

Так как перегородка, разделяющая две части сосуда, проницаема для чистого растворителя, то он будет протекать через перегородку в обоих направлениях. Когда эти два течения сравняются, система придет в равновесие, и тогда разность давлений между левой и правой частями сосуда будет равна осмотическому давлению.

Теперь предположим, что полупроницаемая перегородка подвижна, и рассмотрим бесконечно малое превращение в системе, во время которого перегородка перемещается на бесконечно малое расстояние вправо, так что объем слева увеличивается на величину dV , а объем справа уменьшается на ту же величину. Так как давление раствора на левую поверхность перегородки больше

на величину P , чем давление чистого растворителя на правую поверхность перепонки, то проделанная системой работа равна $P dV$.

Во время движения перепонки некоторое количество (dN_0 молей) растворителя перетекает с правой стороны сосуда в раствор, находящийся с левой стороны, разбавляя его. Объемы V и V' (соответственно раствора и чистого растворителя), согласно второму уравнению (158), перед превращением составляют

$$\begin{aligned} V &= N_0 v_0 + N_1 v_1 + \dots + N_g v_g, \\ V' &= N'_0 v_0. \end{aligned} \quad (162)$$

Если N_0 увеличивается на величину dN_0 , то из первого уравнения (168) получим*

$$dV = v_0 dN_0;$$

поэтому работа, проделанная системой, составляет

$$P v_0 dN_0. \quad (163)$$

Свободная энергия раствора определяется уравнением (159) и равна

$$N_0 f_0 + N_1 f_1 + \dots + N_g f_g + RT \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_0} + \dots + N_g \ln \frac{N_g}{N_0} \right),$$

Свободную энергию чистого растворителя получим из этой формулы при замене N_0 на N'_0 , положив $N_1 = N_2 = \dots = N_g = 0$. Это дает

$$N'_0 f_0.$$

Вся свободная энергия системы равна сумме этих двух энергий:

$$F = (N_0 + N'_0) f_0 + N_1 f_1 + \dots + N_g f_g + RT \sum_{i=1}^g N_i \ln \frac{N_i}{N_0}.$$

Так как в результате превращения N_0 и N'_0 изменяются соответственно на величины dN_0 и $-dN_0$, то изменение F записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} dF &= \frac{\partial F}{\partial N_0} dN_0 - \frac{\partial F}{\partial N'_0} dN_0 = \left\{ f_0 - \frac{RT}{N_0} \sum_{i=1}^g N_i \right\} dN_0 - f_0 dN_0 = \\ &= - \frac{RT}{N_0} dN_0 \sum_{i=1}^g N_i. \end{aligned}$$

* Поскольку N'_0 уменьшается на величину dN_0 , то $dV' = -v_0 dN_0$, так что весь объем остается неизменным.

Эта величина, взятая с обратным знаком, должна быть равна работе (163), поскольку превращение обратимо. Таким образом,

$$Pv_0 dN_0 = \frac{RT}{N_0} dN_0 \sum_{i=1}^g N_i,$$

или

$$Pv_0 N_0 = RT \sum_{i=1}^g N_i. \quad (164)$$

Величина $N_0 v_0$, равная объему, занятому N_0 молями чистого растворителя, незначительно отличается от объема V раствора (см. (145) и первое уравнение (162)). Пренебрегая этой небольшой разницей* и заменяя в (164) $N_0 v_0$ на V , получаем

$$PV = RT \sum_{i=1}^g N_i, \quad (165)$$

или

$$P = \frac{RT}{V} (N_1 + N_2 + \dots + N_g). \quad (166)$$

Приведенное выражение осмотического давления раствора очень похоже на уравнение состояния идеального газа. Уравнение (166) может быть сформулировано следующим образом: *осмотическое давление слабого раствора равно давлению идеального газа, который при температуре раствора занимает одинаковый с ним объем и содержит число молей, равное числу молей растворенных веществ.*

Этот простой термодинамический результат легко может быть интерпретирован с точки зрения кинетической теории. Рассмотрим сосуд, разделенный полупроницаемой перегородкой на две части, с чистым растворителем в каждой части. Так как растворитель может свободно проходить через полупроницаемую перепонку, то давление с обеих ее сторон будет одинаковым.

Теперь растворим некоторые вещества в одной части и не будем растворять их в другой. Тогда давление со стороны перепонки, обращенной к раствору, увеличится вследствие ударов о нее молекул растворенного вещества, которые не могут пройти через перепонку и двигаются около нее со скоростью, зависящей от T . Чем большее число молекул растворено и чем выше температура, тем больше число ударов в единицу времени и, следовательно, тем больше осмотическое давление.

* Сразу видно, что это приближение заключается в пренебрежении членами, содержащими квадраты концентраций растворенных веществ, и поэтому совпадает со всеми уже сделанными в теории слабых растворов приближениями.

Согласно кинетической теории, скорость движения молекул растворенных веществ не подвержена воздействию молекул, находящихся в растворе, а равна скорости, которую они имели бы, если бы были в газообразном состоянии. Поэтому как число, так и интенсивность ударов молекул растворенных веществ по перегородке равны числу и интенсивности ударов, которые были бы в газе. Вследствие этого в обоих случаях давления равны.

Чтобы определить осмотическое давление с помощью (166), надо знать общее количество молей растворенных веществ в растворе. Если не происходит никаких химических реакций между растворенными веществами, то число молей можно определить сразу же, зная молекулярный вес растворимых веществ и процентный состав присутствующих в растворе веществ. Например, нормальный раствор, т. е. раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества на литр воды, имеет при 15°C осмотическое давление:

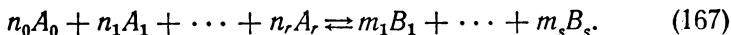
$$P_{\text{нормальное}} = \frac{R \cdot 288,1}{1000} = 2,4 \cdot 10^7 \text{ дин/см}^2 = 23,7 \text{ атм.}$$

Однако во многих случаях, когда вещества растворяются, происходят химические превращения, поэтому число молей вещества в растворе не обязательно должно быть таким же, как перед растворением. Заслуживающим внимания примером этого является раствор электролита в воде. Когда, например, хлористый натрий (NaCl) растворяется в воде, то почти все молекулы его диссоциируют на ионы Na^+ и Cl^- . Таким образом, число молекул в растворе почти вдвое больше числа молекул, которого следовало бы ожидать, если бы не произошла диссоциация. Некоторые электролиты, конечно, распадаются более чем на два иона. Для сильных электролитов диссоциация практически полная, даже когда раствор не очень разбавлен. С другой стороны, в случае слабых электролитов устанавливается химическое равновесие между их диссоциацией на ионы и рекомбинацией этих ионов. Поэтому в слабых электролитах, вообще говоря, нет полной диссоциации.

27. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ

Мы уже видели, что закон действующих масс (136) применяется к химическим реакциям, происходящим в газах. Теперь выведем соответствующий закон для химических реакций, происходящих в растворах.

Пусть A_0 обозначает молекулу растворителя, а A_1, \dots, A_r и B_1, \dots, B_s — молекулы растворенных веществ. Предполагаем, что между этими веществами может происходить химическая реакция, которая определяется уравнением



Если $n_0 \neq 0$, то растворитель также участвует в реакции, а при $n_0 = 0$ только растворенные вещества взаимодействуют между собой.

Точно так же, как и в § 23, потребуем, чтобы свободная энергия была минимальной в состоянии химического равновесия*. Свободную энергию, согласно (159), представим как

$$F = f_0 N_0 + \sum_{i=1}^r f_i N_i + \sum_{j=1}^s f'_j N'_j + RT \left\{ \sum_{i=1}^r N_i \ln \frac{N_i}{N_0} + \sum_{j=1}^s N'_j \ln \frac{N'_j}{N_0} \right\}, \quad (168)$$

где f_i и f'_j — функции температуры T растворенных веществ A_i и B_j , которые соответствуют функциям f_1, \dots, f_g в уравнении (159), а N_0, N_i и N'_j — числа молей растворителя и растворенных веществ A_i и B_j .

Точно так же, как в § 23, рассмотрим теперь бесконечно малые изотермические реакции типа (167), в результате которых N_0, N_1, \dots, N_r и N'_1, \dots, N'_s изменяются соответственно на величины

$$-\epsilon n_0, -\epsilon n_1, \dots, -\epsilon n_r; \epsilon m_1, \dots, \epsilon m_s,$$

где ϵ — бесконечно малый общий множитель. Так как в равновесии F минимальна, то ее изменение, когда система находится в состоянии равновесия должно быть исчезающе малым. Таким образом, имеем

$$\delta F = -\epsilon n_0 \frac{\partial F}{\partial N_0} - \epsilon \sum_{i=1}^r n_i \frac{\partial F}{\partial N_i} + \epsilon \sum_{j=1}^s m_j \frac{\partial F}{\partial N'_j} = 0.$$

Разделив на ϵ и вычислив производные с помощью уравнения (168) (f — функции только T и поэтому не изменяются во время изотермического превращения), находим, пренебрегая всеми членами, пропорциональными малым величинам $\frac{N_i}{N_0}$ и $\frac{N'_j}{N_0}$;

$$0 = -n_0 f_0 - \sum_{i=1}^r n_i \left\{ f_i + RT + RT \ln \frac{N_i}{N_0} \right\} + \sum_{j=1}^s m_j \left\{ f'_j + RT + RT \ln \frac{N'_j}{N_0} \right\},$$

* Так как изменение объема раствора всегда очень мало, то безразлично, рассматриваем ли мы условия равновесия при постоянном объеме или при постоянном давлении.

или

$$\ln \left\{ \frac{\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^{n_1} \left(\frac{N_2}{N_0}\right)^{n_2} \dots \left(\frac{N_r}{N_0}\right)^{n_r}}{\left(\frac{N'_1}{N_0}\right)^{m_1} \left(\frac{N'_2}{N_0}\right)^{m_2} \dots \left(\frac{N'_s}{N_0}\right)^{m_s}} \right\} = \frac{\sum_{j=1}^s m_j (f'_j + RT) - \sum_{t=1}^r n_t (f_t + RT) + n_0 f_0}{RT}.$$

Правая часть уравнения является функцией только температуры. Если положим ее равной $\ln K(T)$, где K — правильно выбранная функция температуры, то окончательно получим

$$\frac{\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^{n_1} \dots \left(\frac{N_r}{N_0}\right)^{n_r}}{\left(\frac{N'_1}{N_0}\right)^{m_1} \dots \left(\frac{N'_s}{N_0}\right)^{m_s}} = K(T). \quad (169)$$

Это уравнение является выражением закона действующих масс для химического равновесия в растворах.

Выводы из уравнения (169) для случая, когда растворитель не принимает участия в реакции (т. е. когда $n_0 = 0$ в формуле (167)), совпадают с выводами из закона действующих масс для газов (см. § 24). В частности, из уравнения (169) следует, что при разбавлении раствора равновесие перемещается в направлении увеличения диссоциации. Конечно, в этом случае мы не можем просто определить вид функции $K(T)$, как для случая газов. Известно только, что $K(T)$ зависит только от температуры.

Как яркий пример случая, когда растворитель принимает участие в химической реакции, рассмотрим реакцию



т. е. диссоциацию воды на ионы водорода и ионы гидроксила (гидролиз воды). Пусть $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ — концентрации ионов водорода и гидроксила (число молей в кубическом сантиметре). Для кубического сантиметра воды $N_0 = \frac{1}{18}$. Следовательно, отношение числа молей $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ к числу молей воды составляет соответственно 18 $[\text{H}^+]$ и 18 $[\text{OH}^-]$.

Применяя уравнение (169) к реакции (170), находим

$$\frac{1}{18^2 [\text{H}^+] [\text{OH}^-]} = K(T),$$

или

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = \frac{1}{18^2 K(T)} = K'(T), \quad (171)$$

где $K'(T)$ — функция только температуры.

Из этого уравнения видно, что произведение чисел ионов водорода и гидроксила в воде постоянно при постоянной температуре*. При комнатной температуре оно приблизительно равно 10^{-14} , когда концентрация выражена в молях на литр, т. е.

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}. \quad (172)$$

В чистой воде концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ равны. Поэтому для данного случая из (172) имеем

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}.$$

Если мы добавим в воде некоторое количество кислоты, то увеличится концентрация $[H^+]$, а так как произведение (172) должно оставаться постоянным, то соответственно уменьшится концентрация $[OH^-]$.

При добавлении в воду основания равновесие сдвигается в противоположную сторону. Обычно кислотность водного раствора указывается символом:

$$pH = -\lg [H^+] \quad (173)$$

(знак \lg обозначает логарифм при основании 10; $[H^+]$ выражается, как и прежде, в молях на литр). Таким образом, $pH = 7$ означает нейтральную реакцию; $pH < 7$ указывает на кислотность, а $pH > 7$ — на основную реакцию.

Приведенное выше обсуждение химического равновесия в растворах не завершено, так как в расчет не принимались электростатические силы между ионами. Дебай и Хюккель показали, что такие силы часто очень важны и могут существенно влиять на химические реакции. Однако обсуждение этого вопроса не входит в задачи данной книги.

28. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ ФАЗАМИ

Пусть A и B — две несмешивающиеся жидкости, например вода и этиловый эфир, находящиеся в соприкосновении. Пусть C — третье вещество, растворимое как в A , так и в B . Если мы растворим некоторое количество C в жидкости A , то вещество C продиффундирует через поверхность, которая разделяет A и B ; и, спустя не-

* Применяя закон действующих масс к реакции (171), следовало бы ожидать, что отношение $\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$ будет функцией только температуры. Но так как знаменатель практически постоянен, то числитель, согласно (171), также должен быть функцией только температуры. Таким образом, мы видим, что уравнение (171) по существу эквивалентно закону действующих масс в его обычной форме.

продолжительное время, C растворится в обеих жидкостях. Концентрация C в жидкости B будет непрерывно увеличиваться, а концентрация C в жидкости A уменьшается до тех пор, пока не наступит равновесие между двумя растворами.

Пусть N_A и N_B — числа молей двух растворителей A и B , и пусть N_1 и N'_1 — числа молей вещества C , растворенного соответственно в A и B . Термодинамический потенциал Φ нашей системы будет суммой потенциалов двух растворов.

Во-первых, мы имеем раствор N_1 молей вещества C , растворенных в N_A молях жидкости A . Термодинамический потенциал при постоянном давлении этого раствора, согласно (161), равен

$$\Phi_A = N_A \{f_A(T) + pv_A(T)\} + N_1 \{f_1(T) + pv_1(T)\} + RTN_1 \ln \frac{N_1}{N_A}, \quad (174)$$

где f_A , f_1 , v_A и v_1 соответствуют f_0 , f_1 , v_0 и v_1 общей формулы (161).

Во-вторых, мы имеем раствор, который содержит N_B молей растворителя B и N'_1 молей растворенного вещества C . Его термодинамический потенциал дается следующим выражением:

$$\Phi_B = N_B \{f_B(T) + pv_B(T)\} + N'_1 \{f'_1(T) + pv'_1(T)\} + RTN'_1 \ln \frac{N'_1}{N_B}, \quad (175)$$

где величины f_B , f'_1 , v_B и v'_1 соответствуют f_0 , f_1 , v_0 и v_1 в (161).

Термодинамический потенциал Φ всей системы равен

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_B. \quad (176)$$

При фиксированной температуре и фиксированном давлении условием равновесия является минимум Φ .

Рассмотрим бесконечно малое превращение в системе, в результате которого количество dN_1 вещества C переходит из жидкости B в жидкость A , числа N_1 и N'_1 изменяются соответственно на величины dN_1 и $-dN_1$, а изменение Φ можно представить так:

$$dN_1 \frac{\partial \Phi}{\partial N_1} - dN_1 \frac{\partial \Phi}{\partial N'_1}.$$

Так как термодинамический потенциал Φ должен иметь минимум, то это выражение должно обратиться в нуль. Таким образом, получаем уравнение

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} = \frac{\partial \Phi}{\partial N'_1}. \quad (177)$$

Используя (176), (175) и (174), запишем условие равновесия:

$$\begin{aligned} f_1(T) + pv_1(T) + RT \ln \frac{N_1}{N_A} + RT = \\ f'_1(T) + pv'_1(T) + RT \ln \frac{N'_1}{N_B} + RT, \end{aligned}$$

или

$$\frac{\frac{N_1}{N_A}}{\frac{N'_1}{N_B}} = e^{\frac{f'_1(T) - f_1(T) + p[v'_1(T) - v_1(T)]}{RT}} = K(T, p), \quad (178)$$

где функция $K(T, p)$ зависит только от температуры и давления и не зависит от концентрации.

Уравнение (18) выражает следующий закон: *когда два разбавленных раствора одного и того же растворенного вещества в двух различных несмешивающихся растворителях находятся в равновесии, соприкасаясь, то отношение концентраций в этих растворах при фиксированной температуре и фиксированном давлении есть величина постоянная.*

Рассмотрим задачу, аналогичную предыдущей: растворенный в жидкости газ соприкасается с самим газом. Установим соотношение между давлением газа и концентрацией раствора, когда система при данной температуре находится в равновесии.

Пусть N_0 и N_1 — соответственно числа молей жидкого растворителя и газообразного растворенного вещества в растворе, и пусть N'_1 — число молей газа в газообразной фазе. Так как изменение объема раствора пренебрежимо мало по сравнению с изменением объема газообразной фазы, то можно не принимать во внимание член pV в выражении для термодинамического потенциала раствора и считать этот потенциал равным свободной энергии раствора. Согласно (159), свободная энергия раствора равна

$$N_0 f_0(T) + N_1 f_1(T) + RT N_1 \ln \frac{N_1}{N_0}. \quad (179)$$

Термодинамический потенциал газообразной фазы получаем, умножая выражение (125) на число N'_1 молей газа:

$$N'_1 [C_p T + W - T(C_p \ln T - R \ln p + a + R \ln R)]. \quad (180)$$

При помощи (179) и (180) находим термодинамический потенциал всей системы. Точно так же, как и в предыдущей задаче, придем к уравнению (177), как к условию равновесия. Подставляя соответствующие выражения для производных в (177), запишем в качестве условия равновесия следующее уравнение:

$$f_1(T) + RT \ln \frac{N_1}{N_0} + RT = C_p T + W - T(C_p \ln T - R \ln p + a + R \ln R),$$

или, разделив на RT и потенцируя, находим, что

$$\frac{1}{p} \frac{N_1}{N_0} = e^{\frac{C_p T + W - T(C_p \ln T + a + R \ln R) - f_1(T) - RT}{RT}} = K(T), \quad (181)$$

где $K(T)$ является функцией только температуры.

Уравнение (181) выражает следующий закон: *концентрация раствора газа в жидкости при данной температуре пропорциональна давлению газа над раствором.*

Подобным образом можно доказать, что если над жидкостью имеется смесь различных газов, то концентрация каждого газа в растворе пропорциональна его парциальному давлению в смеси. Константа пропорциональности в каждом случае зависит от температуры, а также от природы растворителя и каждого из газов.

29. ДАВЛЕНИЕ ПАРА, ТОЧКА КИПЕНИЯ И ТОЧКА ЗАМЕРЗАНИЯ РАСТВОРА

Давление пара, точка кипения и точка замерзания раствора не такие, как для чистого растворителя. Этот факт очень важен с практической точки зрения, потому что, как будет показано ниже, изменения в точках кипения и замерзания, по крайней мере для разбавленных растворов, пропорциональны молярным концентрациям растворенных веществ. Измерение этих изменений дает очень удобный метод определения молярной концентрации раствора.

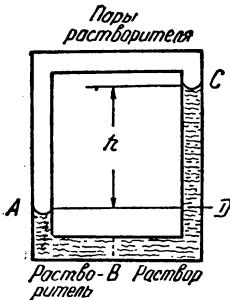


Рис. 21.

Предположим, что раствор не летучий. В таком случае пар над раствором будет содержать только чистый испарившийся растворитель. Допустим далее, что когда раствор замерзает, то твердеет чистый растворитель, а все растворенные вещества остаются в растворе.

Теперь можно легко показать, что давление пара над раствором при данной температуре ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре. Рассмотрим аппарат, показанный на рис. 21. Он состоит из трубки прямоугольной формы, в которой чистый растворитель и раствор отделены один от другого в нижней части (у точки B) полупроницаемой перегородкой. Вследствие осмотического давления уровни A и C соответственно чистого растворителя и раствора не будут находиться на одной высоте. Уровень C раствора будет выше. Так как растворенное вещество нелетучивающееся, то область в трубке над A и C будет заполнена парами только чистого растворителя.

Подождем, пока установится равновесие. Давление пара в непосредственной близости мениска A будет равно давлению насыщенного пара в равновесии со своей жидкой фазой, а давление пара у C будет таковым для насыщенного пара в равновесии с раствором. Очевидно, что давления у A и C не равны, так как A и C находятся на различных уровнях. Поскольку C лежит выше, чем A , то давление пара у точки C ниже, чем у точки A , т. е. давление пара над раствором ниже, чем давление пара над чистым растворителем.

Чтобы количественно определить эту разность давлений Δp отметим, что она равна давлению, оказываемому столбом пара высотой h . Если ρ' — плотность пара, а g — ускорение силы тяжести, то

$$\Delta p = \rho' h g.$$

С другой стороны, давление, оказываемое жидким столбом CD , равно осмотическому давлению P раствора. Если ρ — плотность чистого растворителя, то для осмотического давления, пренебрегая разницей между плотностью раствора и плотностью чистого растворителя, а также плотностью пара, по сравнению с плотностью жидкости, получим

$$P = \rho h g.$$

Разделив первое уравнение на второе, запишем

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\rho'}{\rho},$$

или

$$\Delta p = P \frac{\rho'}{\rho} = P \frac{v_0}{v_0'},$$

где v_0 и v_0' — объемы, занятые одним молеом чистого растворителя соответственно в жидкой и газообразной фазах (v_0 и v_0' обратно пропорциональны ρ и ρ'). Подставляя в последнее выражение осмотическое давление P , согласно формуле (165), и полагая для простоты, что в растворе находится только одно растворенное вещество, получим

$$\Delta p = \frac{RT N_1}{v_0' N_0}, \tag{182}$$

что представляет разность между давлением пара раствора и давлением пара чистого растворителя.

Тот факт, что давление пара для раствора ниже, чем для чистого растворителя, непосредственно связан с тем, что точка кипения раствора выше, чем чистого растворителя, так как точка кипения является температурой, при которой давление пара равно

одной атмосфере. Рассмотрим чистый растворитель в точке кипения; давление его пара равно одной атмосфере. Если растворить некоторое количество вещества в этом растворителе, поддерживая температуру постоянной, то давление пара упадет ниже одной атмосферы. Следовательно, чтобы вернуть давление вновь к его первоначальной величине в одну атмосферу, мы должны повысить температуру раствора. При помощи уравнения (182) и уравнения Клапейрона легко можно вывести выражение для изменения температуры кипения раствора. Вместо этого подсчитаем прямым методом и уменьшение давления пара, и повышение температуры кипения.

Рассмотрим слабый раствор, состоящий из N_0 молей растворителя и N_1 молей растворенного вещества в равновесии с паром чистого растворителя.

Пусть N'_0 — число молей растворителя, содержащееся в парообразной фазе. Из (148), (149), (155) и (121) для термодинамического потенциала $\Phi_{\text{раств}}$ получаем

$$\Phi_{\text{раств}} = N_0\varphi_0(T, p) + N_1\varphi_1(T, p) + RTN_1 \ln \frac{N_1}{N_0},$$

где

$$\varphi_0(T, p) = u_0 - T\sigma_0 + p\nu_0 \text{ и } \varphi_1 = u_1 - T\sigma_1 + p\nu_1.$$

Пусть $\varphi'_0(T, p)$ — термодинамический потенциал одного моля пара растворителя. Тогда термодинамический потенциал N'_0 молей парообразной фазы составляет

$$\Phi_{\text{пара}} = N'_0\varphi'_0(T, p),$$

а термодинамический потенциал всей системы

$$\Phi = \Phi_{\text{раств}} + \Phi_{\text{пара}} = N_0\varphi_0(T, p) + N_1\varphi_1(T, p) + RTN_1 \ln \frac{N_1}{N_0} + N'_0\varphi'_0(T, p). \quad (183)$$

Условием равновесия является минимум Φ при постоянной температуре и постоянном давлении. Поэтому для бесконечно малого изотермического и изобарического процесса должно быть $d\Phi = 0$. Если dN_0 молей растворителя в результате такого превращения перешло из газообразной фазы в раствор, т. е. если N_0 и N'_0 изменяются соответственно на dN_0 и $-dN_0$, то

$$d\Phi = dN_0 \frac{\partial \Phi}{\partial N_0} - dN'_0 \frac{\partial \Phi}{\partial N'_0} = 0,$$

или

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_0} = \frac{\partial \Phi}{\partial N'_0}.$$

Заменяя производные в этом уравнении их выражениями, вычисленными из (183), получаем

$$\varphi_0(T, p) - RT \frac{N_1}{N_0} = \varphi'_0(T, p),$$

или

$$\varphi_0(T, p) - \varphi'_0(T, p) = RT \frac{N_1}{N_0}. \quad (184)$$

Уравнение (184) выражает соотношение между температурой и давлением пара над раствором.

Пусть p_0 — давление насыщенного пара чистого растворителя при температуре T . Величины T и p_0 будут удовлетворять уравнению (184), если положить $N_1 = 0$, потому что в этом случае растворенное вещество отсутствует. Таким образом,

$$\varphi_0(T, p_0) - \varphi'_0(T, p_0) = 0. \quad (185)$$

Когда в растворителе находится N_1 молей растворенного вещества, то давление p пара равно

$$p = p_0 + \Delta p,$$

где Δp — малая величина. Разлагая левую часть (184) по степеням Δp и используя члены первого порядка, находим:

$$\begin{aligned} RT \frac{N_1}{N_0} &= \varphi_0(T, p_0) - \varphi'_0(T, p_0) + \Delta p \left\{ \frac{\partial \varphi_0(T, p_0)}{\partial p_0} - \frac{\partial \varphi'_0(T, p_0)}{\partial p_0} \right\} = \\ &= \Delta p \left\{ \frac{\partial \varphi_0(T, p_0)}{\partial p_0} - \frac{\partial \varphi'_0(T, p_0)}{\partial p_0} \right\}. \end{aligned} \quad (186)$$

Так как φ_0 является термодинамическим потенциалом одного моля нашего растворителя, то из (123) имеем

$$\frac{\partial \varphi_0(T, p_0)}{\partial p_0} = v_0,$$

где v'_0 — объем одного моля растворителя, и подобно этому

$$\frac{\partial \varphi'_0(T, p_0)}{\partial p_0} = v'_0,$$

где v'_0 — объем одного моля пара чистого растворителя. Подставляя последнее выражение в (186), имеем

$$\Delta p = - \frac{RT}{v'_0 - v_0} \frac{N_1}{N_0}. \quad (187)$$

Так как объем v'_0 одного моля пара больше, чем объем v_0 одного моля жидкого растворителя, то Δp отрицательно. Следовательно, давление пара над раствором ниже, чем давление над

чистым растворителем. Если величиной v_0 можно пренебречь по сравнению с v'_0 , как мы предполагали при выводе уравнения (182), то можно считать, что уравнение (187) совпадает с уравнением (182) (знак минус означает, что давление пара над раствором меньше, чем давление пара над чистым растворителем).

Таким образом, из уравнения (184) мы вывели выражение для уменьшения давления пара. При помощи этого же уравнения и методом, аналогичным только что использованному, можно вычислить также изменение температуры кипения раствора.

Рассмотрим раствор, температура которого такова, что давление p его пара равно одной атмосфере. Пусть T_0 — точка кипения чистого растворителя, а $T = T_0 + \Delta T$ — точка кипения раствора. Так как давление пара при кипении равно атмосферному давлению p , то давление пара чистого растворителя при температуре T_0 равно p . Поскольку для чистого растворителя $N_1 = 0$, то при помощи уравнения (184) находим, что

$$\varphi_0(T_0, p) - \varphi'_0(T_0, p) = 0. \quad (188)$$

Применяя уравнение (184) к раствору, получаем

$$\varphi_0(T_0 + \Delta T, p) - \varphi'_0(T_0 + \Delta T, p) = RT \frac{N_1}{N_0}.$$

Разлагая левую часть предыдущего уравнения по степеням ΔT и опуская все члены выше первой степени, запишем, используя (188), следующее уравнение:

$$\Delta T \left\{ \frac{\partial \varphi_0(T_0, p)}{\partial T_0} - \frac{\partial \varphi'_0(T_0, p)}{\partial T_0} \right\} = RT_0 \frac{N_1}{N_0}.$$

Из (124) имеем

$$\frac{\partial \varphi_0(T_0, p)}{\partial T_0} = -\sigma_0; \quad \frac{\partial \varphi'_0(T_0, p)}{\partial T_0} = -\sigma'_0,$$

где σ_0 и σ'_0 — энтропия одного моля растворителя соответственно в жидкой и в парообразной фазах.

Из двух предыдущих уравнений находим

$$\Delta T \{\sigma'_0 - \sigma_0\} = RT_0 \frac{N_1}{N_0}. \quad (189)$$

Пусть Λ — теплота испарения одного моля растворителя. Если дать возможность одному молю растворителя испариться в точке кипения T_0 , то количество поглощенной теплоты составит Λ , а $\frac{\Lambda}{T_0}$ представит изменение энтропии. Следовательно,

$$\sigma'_0 - \sigma_0 = \frac{\Lambda}{T_0}.$$

Подставляя это выражение в уравнение (189), получаем

$$T\Delta = \frac{RT_0^2 N_1}{\Lambda N_0} \tag{190}$$

Полученное выражение — формула для разности между температурой кипения раствора и температурой кипения чистого растворителя. Поскольку $\Delta T > 0$, то точка кипения раствора выше, чем точка кипения чистого растворителя. Из уравнения (190) видно также, что изменение точки кипения пропорционально молярной концентрации раствора.

В качестве примера применим полученное уравнение к нормальному раствору некоторого вещества в воде. Для такого раствора имеем:

$$N_1 = 1, N_0 = \frac{1000}{18}; \quad \Lambda = 540 \times 18 \text{ кал};$$

$$R = 1,986 \text{ кал/град}; \quad T_0 = 373,1^\circ\text{К}.$$

(Можно выражать и RT и Λ в калориях, потому что их отношение, очевидно, безразмерно).

Подставляя эти величины в (190), находим, что

$$\Delta T = 0,51 \text{ град}.$$

Ту же формулу (190) можно также использовать для того, чтобы определить изменение точки замерзания раствора. Разница заключается лишь в том, что вместо парообразной фазы мы имеем здесь твердую фазу. Величина Λ в данном случае представляет теплоту, поглощенную одним молем растворителя при изотермическом переходе через точку замерзания из жидкого состояния в твердое. Эта теплота отрицательна и равна $-\Lambda'$, где Λ' — теплота плавления одного моля растворителя. В случае замерзания уравнение (190) удобно записать так:

$$\Delta T = -\frac{RT_0^2 N_1}{\Lambda' N_0} \tag{191}$$

Из этого уравнения видно, что точка замерзания для раствора ниже, чем для чистого растворителя, причем понижение пропорционально молярной концентрации раствора.

В случае нормального раствора в воде, для которой

$$N_1 = 1; N_0 = \frac{1000}{18}; \quad \Lambda' = 80 \cdot 18 \text{ кал};$$

$$R = 1,986 \text{ кал/град}; T_0 = 273,1^\circ\text{К}.$$

Находим, что

$$\Delta T = -1,85 \text{ град}.$$

Следовало бы отметить, что во всех этих формулах N_1 представляет действительное число молей вещества, содержащегося в растворе. Однако для электролитических растворов каждый ион может рассматриваться как независимая молекула. Таким образом, для очень сильных электролитов (имеющих высокую степень диссоциации) значение N_1 находим, умножая число молей растворенного вещества на число ионов, на которое распадается находящаяся в растворе одна молекула растворенного вещества.

Задачи

1. Определите осмотическое давление и изменение точек кипения и замерзания раствора, содержащего 30 г NaCl в 1 л воды.

2. Раствор сахара ($C_6H_{12}O_6$) и раствор хлористого натрия (NaCl) в воде имеют одинаковые объемы и осмотические давления. Найдите отношение веса сахара и хлористого натрия.

3. Используя правило фаз, обсудите равновесие раствора и пара растворителя.

4. Концентрация насыщенного раствора (отношение числа молей растворенного вещества к числу молей растворителя) является функцией температуры. Выразите логарифмические производные этой функции через температуру и теплоту растворения. (Предполагается, что законы слабых растворов могут быть также применимы к насыщенному раствору. Формулу можно получить методом, аналогичным использованному при выводе уравнения Клапейрона).

ГЛАВА VIII
ПОСТОЯННАЯ В ЗАВИСИМОСТИ ЭНТРОПИИ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

30. ТЕОРЕМА НЕРНСТА

Как уже отмечалось, определение энтропии (68)

$$S(A) = \int_0^A \frac{dQ}{T},$$

где O — произвольно выбранное начальное состояние, не завершено, потому что произвольность в выборе начального состояния вводит в энтропию неопределенную аддитивную константу. Пока имеешь дело только с разностью энтропий, то эта незавершенность несущественна. Однако мы уже нашли, что бывают случаи [например, при рассмотрении равновесия в газах (гл. VI)], когда знание этой константы существенно.

В данной главе мы введем и обсудим принцип, который позволит нам найти аддитивную константу, возникшую при определении энтропии. Этот принцип, открытый Нернстом, часто называют третьим законом термодинамики или теоремой Нернста.

В форме, первоначально установленной Нернстом, теорема применялась только к конденсированным системам, но затем ее использование было распространено также и на газы. Можно сформулировать эту теорему следующим образом: *энтропия любой системы при абсолютном нуле всегда может быть принята равной нулю.*

Так как мы определяли только разности энтропий между некоторыми двумя состояниями системы, то приведенная выше формулировка теоремы Нернста физически должна быть интерпретирована так: все возможные состояния системы при температуре $T = 0$ имеют одинаковую энтропию. Поэтому, очевидно, удобно выбрать состояние системы при $T = 0$ как стандартное состояние O , введенное в § 12. Это дает нам возможность положить энтропию стандартного состояния равной нулю.

Энтропию некоторого состояния A теперь определяем, включая дополнительную константу, интегралом

$$S(A) = \int_{T=0}^A \frac{dQ}{T}, \quad (192)$$

где интеграл берется вдоль обратимого процесса, начинающегося произвольным состоянием при $T = 0$ (нижний предел) и заканчивающегося состоянием A .

В этой книге мы примем теорему Нернста как постулат. Однако прежде дадим краткое теоретическое обоснование этой теоремы, чтобы убедить читателя в ее правдоподобности.

Мы уже видели, что термодинамическое состояние системы не определяет точно состояние системы, потому что ему соответствует огромное число динамических состояний. Эти соображения приводят к соотношению Больцмана (75)

$$S = k \ln \pi,$$

где π называется вероятностью состояния. Строго говоря, π не является вероятностью состояния, а в действительности оно представляет собой число динамических состояний, которые соответствуют данному термодинамическому состоянию. На первый взгляд кажется, что это приводит к серьезным трудностям, так как данному термодинамическому состоянию соответствует бесконечное число динамических состояний. Эти трудности удалось избежать в классической статистической механике следующим образом.

Динамические состояния системы образуют множество (∞^{2f}) где f — число степеней свободы системы. Поэтому каждое состояние может быть представлено точкой в $2f$ -мерном пространстве, которое называется фазовым пространством системы. Однако вместо точного изображения динамического состояния, которого можно достичь, обозначив точное положение в фазовом пространстве точки, изображающей состояние, вводится следующее приближенное представление.

Фазовое пространство разделяется на ряд очень малых ячеек, каждая из которых имеет одинаковый «сверх»-объем (гипер-объем) τ . Тогда состояние характеризуется заданием ячейки, в которую падает точка, описывающая это состояние. Таким образом, все состояния, которые определяются точками, лежащими в одной ячейке, не считаются различными. Это изображение состояния системы было бы абсолютно точным, если бы ячейки были выбраны бесконечно малыми.

Представление динамического состояния в виде ячеек вводит прерывность в понятие состояния системы, что позволяет вычи-

слить π методом статистического анализа, а отсюда с помощью соотношения Больцмана дать статистическое определение энтропии. Следовало бы отметить, что π , а поэтому и величина энтропии, зависят от выбранных размеров ячеек. Действительно, если объем ячеек делается исчезающе малым, то как π , так и S обращаются в бесконечность.

Однако можно показать, что при изменении τ в π появляется некоторый множитель. Но из соотношения Больцмана $S = k \ln \pi$ следует, что неопределенный множитель в π приводит к неопределенной аддитивной константе в S . Таким образом, классическая статистическая механика не может привести к определению константы в энтропии.

Произвольность, связанная с π , а поэтому и с энтропией, в классической интерпретации может быть устранена при использовании принципов квантовой теории, потому что квантовая теория вполне естественно вводит прерывность в определение динамического состояния системы (дискретные квантовые состояния) без применения произвольного деления пространства на ячейки. Можно показать, что для статистических целей эта прерывность эквивалентна делению фазового пространства на ячейки, имеющие объем, равный h^f , где h — постоянная Планка* ($h = 6,55 \times 10^{-27}$ эрг · сек), а f — число степеней свободы системы. Подчеркнем, не входя в подробности, что в последовательной квантовой статистической теории исчезает вся неопределенность в определении π , а поэтому и в определении энтропии.

Согласно соотношению Больцмана, величина π , которая соответствует $S = 0$, есть $\pi = 1$. Поэтому в статистической интерпретации теорема Нернста устанавливает, что *термодинамическому состоянию системы при абсолютном нуле соответствует только одно динамическое состояние, а именно: динамическое состояние с наименьшей энергией, совместимое с данной кристаллической структурой или с данным агрегатным состоянием системы.*

Теорема Нернста была бы ошибочной только в том случае, если бы имелось много динамических состояний с наименьшей энергией. Но даже и тогда число таких состояний должно быть необычайно велико**, чтобы отклонение от теоремы было заметно. Хотя теоретически нельзя доказать невозможность существования таких систем, кажется крайне неправдоподобным, что такие системы действительно существуют в природе. Поэтому мы можем предположить, что теорема Нернста всегда правильна.

Рассмотрим теперь некоторые следствия из теоремы Нернста.

* Принятое сейчас значение постоянной Планка равно $6,625 \times 10^{-27}$ эрг · сек (примечание редактора перевода).

** Порядка e^N , где N — число молекул системы.

31. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРЕМЫ НЕРНСТА К ТВЕРДЫМ ТЕЛАМ

Рассмотрим твердое тело, которое нагревается (например, при постоянном давлении) до тех пор, пока его температура не возрастет от абсолютного нуля до некоторой определенной величины T . Пусть $C(T)$ — теплоемкость тела (при постоянном давлении) при температуре T . Тогда при изменении температуры на величину dT тело поглощает количество теплоты $dQ = C(T) dT$. Поэтому энтропия тела при температуре T может быть представлена (см. уравнение (192)) в следующем виде:

$$S = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT. \quad (193)$$

Из уравнения (193) можно получить первое следствие теоремы Нернста: видно, что если бы теплоемкость при абсолютном нуле $C(0)$ отличалась от нуля, то интеграл (193) расходился бы на нижнем пределе. Поэтому должно быть

$$C(0) = 0. \quad (194)$$

Этот результат находится в согласии с опытными данными для теплоемкости твердых тел.

Для простоты ограничимся рассмотрением твердых химических элементов и выполним вычисления для одного грамм-атома. Рис. 22 является качественным графическим изображением изменения атомной теплоемкости от температуры согласно эксперименту. Из рисунка видно, что атомная теплоемкость действительно обращается в нуль в абсолютном нуле. При более высоких температурах $C(T)$ приближается к предельной величине, которая мало отличается для различных элементов и лежит очень близко к величине $3R$. Предельное значение достигается при комнатной температуре. Этот результат является выражением хорошо известного закона Дюлонга и Пти, который может быть сформулирован следующим образом: *все твердые элементы при комнатной температуре имеют одинаковую атомную теплоемкость, которая равна $3R$. Другими словами, произведение удельной теплоемкости и атомного веса одинаково для всех твердых элементов и равно $3R$.*

Теоретическая формула для удельной теплоемкости твердых элементов, которая хорошо согласуется с опытом, была выведена

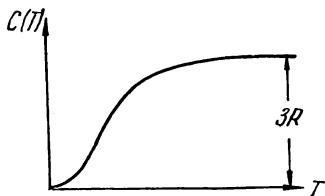


Рис. 22.

Дебаем на основе квантовой теории. Выражение Дебая можно записать в виде

$$C(T) = 3RD \left(\frac{T}{\theta} \right), \quad (195)$$

где θ — характеристическая константа вещества, которая имеет размерность температуры; она называется температурой Дебая; D представляет собой следующую функцию:

$$D(\xi) = 12\xi^3 \int_0^{\frac{1}{\xi}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3}{e^{1/\xi} - 1}. \quad (196)$$

Поскольку для больших значений ξ функция $D(\xi)$ стремится к единице, то из (195) следует, что атомная теплоемкость при высоких температурах стремится к пределу, равному $3R$, как и требуется по закону Дюлонга и Пти.

При малых значениях ξ верхний предел интеграла (196) можно заменить бесконечностью и опустить второе слагаемое выражения, потому что оно очень быстро стремится к нулю при

$\xi \rightarrow 0 \left(\sim \frac{3}{\xi} e^{-\frac{1}{\xi}} \right)$. Поэтому для $\xi \rightarrow 0$ запишем

$$D(\xi) \rightarrow 12\xi^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{4\pi^4}{5} \xi^3. \quad (197)$$

Из этого асимптотического выражения для $D(\xi)$ получим следующее выражение для атомной теплоемкости в области низких температур:

$$C(T) = \frac{12\pi^4}{5} \frac{R}{\theta^3} T^3 + \dots, \quad (198)$$

из которого видно, что при низких температурах атомная теплоемкость пропорциональна кубу температуры. Этот вывод из теории Дебая хорошо согласуется с опытом.

Используя формулу Дебая, можно вычислить энтропию грамматомы твердого тела, подставляя (195) в (193). Проведя это, находим

$$S = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT = 3R \int_0^T D \left(\frac{T}{\theta} \right) \frac{dT}{T} = 3R \int_0^{\frac{T}{\theta}} D(\xi) \frac{d\xi}{\xi}. \quad (199)$$

Заменяя $D(\xi)$ в (199) его точным выражением, получаем*

$$S = 3R \left\{ 4 \frac{T^3}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) \right\} = \\ = 3R \ln T + 4R - 3R \ln \theta + \dots \quad (200)$$

Последняя формула справедлива для $T \gg \theta$, т. е. в области температур, для которых применим закон Дюлонга и Пти.

При помощи теоремы Нернста обсудим теперь превращение твердого тела из одной кристаллической формы в другую. В качестве примера рассмотрим превращение олова из серого в белое. Серое олово является устойчивой формой при низких температурах, а белое устойчиво при высоких температурах. Температура перехода T_0 равна 19°C , или 292°K .

Превращение олова из одной аллотропической модификации в другую во многих отношениях аналогично плавлению твердого тела. Например, оловом поглощается некоторое количество теплоты при переходе от серой к белой модификации. Эта теплота превращения Q равна 535 калориям на грамм-атом при температуре перехода.

Устойчивой модификацией ниже температуры перехода является серое олово. При низких температурах может, однако, су-

* Использована следующая формула:

$$\int_0^{\omega} D(\xi) \frac{d\xi}{\xi} = 12 \int_0^{\omega} \xi^2 d\xi \int_0^{1/\xi} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - 3 \int_0^{\omega} \frac{d\xi}{e^{1/\xi} - 1}.$$

Меняя порядок интегрирования и вводя $1/\xi$ как новую переменную во втором интеграле, запишем

$$\int_0^{\omega} D(\xi) \frac{d\xi}{\xi} = 12 \int_0^{\frac{1}{\omega}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \int_0^{\omega} \xi^2 d\xi + 12 \int_0^{\omega} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \int_0^{1/x} \xi^2 d\xi - \\ - 3 \int_0^{\frac{1}{\omega}} \frac{dx}{e^x - 1} = 4\omega^3 \int_0^{1/\omega} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{1}{\omega}} \right).$$

Для больших величин ω получаем следующее асимптотическое выражение

$$\int_0^{\omega} D(\xi) \frac{d\xi}{\xi} = \frac{4}{3} + \ln \omega + \dots$$

ществовать и белое олово — в неустойчивом метастабильном состоянии. Поэтому можно измерить удельную теплоемкость как серого, так и белого олова от низких температур вплоть до температуры перехода. Атомные теплоемкости этих двух модификаций не равны: при одной и той же температуре атомная теплоемкость серого олова меньше, чем белого.

Превращение олова из серого в белое является необратимым при температурах ниже температуры перехода (так как серое олово устойчиво ниже температуры перехода, то самопроизвольный переход может произойти только от белой к серой модификации). Однако при температуре перехода превращение между двумя модификациями обратимо.

Пусть $S_1(T_0)$ и $S_2(T_0)$ — энтропии при температурах перехода одного грамм-атома соответственно серого и белого олова. Применяя соотношения (69) к обратимому изотермическому превращению серого олова в белое, получаем:

$$S_2(T_0) - S_1(T_0) = \int_{\text{серое}}^{\text{белое}} \frac{dQ}{T_0} = \frac{Q}{T_0}. \quad (201)$$

Обозначив атомную теплоемкость серого и белого олова соответственно через $C_1(T)$ и $C_2(T)$, можно выразить $S_1(T_0)$ и $S_2(T_0)$ при помощи уравнения (193) следующим образом:

$$S_1(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T} dT; \quad S_2(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T} dT. \quad (202)$$

Таким образом, из (201) находим уравнение

$$Q = T_0 \left\{ \int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T} dT - \int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T} dT \right\}, \quad (203)$$

которое выражает теплоту превращения Q процесса через температуру перехода T_0 и атомную теплоемкость двух форм олова. Чтобы проверить справедливость уравнения (203), выполним интегрирование. В результате численного интегрирования получим

$$\int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T} dT = 12,30 \text{ кал/град.};$$

$$\int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T} dT = 10,53 \text{ кал/град.}$$

Так как $T_0 = 292^\circ \text{K}$, то из (203) мы получаем

$$Q = 292 (12,30 - 10,53) = 517 \text{ кал.}$$

Хорошее согласие между этой величиной и экспериментальной величиной $Q = 535 \text{ кал}$ можно рассматривать как серьезное подтверждение теоремы Нернста. Небольшую разницу между этими величинами можно объяснить ошибками опыта.

32. ЭНТРОПИЙНАЯ КОНСТАНТА ГАЗОВ

В § 14 мы вычислили энтропию одного моля идеального газа (см. уравнение (86)) и получили

$$S = C_V \ln T + R \ln V + a.$$

Неопределенная аддитивная константа a , которая появляется в этом выражении, называется энтропийной константой газа.

Если бы можно было непосредственно применить теорему Нернста к формуле (86) для энтропии, то условием определения константы a было бы равенство нулю энтропии S при $T = 0$. Однако если мы попытаемся сделать это, то увидим, что $C_V \ln T$ в правой части равенства (86) обращается в бесконечность и константа оказывается бесконечной.

Причиной этой кажущейся ошибочности теоремы Нернста для идеальных газов является наше предположение о постоянстве удельной теплоемкости C_V , как об одном из свойств идеального газа. Как мы уже видели в начале предыдущего раздела, это несовместимо с теоремой Нернста.

Выход из этой трудности можно было бы искать в том, что никакое истинное вещество не ведет себя даже приближенно подобно идеальному газу вблизи абсолютного нуля: все газы конденсируются при сравнительно низких температурах. Поэтому физически недопустимо применение формулы (86) к газам при температуре, близкой к абсолютному нулю.

Но, даже не учитывая этих соображений, из квантовой механики идеального газа (определяемого как газ, молекулы которого имеют пренебрежимо малую величину и не взаимодействуют друг с другом) можно сделать вывод, что удельная теплоемкость при очень низких температурах уменьшается таким образом, что обращается в нуль при $T = 0$. Следовательно, даже для идеальных газов формулу (86) можно применять только в том случае, если температура не слишком низка.

Используя статистические методы, а также непосредственно применяя теорему Нернста, можно подсчитать энтропию идеального газа для всех температур. В области высоких температур энтропия имеет вид (86), однако не с неопределенной константой a ,

а с известной функцией молекулярного веса и других молекулярных констант газа.

Наипростейшим является одноатомный газ, для которого энтропия одного моля дается формулой

$$S = R \left\{ \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \ln \frac{(2\pi MR)^{3/2} \omega e^{5/2}}{h^3 A^4} \right\}, \quad (204)$$

где M — атомный вес, h — постоянная Планка ($h = 6,625 \times 10^{-27}$ эрг·сек); A — число Авогадро ($A = 6,03 \cdot 10^{23}$ 1/моль); а ω — целое число порядка единицы — статистический вес основного состояния атома. Значение ω для различных атомов получается из квантовой теории; мы укажем величину ω для всех рассматриваемых здесь примеров; e — основание натуральных логарифмов.

Формула (204) впервые была получена Тетродом и Сакэ. Для того, чтобы показать, что (204) может быть выражено в форме (86), следует принять в расчет (34). Тогда для константы энтропии одного моля одноатомного газа получим

$$a = R \ln \frac{(2\pi MR)^{3/2} \omega e^{5/2}}{h^3 A^4} = R \left(-5,65 + \frac{3}{2} \ln M + \ln \omega \right). \quad (205)$$

Можно также записать энтропию идеального одноатомного газа в форме, соответствующей (87):

$$S = R \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi M)^{3/2} R^{5/2} \omega e^{5/2}}{h^3 A^4} \right\}. \quad (206)$$

В этой книге мы не даем доказательства этой формулы. Ограничимся только некоторыми примерами ее применения. В качестве первого примера вычислим давление пара над твердым одноатомным веществом.

Пусть p — давление пара при температуре T . Поддерживая температуру и давление постоянными, при медленном увеличении объема испарим один моль вещества. Во время этого процесса тело поглощает из окружающей среды количество теплоты Λ , равное теплоте испарения (на моль, но не на грамм). Так как испарение вещества происходит обратимо, то изменение энтропии во время превращения составляет

$$S_{\text{пара}} - S_{\text{тв}} = \frac{\Lambda}{T}.$$

Применяя приближенное выражение (200) для энтропии твердого тела и формулу (206) для энтропии пара, получаем

$$R \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi M)^{3/2} R^{5/2} \omega e^{5/2}}{h^3 A^4} \right\} - 3R \ln T - 4R + 3R \ln \theta = \frac{\Lambda}{T},$$

или, потенцируя, находим, что

$$p = \frac{(2\pi M)^{3/2} R^{5/2} \omega \theta^3}{e^{3/2} h^3 A^4} \frac{1}{V T} e^{-\frac{\Lambda}{RT}}. \quad (207)$$

Эту формулу следовало бы сравнить с формулой (98), которая получена из уравнения Клапейрона. Множитель $\frac{1}{VT}$ в (207) возник из-за принятой нами в расчет зависимости теплоты испарения от температуры. Мы видим, что множитель пропорциональности, который оставался неопределенным в (98), теперь полностью определен при помощи теоремы Нернста и формулы Сакэ — Тетрода для энтропии газа.

Так как во многих случаях мы имеем дело с испарением жидкости, а не твердого вещества, то формула (207) не всегда применима. В качестве примера испарения жидкости рассмотрим испарение одного моля ртути, потому что этот элемент имеет одноатомный пар.

Точка кипения ртути — 630° К. Это значит, что давление насыщенного пара ртути при 630° К равно одной атмосфере.

Теперь подсчитаем двумя различными методами энтропию одного моля ртути при $T = 630^\circ \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$ и сравним оба результата.

Метод 1. Формула Сакэ — Тетрода (206), примененная к нашему случаю (атомный вес ртути 200,6), дает

$$S = 191 \cdot 10^7.$$

Метод 2. Мы начнем с одного моля ртути при абсолютном нуле. Ее энтропия, согласно теореме Нернста, равна нулю. Затем нагреем один моль ртути, сохраняя давление равным одной атмосфере до температуры плавления $T_{\text{плавления}} = 234,2^\circ \text{ К}$. Во время этого процесса энтропия ртути увеличивается; ее величина для $T = 234,2^\circ \text{ К}$ может быть вычислена при помощи формулы (193)

$$S_{\text{тв}}(234,2) = \int_0^{234,2} \frac{C(T)}{T} dT,$$

где $C(T)$ — атомная теплоемкость ртути при постоянном давлении.

Приведенный интеграл можно подсчитать численно, используя экспериментально определенную величину $C(T)$. В результате получим

$$S_{\text{тв}}(234,2) = 59,9 \times 10^7.$$

Заставим теперь моль ртути плавиться при атмосферном давлении. Во время данного процесса ртуть поглощает обратимо количество теплоты, равное теплоте плавления моля ртути ($2330 \cdot 10^7$ эрг/моль).

В результате изменение энтропии выражается отношением теплоты плавления к температуре плавления, т. е. изменение энтропии равно $\frac{2330 \cdot 10^7}{234,2} = 9,9 \cdot 10^7$. Вся энтропия моля ртути теперь составляет

$$S_{ж(234,2^\circ)} = 59,9 \cdot 10^7 + 9,9 \cdot 10^7 = 69,8 \cdot 10^7.$$

Затем нагреем жидкую ртуть и повысим ее температуру от точки плавления до точки кипения, вследствие чего энтропия изменяется на величину

$$S_{ж(630^\circ)} - S_{ж(234,2^\circ)} = \int_{234,2}^{630} \frac{C_l(T)}{T} dT,$$

где $C_l(T)$ атомная теплоемкость при постоянном давлении. Используя экспериментальные значения $C_l^*(T)$, мы можем оценить приведенный интеграл количественно. Его величина составляет $26,2 \times 10^7$. Добавляя эту величину к значению энтропии жидкой ртути в точке плавления, находим, что

$$S_{ж(630^\circ)} = 69,8 \cdot 10^7 + 26,2 \cdot 10^7 = 96,0 \cdot 10^7.$$

Наконец, разрешим молю жидкой ртути испариться при атмосферном давлении. В результате ртуть при температуре $T = 630^\circ$ поглощает количество теплоты, равное теплоте испарения одного моля ртути ($59300 \cdot 10^7$ эрг/моль). Поэтому изменение энтропии равно $59300 \cdot 10^7 / 630^\circ = 94 \cdot 10^7$, и мы получаем, наконец, для энтропии одного моля пара ртути при температуре кипения

$$S = 96 \cdot 10^7 + 94 \cdot 10^7 = 190 \cdot 10^7.$$

Это значение находится в превосходном согласии с величиной, найденной непосредственно по формуле Сакэ—Тетрода.

Только что полученный результат можно принять за экспериментальное доказательство выражения для энтропии одноатомного газа. Подобные вычисления были выполнены для аргона и углерода, и также было найдено вполне удовлетворительное согласие.

33. ТЕРМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ ГАЗА. ТЕРМОИОННЫЙ ЭФФЕКТ

В главе VI мы установили закон действующих масс (уравнение (139)) для химического равновесия в газовых системах. Постоянный коэффициент (множитель, который не включает температуру) в

левой части уравнения (139) содержит константы энтропии газов, принимающих участие в реакции. Знание констант энтропии дает нам возможность вычислить этот коэффициент полностью.

Так как нам известно выражение константы энтропии только для одноатомных газов, то надо выбрать такую реакцию, в которой принимают участие лишь одноатомные газы. Очевидно, что таких реакций в химии нет. Поэтому рассмотрим следующий нехимический процесс.

Когда такие газы, как, например, пары щелочных металлов, нагреваются до очень высокой температуры, то некоторые из атомов ионизируются, т. е. теряют один из своих электронов и превращаются, таким образом, в ионы. Если, например, обозначить через Na , Na^+ и e соответственно атом натрия, ион натрия и электрон, то процесс можно изобразить реакцией



Установлено, что при каждой температуре эта ионизация достигает состояния теплового равновесия, которое вполне аналогично химическому равновесию для обычных химических реакций.

В парах натрия при очень высоких температурах действительно имеется смесь трех различных газов: нейтрального натрия Na , концентрация которого $[\text{Na}]$, ионов натрия Na^+ с концентрацией $[\text{Na}^+]$ и электронного газа (газа, составленного из электронов) с концентрацией $[e]$. Каждое из этих трех веществ ведет себя подобно одноатомному газу. Поэтому к процессу ионизации (208) можно применить общие результаты теории химических равновесий в газообразных системах, в частности уравнение (139).

Так как все газы в смеси одноатомные, мы должны применить первое из выражений (34) для молярной теплоемкости газов. Константы энтропии можно найти при помощи уравнения (205). Статистический вес ω равен 2 для нейтрального натрия, 1 — для иона натрия и 2 — для электрона. Мы примем, что $M = 23$ (атомный вес натрия) и пренебрежем очень малой разницей в массах атома и иона натрия, поэтому атомный вес натриевого иона также принимается равным M .

Атомный вес электрона (т. е. масса электронов, разделенная на $1/16$ массы кислорода) составляет $M_e = \frac{1}{1830}$. Обозначим, наконец, через $W = 4,91 \cdot 10^{-12}$ эрг/моль энергию, необходимую для ионизации всех атомов в одном моле натриевого пара. Тогда

$$\sum m_i W_i - \sum n_i W_i = W_{\text{ионов}} + W_{\text{электронов}} - W_{\text{атомов}} = W.$$

Сделав все необходимые подстановки в уравнение (139), получим условие теплового равновесия при термической ионизации натриевых паров в виде следующего уравнения:

$$\frac{[\text{Na}]}{[\text{Na}^+][e]} = \frac{h^3 A^4}{(2\pi M_e R)^{3/2}} T^{-3/2} \frac{W}{RT}.$$

Эту формулу можно записать в более удобной форме: пусть x — степень ионизации, т. е. отношение числа ионов к полному числу атомов

$$x = \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{Na}] + [\text{Na}^+]},$$

и пусть $n = [\text{Na}] + [\text{Na}^+]$ — общее число атомов натрия (атомы + ионы). Тогда

$$[\text{Na}^+] = nx; [\text{Na}] = (1 - x)n.$$

Так как очевидно, что имеется один электрон для каждого натриевого иона, то имеем

$$[e] = [\text{Na}^+] = nx$$

и, наконец,

$$n \frac{x^2}{1-x} = \frac{(2\pi M_e R)^{3/2} T^{3/2} e^{-\frac{W}{RT}}}{h^3 A^4} = 3,9 \cdot 10^{-9} T^{3/2} 10^{-\frac{26\,000}{T}}. \quad (209)$$

Степень ионизации может быть найдена с помощью этой формулы.

Уравнение (209), впервые выведенное Саха, нашло различные важные применения в физике звездной атмосферы.

В качестве еще одного применения формулы Сакэ—Тетрода получим выражение для плотности электронного газа, который находится в равновесии с горячей металлической поверхностью. Когда металл нагрет до достаточно высокой температуры, он испускает непрерывный поток электронов. При нагревании бруска металла, содержащего полость, электроны, выходящие из металла, будут наполнять полость до тех пор, пока не наступит состояние равновесия, при котором количество электронов, поглощенных металлом за единицу времени, равно количеству испущенных электронов. Мы намереваемся вычислить равновесную концентрацию электронов внутри полости как функцию температуры.

Пусть N — число молей электронов внутри полости объема V . Энтропию этих электронов получаем из (204), умножая это выражение на N и заменяя V на $\frac{V}{N}$, так как $\frac{V}{N}$ представляет объем, занимаемый одним молем электронного газа. Используя (34) и (29), получаем для энергии электронов

$$U = N \left(\frac{3}{2} RT + W \right),$$

где W — энергия, необходимая для того, чтобы из металла извлечь один моль электронов.

Теперь для свободной энергии электронного газа находим

$$F_{\text{эл}} + N \left(\frac{3}{2} RT + W \right) - NRT \left\{ \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \ln \frac{(2\pi M_e R)^{3/2} e^{5/2}}{h^3 A^4} \right\},$$

где атомный вес электрона $M_e = \frac{1}{1830}$, а значение ω для электронов равно 2.

Свободная энергия F всей системы — сумма свободной энергии электронов и свободной энергии F_M металла:

$$F = F_M + N \left[\frac{3}{2} RT + W - RT \left\{ \frac{3}{2} \ln T + \ln V - \ln N + \ln \frac{2(2\pi M_e R)^{3/2} e^{5/2}}{h^3 A^4} \right\} \right]. \quad (210)$$

Условием равновесия является минимум F при данной температуре и данном объеме. Полагая, что F_M не зависит* от N , получаем

$$0 = \frac{dF}{dN} = \frac{3}{2} RT + W - RT \left\{ \frac{3}{2} \ln T + \ln V - \ln N + \ln \frac{2(2\pi M_e R)^{3/2} e^{5/2}}{h^3 A^4} \right\} + RT.$$

Потенцируя, получаем уравнение

$$\frac{N}{V} = \frac{2(2\pi M_e R)^{3/2}}{h^3 A^4} T^{3/2} e^{-\frac{W}{RT}} = 7,89 \cdot 10^{-9} T^{3/2} e^{-\frac{W}{RT}}, \quad (211)$$

которое дает то, что требовалось, — концентрацию электронов внутри полости.

Задачи

1. Вычислите степень диссоциации натриевого пара при температуре 4000°K и давлении в 1 см рт. ст. (примите в расчет давление, вызванное не только атомами натрия, но и ионами, и электронами).

2. Найдите соотношение между температурой Дебая θ и температурой, для которой атомная теплоемкость твердого элемента равна $\frac{3R}{2}$ (примените графический или численный методы).

* Экспериментально это предположение обосновывается тем, что электроны внутри металла не вносят вклада в удельную теплоемкость металла. Удельная теплоемкость полностью учитывается движением атомов. Строгие оправдания этого предположения даны в специальных работах по теории металлов. (Это утверждение справедливо только при высоких температурах. — Прим. ред.)

Предметный указатель

- Абсолютная термодинамическая температура 35, 41—42
 — — шкала температур 41, 42
 Авогадро закон 15
 Агрегатное состояние системы 121
 Аддитивная (дополнительная) константа 18, 26, 49, 56, 101, 119, 121, 127
 Адиабатические процессы 28, 29, 67
 Адиабата 33, 42
 Бойля закон 15
 Больцмана формула (соотношение) 53, 120, 121
 Ван-дер-Ваальса изотерма 63, 65
 — уравнение 64, 66—68
 Вант-Гоффа изохора 73, 83
 — ящик 88, 90
 Вероятность состояния 53, 120
 Второй закон (второе начало) термодинамики 31, 32
 Газовая постоянная 27
 Гей-Люссака закон 15
 Гельмгольца уравнение 83, 95
 Гетерогенные (неоднородные) системы 10
 Гиббса правило фаз 76, 80
 Гомогенные (однородные) системы 8, 65, 81
 Давление 8, 10, 49, 56, 59, 64, 82, 91, 101, 106, 112, 113 и др.
 — критическое 60
 — парциальное 89, 90
 Дальтона закон 16, 94
 Двухфазные системы 78
 Дебая формула 123 —
 — температура 123
 Действующих масс закон 86—89, 93, 95, 97, 98, 108—110, 130
 Джоуля опыт 25, 59
 Динамическое состояние системы 10, 16, 17, 121, 122
 Дюлонга и Пти закон 122—125
 Закон Авогадро 15
 — Бойля 15
 — Гей-Люссака 15
 — Дальтона 16, 25
 — действующих масс 86—89, 93, 95, 97, 98, 108—110, 130
 — Дюлонга и Пти 122—125
 Идеальный газ 14, 15, 26, 60, 63, 67, 106, 127
 Изобарический процесс 14, 75, 115
 Изотерма 10, 33, 34, 42, 59, 60, 64, 65 и др.
 Изотерма критическая 60, 63, 67
 Изотермический процесс 14, 15, 32, 34, 41, 62, 66, 73—76, 84, 97, 115, 126
 Изохора Вант-Гоффа 73
 Изохорический процесс 14, 71, 84
 Изозэнтропический процесс 67
 Испарение 127—128
 Калория 22, 23
 Карно цикл 33, 35, 36, 41—47
 Кельвина постулат 32, 33, 35, 36, 38, 46
 Клаузиуса постулат 32, 35
 Клапейрона уравнение 58, 61, 62, 76, 77, 115, 128
 Количество теплоты 22, 42—48, 51, 53, 73, 123, 125
 Конденсация 29, 60, 64, 82, 127
 Константа энтропии 126, 131
 Коэффициент полезного действия тепловых машин 39, 43, 44
 — — — цикла Карно 35
 Кристаллическая структура 121
 Критическая температура 59
 Критическое состояние (критические точки) системы 59, 63
 Ле-Шателье принцип 96
 Майера принцип сохранения энергии 6
 Метастабильное (неустойчивое) состояние 64, 125
 Модификация аллотропическая 124
 Необратимые машины 39
 — процессы 46, 126
 Неоднородные (гетерогенные) системы 10
 Нернста теорема 120—123, 125, 127, 129
 Неустойчивое (лабильное) состояние 64
 Обратимые машины 38, 39, 40
 — процессы 10, 27, 40, 43, 46—51, 57, 66, 71, 74, 90, 126
 Объем 9, 59, 60, 91, 99, 100, 106, 114, 116, 132, 133
 Объем критический 59
 Однородные (гомогенные) системы 10, 65, 81
 Однофазные системы 77
 Осмотическое давление 102—106, 113
 Пара давление 113, 115—117
 Парциальное давление 16

- Первый закон (первое начало) термодинамики 16, 23—26, 35—37, 57, 61, 70, 75, 85, 96
- Плавление 62, 64, 125, 129
- Правило фаз Гиббса 77, 80
- Превращение теплоты в механическую работу 6, 31, 32, 36
- Превращения в системах 8, 32, 36
- Принцип Ле-Шателье 94, 96
- сохранения энергии 16, 18, 20
- Постулат Кельвина 32, 33, 35, 36, 38, 46
- Клаузиуса 32, 35
- Работа 18—21, 27, 31, 32
- Работа, совершенная системой, 12, 13, 16—21, 25, 51, 66, 70, 71, 73, 90, 92
- Равновесное состояние 11, 47, 49, 76, 80, 87, 103, 106, 115
- Равновесие устойчивое 71
- Растворы слабые (разбавленные) 99, 103, 106, 115
- точка замерзания 113, 118
- точка кипения 113, 115, 117—119
- Реакции в газовой фазе 87, 89
- Реальные газы 15, 68
- Сакэ-Тетрода формула 128—130, 132
- Саха уравнение 131
- Свободная энергия системы 69, 71, 74, 92—94, 103, 105, 108, 112, 133
- Система жидкость—пар 62, состояние 8, 9, 12, 18, 35
- состоящая из химически определенной однородной жидкости 9
- Система, состоящая из химически однородного твердого тела, 10
- состоящая из однородной смеси химических соединений 10
- содержащая движущиеся части 11
- термически изолированная 21
- стандартное состояние 18, 49—51, 53, 120, 121
- Соответственные состояния 66
- Сублимация 82
- Твердые тела 123
- температура 9, 19, 24 и др.
- Температура критическая 60
- абсолютная 15, 26
- термодинамическая 59
- Теплота 7, 20—22 и др.
- испарения 116
- источника 31—38, 42 и др.
- плавления 117
- превращения 125
- Тепловое равновесие 8
- Тепловые машины 43
- Тепловая (термическая) изоляция 19, 27, 34
- Теплоемкость 24
- атомная 122, 125, 128
- молярная 25, 26, 68, 92, 101, 130
- при постоянном давлении 23, 24, 26, 122
- при постоянном объеме 23—26, 68
- Термическая ионизация газа 129—131
- Термодинамический потенциал 72, 73—75, 77 и др.
- Термодинамические системы 9
- Термодинамическое состояние 10, 53, 54
- равновесие 72
- Термоионный эффект 129
- Третий закон термодинамики 50, 120 (см. также Нернста теорема)
- Тройная точка 81
- Уравнение Ван-дер-Ваальса 64, 67—69
- газового равновесия 93, 95
- Гельмгольца 83, 96
- Клапейрона 59, 61, 62, 63, 76, 77, 115, 129
- Саха 132
- состояния 10, 58, 59, 91
- — идеального газа 14, 24, 62
- Условия равновесия 115, 133
- Устойчивое (стабильное) состояние 65, 75
- Фаза 77—82, 111, 115, 118
- Фазовое пространство системы 120—122
- Формула Больцмана 54, 120, 121, — Дебая 123
- Сакэ-Тетрода 128—130, 132
- Химическое равновесие 78, 79, 131
- — в газах 78, 131
- — в растворах 108
- Цикл Карно 33, 35, 36, 41—47
- Циклические процессы (циклы) 13, 21, 36—38, 40, 43, 45—49, 65
- Число степеней свободы 80, 122
- Энергия 17—21, 24, 32 и др.
- идеального газа 25, 41
- системы 16, 17, 25
- Энтропия 44, 47—58 и др.
- Элемент гальванический 82—86

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие автора	5
Предисловие редактора перевода	6
Введение	7
Глава I. Термодинамические системы	
1. Состояние систем и превращения в них	9
2. Идеальные газы	14
Глава II. Первый закон термодинамики	
3. Формулировка первого закона термодинамики	17
4. Применение первого закона к системам, состояние которых может быть изображено на диаграмме (V, p)	23
5. Применение первого закона к газам	25
6. Адиабатические процессы в газах	28
Глава III. Второй закон термодинамики	
7. Формулировка второго закона термодинамики	31
8. Цикл Карно	33
9. Абсолютная термодинамическая температура	35
10. Тепловые машины	43
Глава IV. Энтропия	
11. Некоторые свойства циклов	44
12. Энтропия	46
13. Некоторые дальнейшие свойства энтропии	51
14. Энтропия системы, состояние которой может быть изображено на диаграмме (V, p)	55
15. Уравнение Клапейрона	58
16. Уравнение Ван-дер-Ваальса	63
Глава V. Термодинамические потенциалы	
17. Свободная энергия	69
18. Термодинамический потенциал при постоянном давлении	73
19. Правило фаз	76
20. Термодинамика обратимого гальванического элемента	82
Глава VI. Реакции в газовой фазе	
21. Химическое равновесие в газах	86
22. Ящик Вант-Гоффа	88
23. Другое доказательство уравнения газового равновесия	92
24. Обсуждение уравнения газового равновесия. Принцип Ле Шателье	94

	Стр.
Глава VII. Термодинамика слабых растворов	
25. Разбавленные растворы	98
26. Осмотическое давление	102
27. Химическое равновесие в растворах	106
28. Распределение растворенного вещества между двумя фазами	109
29. Давление пара, точка кипения и точка замерзания раствора	112
Глава VIII. Постоянная в зависимости энтропии от температуры	
30. Теорема Нернста	119
31. Применение теоремы Нернста к твердым телам	122
32. Энтропийная константа газов	126
33. Термическая ионизация газа. Термоионный эффект	129
Предметный указатель	133

Энрико Ферми

ТЕРМОДИНАМИКА

Перевод с английского

Редактор *Э. Н. Щегельская*
 Художник *А. И. Удовенко*
 Техредактор *Л. Т. Момот*
 Корректор *Р. Е. Дорф*

Сдано в набор 3/VIII 1972 г. Подписано к печати 29/I 1973 г.
 БЦ 50035. Формат 60 × 90^{1/16}. Объем: 8,5 физ. печ. л., 8,5
 усл. печ. л., 8,1 уч.-изд. л. Бум. листов 4,250. Заказ 3-870.
 Бумага типографская № 1. Цена 57 коп. Тираж 11230.
 Св. ТП 1973 г. поз. 24.

Издательство Харьковского Университета, Харьков, Университетская, 16.

Отпечатано с матриц Книжной фабрики им. М. В. Фрунзе на Харьковской книжной фабрике «Коммунист» Республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Государственного комитета Совета Министров УССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, Харьков, Энгельса, 11.

57 коп.

издательство
харьковского
университета