



**О. М. ПАТОРАК
ЛЕКЦИИ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМО-
ДИНАМИКЕ**

О. М. ПОЛТОРАК

ЛЕКЦИИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

(ОБЩАЯ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)

Допущено

**Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических
и химико-технологических вузов**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»

Москва — 1971

530.1 : 541
П 49
УДК 536.7 : 54

Полторак О. М.

Лекции по химической термодинамике. Учеб.
пособие. М., «Высш. школа», 1971.
256 с. с илл.

В данном пособии используется аппарат классической и статистической термодинамики для описания свойств газов, жидкостей, твердых тел, растворов, химических и фазовых равновесий. Значительное внимание уделено вопросам обоснования термодинамики и рассмотрению физического смысла важнейших соотношений и методов, используемых в химической термодинамике. Излагаются разделы термодинамики необратимых процессов, представляющие интерес для химиков.

Рецензенты: проф. Николаев Л. А. (МИИТ)
и кафедра общей и неорганической химии МХТИ им. Менделеева (зав. кафедрой проф. Карапетьянц М. Х.).

Олеесь Михайлович Полторак

ЛЕКЦИИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Редактор *М. М. Пенкина*

Технический редактор *С. С. Якушкина*

Художественный редактор *Т. М. Скворцова*

Корректор *С. К. Марченко*

Сдано в набор 20/V 1970 г. Подписано к печати 17/II 1971 г. Формат 60×90^{1/16}. Объем 16 печ. л.
Уч.-изд. л. 13,16. Изд. № ХИМ/358. Тираж 13000 экз. Зак. 3344. Цена 67 коп.

Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14,
Издательство «Высшая школа»

План выпуска литературы издательства «Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1969 г.
Позиция № 347.

Типография им. Анохина
Управления по печати при Совете Министров Карельской АССР
г. Петрозаводск, ул. «Правды», 4

2-5-4
347-69

530.1:541

ПРЕДИСЛОВИЕ

Термодинамика относится к тем разделам макроскопической физики, изложение которых приобрело почти законченный характер к началу нашего века и в своих общих чертах сохранилось до настоящего времени. Тем не менее число книг по общей и химической термодинамике неуклонно растет, хотя ни начала термодинамики, ни ее основные уравнения за это время не изменились.

Это связано прежде всего с появлением новых объектов приложения термодинамики и изменением «удельного веса» традиционных областей применения химической термодинамики. Если, например, в девятисотые годы правило фаз было типичным объектом исследования в работах по термодинамике, а в тридцатые годы оно переживало «вторую молодость», то в настоящее время относящиеся сюда вопросы образовали некоторую самостоятельную область, весьма важную своими приложениями в материаловедении, геохимии или физико-химическом анализе, но правило фаз занимает весьма скромное место в современном курсе химической термодинамики. С другой стороны, термодинамика поверхностных явлений приобрела большое значение в связи с возрастающим интересом к проблемам адсорбции, ионообменным равновесиям, ее применениями к теории роста кристаллов и образованию новых фаз, а также ролью поверхностных явлений в биологических системах. Изменилось также отношение к основной проблеме химической термодинамики — расчету химических равновесий, которая кардинальным образом упростилась в связи с развитием квантовой статистики и теоретически ясным определением абсолютных энтропий. Это позволило заметно упростить и теорию и проведение расчетов без какого-либо ущерба для строгости и точности изложения. В настоящее время метод химических постоянных можно полностью отнести к истории термодинамики.

Термодинамика возникла в середине прошлого столетия, когда наши представления о строении вещества были в высшей степени гипотетическими, а в качестве уравнений движения молекул использовались законы макроскопической механики,

которые в общем случае оказались непригодными для этой цели. Поэтому в то время особенно важной была возможность построения последовательной макроскопической теории, не связанной с гипотезами о строении изучаемых систем. Это было крупным преимуществом термодинамики и единственной возможностью построения точной теории, но достигалось это ценой существенного обеднения физического смысла разбираемых задач.

В настоящий момент молекулярные представления из гипотезы превратились в теорию, не менее прочно обоснованную, чем сама классическая термодинамика. Структурно-молекулярный метод рассматривания стал теперь наиболее характерным для физики, химии и даже биологии. Прежний последовательно макроскопический метод изложения термодинамики и его противопоставление менее строгим — модельным представлениям — потерял свое значение. Более того, совместное изложение химической термодинамики и статистической термодинамики сейчас лучше всего отвечает общему уровню развития физики и химии.

Наконец, следует отметить одну особенность термодинамики как науки. Сравнительно нетрудно научиться применять ее уравнения к конкретным задачам. Несложен и ее общий математический аппарат — система уравнений в частных производных, которые чаще всего не приходится интегрировать. Тем не менее, термодинамика относится к тем разделам науки, где было допущено множество ошибок, которых не избежали даже многие выдающиеся физики. Несмотря на всю ее простоту, термодинамику почти невозможно изучить сразу — в один прием, по одной книге. Поэтому и создаются различные курсы химической термодинамики, преследующие различные цели.

Эта книга написана по материалам курса лекций по статистической термодинамике, которые автор читал на химическом факультете МГУ для специальной группы студентов физико-химиков. Цель книги — дать первоначальное, но достаточно полное представление об общих идеях, аппарате и разнообразных применениях общей и статистической термодинамики, не усложняя знакомство с предметом теми его деталями, которые можно опустить при первом чтении. Для более подробного ознакомления с разнообразными расчетными методами, которые в этой книге не рассматриваются, рекомендуется обратиться к учебному пособию М. Х. Карпетьянца «Курс химической термодинамики».

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарить чл. корр. АН СССР Я. И. Герасимова, проф. М. Х. Карпетьянца и проф. Л. А. Николаева за ценные замечания, а также М. Д. Адаменкову и Ю. А. Жиркова за помощь в работе над рукописью.

**ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ
ТЕРМОДИНАМИКИ**

**§ 1. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ.
РАБОТА И ТЕПЛОТА**

Закон сохранения энергии относится к основным законам физики. Различные его выражения лежат в основе математического аппарата большинства разделов теоретической физики. Термодинамика в этом отношении — не исключение. Ее первым законом является одна из форм закона сохранения энергии для макроскопических систем.

Энергию макроскопической системы можно определить, не обращаясь к представлениям о молекулярном строении реальных систем. Так построена классическая термодинамика, возникшая в то время, когда молекулярно-кинетическая теория относилась к числу недостаточно проверенных гипотез. В настоящее время положение дел существенно изменилось и основные результаты атомно-молекулярной теории, обоснованные опытом всей современной физики, можно считать не менее достоверными, чем законы термодинамики.

Внутренняя энергия любой системы складывается из энергии входящих в нее атомов и молекул. Она представляет собой сумму кинетической энергии движения частиц (атомов, молекул или ионов), потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия, энергии взаимодействия электронов и ядер в молекулах и энергии, отвечающей массе покоя частиц согласно уравнению Эйнштейна. В термодинамике внутренняя энергия системы U определяется с точностью до аддитивной постоянной. Эта постоянная обычно не представляет интереса для химии, так как в нее входят те составляющие энергии атомов и молекул, которые не изменяются при химических процессах.

Приведенное определение внутренней энергии U поясняет физический смысл этой величины, но оно непригодно для вычисления энергии системы, так как в термодинамике рассматриваются не отдельные частицы, а обычные объекты человеческого

опыта — системы, представляющие собой большие совокупности молекул, — так называемые макроскопические системы. Первый закон термодинамики дает возможность вычислить внутреннюю энергию системы U с помощью измеряемых на опыте величин, а не через энергии отдельных частиц, которые невозможно определить в макроскопическом эксперименте.

Математическим выражением первого закона термодинамики служит уравнение баланса энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Составление подобного уравнения требует некоторых пояснений и определяет ряд особенностей термодинамического метода.

Во-первых, чтобы составить уравнение баланса, нужно быть уверенным, что учитываются все составляющие данной величины и мы имеем возможность точно их измерить. Для этого интересующую нас часть пространства — термодинамическую систему — ограничивают реальной или воображаемой контрольной поверхностью и рассматривают обмен энергии между изучаемой системой и окружающей ее средой. Для составления уравнения баланса достаточно указать на количество энергии, проходящее через контрольную поверхность в том или ином направлении.

Во-вторых, внутренняя энергия системы U не относится к непосредственно измеряемым на опыте величинам. У нас нет методов определения энергии отдельных молекул в макроскопической системе или энергии всей системы в целом, а для большинства случаев до сих пор нет и точных методов ее теоретического расчета. Поэтому первый закон термодинамики был установлен значительно позже закона сохранения энергии в механике. Если система переходит из некоторого состояния 1 в состояние 2 , то изменение энергии системы можно записать в виде

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (I, 1)$$

где U_2 — сумма энергии молекул системы в состоянии 2 ; U_1 — такая же величина для исходного состояния 1 . Однако уравнение (I,1) остается мало продуктивным, пока отсутствуют способы определения U_1 и U_2 .

Величины U_1 и U_2 нельзя измерить на опыте, однако ΔU можно выразить через измеряемые величины. Из закона сохранения энергии, взятого в общей форме, следует, что если в результате некоторого процесса энергия совокупности молекул (системы) изменилась на ΔU , то на такую же величину изменится энергия окружающей среды. Опыт показывает, что в макроскопических системах изменение энергии наблюдается в форме теплообмена и в виде работ различного рода. Это позволяет записать уравнение баланса энергии в виде

$$\Delta U = Q - A_{\text{мех}} + A_{\text{обобщ}}$$

или, используя (I,1),

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A_{\text{мех}} + A_{\text{обобщ}},$$

где Q — теплота, полученная системой от окружающей среды; $A_{\text{мех}}$ — механическая работа, совершенная системой над окружающей средой; $A_{\text{обобщ}}$ — немеханические формы работы.

Различие в знаках при Q и A объясняется правилом знаков, принятым в термодинамике, механике и других разделах физики. По определению в термодинамике положительным считается такое изменение энергии, которое отвечает увеличению U в системе. В механике используется обратное правило знаков: работа положительна, если система совершает работу над окружающей средой, а это связано с уменьшением энергии системы. Для всех остальных видов работы — электрической, магнитной и т. п., система знаков феноменологической физики совпадает с принятой в термодинамике: обобщенная работа принимается положительной, если при этом увеличивается энергия системы. Чтобы не вводить новые определения, в уравнении баланса энергии работа $A_{\text{мех}}$ и $A_{\text{обобщ}}$ или Q имеют разные знаки.

Для бесконечно малого изменения энергии системы можно написать дифференциальное уравнение

$$dU^i = dQ^e - dA_{\text{мех}}^e + \sum_k dA_k^e, \quad (\text{I}, 2)$$

где i означает, что величина относится к системе; e — что рассматривается перенос обобщенной координаты из окружающей среды в систему через контрольную поверхность; k — определяет все остальные виды работы, кроме механической.

Возможность записать закон сохранения энергии в форме соотношения (I,2) — это уже новый закон физики. Он основан на опытных данных о способности «сохраняться» алгебраической суммы Q и A при различных способах перехода из одного состояния системы в другое. Несмотря на то, что ΔU , Q и A имеют одинаковую размерность энергии, они обладают существенно различными математическими и физическими свойствами.

Простейшей системой с двумя степенями свободы (со способностью совершать работу и обмениваться теплотой с окружающей средой) является газ, заключенный в цилиндр с поршнем. Эта система обычно используется для иллюстрации общих положений термодинамики. Состояние заданного количества газа характеризуется давлением p , объемом v и температурой T . Изменения этих величин не являются произвольными, они связаны уравнением

$$f(p, v, T) = 0,$$

которое называется уравнением состояния. Вид этих уравнений разбирается в гл. IV. Эти уравнения необходимы для того, чтобы найти численные значения работы расширения, равные по определению в механике

$$A_{\text{мех}} = \int_1^2 p dv.$$

На рис. 1 показано два состояния системы, обозначенные 1 и 2, и несколько путей, которыми можно осуществить переход от значений параметров p, v, T , отвечающих состояниям 1 и 2. Сейчас важно отметить только то, что значения $\int_1^2 p dv$, т. е. работы $A_{2 \rightarrow 1}$, для различных путей различны. Они равны

площадям, ограниченным кривой $p(v)$ для избранного пути, осью абсцисс и ординатами точек 1 и 2. Опыт показывает, что для каждого из путей измеряемая на опыте теплота $Q_{2 \rightarrow 1}$ и работа $A_{2 \rightarrow 1}$ отличаются, в то время как выражение

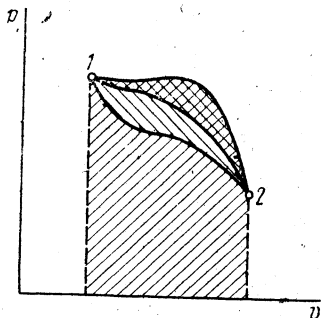


Рис. 1. Диаграмма $p-v$ для газов и вычисление работы расширения для различных процессов

$$Q_{(2 \rightarrow 1)} - A_{(2 \rightarrow 1)} = \text{const} \quad (1, 3)$$

всегда остается постоянным. Уравнение (1,3) можно обсуждать с различных точек зрения. Если заранее не знать, что существует общий закон сохранения энергии, то универсальность (1,3) для систем с двумя степенями свободы или постоянное выполнение на опыте аналогичных уравнений для системы с произвольным числом степеней свободы

$$Q_{(2 \rightarrow 1)} - A_{(2 \rightarrow 1)} + \sum A_{k(2 \rightarrow 1)} = \text{const}$$

означает, что вычисляемую из данных опыта одинаковую для всех путей перехода $1 \rightarrow 2$ величину const следует рассматривать как изменение некоторой функции состояния. Если обозначать ее через U , то (1,3) можно использовать для формального определения этой функции

$$[Q_{(2 \rightarrow 1)} - A_{(2 \rightarrow 1)}] \text{ по любому пути} = \int_1^2 dU = \Delta U = U_2 - U_1 = \text{const.} \quad (1, 4)$$

В уравнении (1,4) энергии U_2 и U_1 определены с точностью до одинаковой в обоих состояниях неопределенной постоянной U_0 .

Для бесконечно малого изменения состояния системы с двумя степенями свободы (термической и механической) уравнение (1,2) иногда записывают в виде

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

Употребление различных символов d и δ для бесконечно малых отражает существенные различия в свойствах функций U и величин Q или A . Постоянство const в уравнении (1,4) для любого из путей перехода $1 \rightarrow 2$ позволяет каждому состоянию системы приписать некоторое значение U и определить единственное значение ΔU для выбранного процесса. Вместе с тем для процесса перехода $1 \rightarrow 2$ возможно подобрать столько пар различных величин, входящих в $[Q_{1 \rightarrow 2} - A_{1 \rightarrow 2}]$, сколько рассматривается кривых — путей перехода — между этими состояниями. Следовательно, теплота Q и работа A характеризуют только процесс перехода $1 \rightarrow 2$, но не сами состояния 1 или 2, и бесконечно малые величины δQ и δA не являются полными дифференциалами функций состояния. В дальнейшем символ δ не используется в этой книге, чтобы не загромождать написания.

Связь между величинами U , Q и A , выражаемая уравнением (1,2), в классической термодинамике принимается как некоторый постулат. Справедливость этого постулата, названного первым законом термодинамики, подтверждается правильностью всех вытекающих из него следствий, доступных проверке на опыте.

Поскольку на опыте определяется только теплота и различного рода работы, первый закон термодинамики был установлен как закон экспериментальный, когда в отдельных частных случаях одно или несколько слагаемых в правой части уравнения (1,2) сохраняли постоянное значение.

Из уравнения (1,2) легко получить те предельные случаи, когда изменение энергии системы проявляется в виде работы одного рода или в форме теплоты. Это дает возможность проследить историю развития закона сохранения энергии.

Впервые он был установлен в механике для систем, в которых можно не учитывать теплообмена и обобщенных форм работы и достаточно рассмотреть только механическую энергию — кинетическую и потенциальную. Аналогичным образом закон сохранения энергии был использован в макроскопической теории электричества, где ни теплообмен, ни механическая энергия не играют роли, но учитываются электрическая и магнитная составляющие. Отметим, что и в механике и в теории электричества наиболее интересными оказались те случаи, когда рассматриваются по крайней мере две составляющие, причем сохраняется их сумма и каждую из величин в отдельности можно изменять. В этом отношении наиболее простой пример рассмотрел Гесс (1840), изучая теплоты химических реакций (см. § 3). Специфической особенностью химических процессов является возможность их проведения различным образом при переходе от одного состояния к другому. Поэтому одна из форм закона сохранения энергии сводится к условию постоянства сумм теплот для различных путей перехода.

В середине XIX в. Р. Майер и независимо от него Джоуль рассмотрели более интересный случай — взаимные переходы теплоты в работу — и пришли к закону сохранения энергии в форме уравнения (1,4). Это было наиболее существенным шагом в понимании закона сохранения энергии, так как раньше рассматривались только «однотипные» или близкие по природе составляющие. Рассмотрение теплоты наряду с макроскопически упорядоченными формами изменения энергии — обобщенной работой — является основной идеей термодинамики.

В дальнейшем Гельмгольц обобщил эти результаты, включив в уравнение баланса энергии все остальные виды работ.

Тот факт, что на опыте измеряются только теплота и различного рода работы, а энергия U не измеряется, а только вычисляется, привел в прошлом веке к широкому развитию метода циклов или круговых процессов.

Независимость ΔU от пути перехода можно использовать так, чтобы неизмеряемая величина U в явном виде не входила в результаты расчета. Для этого достаточно рассмотреть переход от 1 к 2 по одному пути и обратный процесс — переход от 2 к 1 по другому пути (см. рис. 1). В результате система вернется к исходному состоянию 1, совершив циклический процесс. Для подобного процесса в системе с двумя степенями свободы (цилиндр с поршнем) вместо (1,4) получаем

$$\oint dQ - \oint dA = 0.$$

Физический смысл этого уравнения состоит в том, что оно описывает в общем виде свойства тепловой машины, производящей работу за счет переноса теплоты между различными частями окружающей среды. Невозможность построения вечного двигателя означает, что получаемая в циклическом процессе работа $\oint dA$ возникает за счет поглощения теплоты $\oint dQ$,

$$\oint dA = \oint dQ. \quad (1, 5)$$

Возможность создания тепловой машины означает одновременно, что для выбранного цикла

$$\oint dA = \oint dQ \neq 0,$$

так как при $\oint dA = \oint dQ = 0$ в результате проведения цикла вообще не будет совершена никакая работа.

С анализом работы тепловых машин и рассмотрением циклических процессов было связано развитие термодинамики и формулировка ее обоих основных законов. Поэтому весьма далекие от химии проблемы теории тепловых машин до сих пор обсуждаются в химической термодинамике, хотя закон сохранения энергии во всех его формах сейчас можно считать обоснованным всем опытом современной физики, а не только данными технической термодинамики прошлого века.

Вместе с тем метод рассмотрения круговых процессов оказывается удобным приемом проведения расчетов в тех случаях, когда не хотят рассматривать не измеряемые на опыте термодинамические функции, одной из которых является внутренняя энергия системы U .

§ 2. СИСТЕМА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ. КВАЗИ-ПРОЦЕССЫ

Закон сохранения энергии в форме уравнения (1,2) дает мало сведений о состоянии системы, так как величины dQ^e и dA_k^e определяют только перенос теплоты через контрольную поверхность и работу. Это позволяет вычислить изменение энергии системы dU^i , но ничего не говорит о свойствах самой системы.

Для этого необходимо выразить dQ^e и dA_k^e через величины, определяющие свойства самой системы. Для решения подобной задачи приходится использовать дополнительные данные.

Здесь мы переходим к очень важному этапу — введению термодинамических параметров. К ним относятся все макроскопические величины, характеризующие состояние системы и влияющие на ее энергию. Выбор параметров не является внутренней проблемой термодинамики, а проводится с учетом

результатов всех остальных разделов макроскопической физики. Так, например, выражения для работ берутся не из термодинамики, а с первым началом совместимо любое выражение для dA_i .

Из механики известно, что работа вдоль пути l под действием силы F равна

$$dA_{\text{мех}} = Fdl.$$

Это отвечает работе изменения объема

$$dA_{\text{мех}} = pdv,$$

где $p = \frac{F}{\Omega}$ — давление; Ω — площадь, на которую действует сила F . Механическая работа $A_{\text{мех}}$ имеет большое значение в термодинамике газов. Как и всякая работа, величина $A_{\text{мех}}$ зависит от способа проведения процесса. Для изохорных процессов ($v = \text{const}$) $A_{\text{мех}} = 0$. Для изобарных процессов ($p = \text{const}$)

$$A_{\text{мех}} = \int pdv = p\Delta v.$$

Для изотермических ($T = \text{const}$) и адиабатических ($dQ = 0$) процессов вычисление интеграла

$$A_{\text{мех}} = \int_1^2 pdv$$

возможно, если известно уравнение состояния, т. е. уравнение, определяющее взаимную связь объема, температуры и давления для заданной массы газа.

Из теории электричества известно, что работа переноса заряда e под действием потенциала φ

$$dA_{\text{эл}} = \varphi de,$$

а работа намагничивания

$$dA_{\text{магн}} = HdB,$$

где H — напряженность магнитного поля; B — индукция.

Макроскопические параметры F и l или p и v , а также φ и e или H и B и аналогичные им величины, влияющие на энергию системы, а также производные от них составляют систему термодинамических переменных, с помощью которых записываются уравнения термодинамики.

Теперь уравнение (1,2) можно переписать в виде

$$dU^i = dQ^e - dA_{\text{мех}} + \sum_k dA_k^e = dQ^e - (pdv)^e + (\varphi de)^e, \quad (1,5)$$

где индекс e показывает, что берутся соответствующие значения параметров окружающей среды; т. е. значения p^e , φ^e на контрольной поверхности.

Наша задача — возможно более полно описать состояние системы, поэтому от рассмотрения параметров среды (e) необходимо перейти к параметрам системы (i). Это возможно далеко не всегда. Для объема, заряда и других экстенсивных величин действуют законы сохранения, поэтому не возникает необходимости рассматривать отдельно dv^i и $d\varphi^i$ или de^i и $d\varphi^e$.

Сложнее обстоит дело с интенсивными параметрами — давлением p или электрическим потенциалом φ . Для произвольного процесса на контрольной поверхности может возникнуть перепад давления Δp , электрического потенциала $\Delta\varphi$, которые и служат причиной протекания процессов в ту или иную сторону. При этом знак разности Δp или $\Delta\varphi$ определяет направление протекающих процессов.

Только при равновесии

$$P^i = P^e,$$

где P — значение любого «интенсивного» параметра, например, давления p или электрического потенциала φ , а в общем случае

$$P^i \neq P^e$$

и уравнение баланса энергии не удастся записать через параметры системы.

Поэтому вместо произвольных процессов в термодинамике прежде всего рассматривают *квази-процессы* — непрерывную смену состояний равновесия. В этом случае

$$P^i = P^e + \delta P. \quad (1, 6)$$

В связи с тем, что δP — величина бесконечно малая, квази-процессы являются процессами обратимыми: их направление удастся изменить под влиянием бесконечно малой положительной или отрицательной величины δP . В тех случаях, когда выполняются условия обратимости (1,6), вместо (1,5) можно написать уравнение

$$dU^i = dQ^e - p^e dv + \varphi^e de + \dots, \quad (1, 7)$$

где все параметры состояния относятся к изучаемой системе. Теперь для простоты можно опустить верхние индексы, и тогда это уравнение приобретает обычный вид

$$dU = dQ - pdv + \varphi de + \dots \quad (1, 8)$$

Все основные успехи термодинамики связаны с рассмотрением квази-процессов и условий равновесия. Помимо закона сохранения энергии уравнение (1,8) в скрытом виде выражает еще три идеи: выделение системы из окружающей среды с помощью контрольной поверхности, позволяющей составить уравнение баланса энергии; использование законов феноменологической физики для представления работы через соответствующие параметры состояния; допущение о квазистатическом протекании процесса через непрерывную смену состояний равновесия.

При рассмотрении необратимых процессов в гл. IX и X мы еще вернемся к записи первого начала в форме уравнения (1,5), но здесь нужно подчеркнуть, что термодинамика необратимых процессов играет в химии весьма скромную роль, тогда как аппарат термодинамики обратимых процессов является основным в физической химии.

Необходимым и достаточным условием квазистатичности (обратимости) процесса является соотношение (1,6). Кинетический подход, описывающий квази-процессы как бесконечно медленные, явно недостаточен. Строго говоря, квази-процессы действительно могут быть только бесконечно медленными. Однако можно наблюдать довольно быстрые процессы в газах или перенос электрического заряда, которые протекают в условиях, близких к обратимости, тогда как сколь угодно медленное течение вязкой жидкости остается типично необратимым процессом.

§ 3. ТЕРМОХИМИЯ

В 1840 г. Гесс на основании имевшихся в то время данных нашел, что тепловой эффект химической реакции определяется только природой исходных и конечных продуктов, но не зависит от промежуточных химических реакций — способа перехода от одного состояния к другому. Сейчас ясно, что эта формулировка не вполне точна и характер поправок виден из уравнения (1,2).

При постоянном объеме и отсутствии других видов обобщенных работ из уравнения (1,2) следует, что

$$\Delta U_v = Q_v, \quad (1,9)$$

где индекс v отмечает постоянство объема. В этих условиях теплота реакции является мерой изменения внутренней энергии системы и поэтому она не зависит от пути перехода. В уравнении (1,9) принята термодинамическая система знаков, в которой положительным принимается такое изменение энергии, которое отвечает ее увеличению в системе. Здесь $Q_v > 0$ означает эндотермичность, а $Q_v < 0$ — экзотермичность реакции.

Для изобарных ($p = \text{const}$) процессов, а также при отсутствии других видов работы, кроме работы расширения,

$$\Delta U_p = Q_p - p\Delta v$$

или

$$Q_p = \Delta(U + pv)_p,$$

где индекс p отмечает постоянство давления.

Поскольку p и v характеризуют состояние системы, величина pv является функцией состояния. Поэтому функцией состояния также будет $U+pv$. Ее называют энтальпией

$$H \equiv U + pv.$$

Энтальпия оказалась очень удобной для описания изобарных процессов, когда в отсутствие немеханических видов работы ($\Sigma A_k = 0$)

$$Q_p = \Delta H_p. \quad (I, 10)$$

В этих условиях тепловой эффект оказывается мерой изменения энтальпии системы. В связи с этим величину H раньше называли теплосодержанием, но предпочтительнее термин «энтальпия», чтобы не обсуждать лишний раз вопрос о том, что теплота не может «содержаться» в системе, но при некоторых условиях может быть численно равна изменению той или иной функции состояния.

В форме соотношений (I,9) и (I,10) закон Гесса является точным.

Из определения теплот Q_v и Q_p ясно, что

$$Q_p - Q_v = \Delta(pv). \quad (I, 11)$$

Если температуры исходных и конечных веществ одинаковы и среди них есть газообразные вещества, для которых можно использовать уравнение состояния идеальных газов $pv = nRT$, то

$$Q_p - Q_v = \Delta n_r RT, \quad (I, 12)$$

где Δn_r — изменение числа молей газообразных продуктов реакции. Объемом конденсированных фаз при $\Delta n_r \neq 0$ можно пренебречь, поэтому Гесс смог открыть закон с достаточной степенью точности, предварительно не оговариваясь о постоянстве объема или давления.

Однако при наличии других типов работы теплота реакции может существенно зависеть от выбора пути перехода из одного состояния в другое. Это может наблюдаться, например, при проведении процесса в электрохимической ячейке, если при этом в виде электрической составляющей отбираются разные количества энергии. В отдельных случаях теплоты прямого химического превращения и процесса, проводимого в электрохимической ячейке, могут даже иметь разные знаки.

Суммарное изменение энергии при химической реакции связано, главным образом, с изменением числа и природы химических связей молекул реагентов.

В общем случае теплота химической реакции складывается из изменений энергии связей атомов и молекул, изменения энергии межмолекулярного взаимодействия (особую роль это играет для фазовых переходов) и изменения кинетической энергии движения молекул.

Поскольку U или H — функции состояния, то для перехода из состояния 1 в 2 можно написать при $v = \text{const}$ или $p = \text{const}$

$$\begin{aligned} Q_v &= \Delta U_{12} = U_2 - U_1 = \sum^{\text{прод}} \nu_i U_i - \sum^{\text{исх}} \nu_j U_j; \\ Q_p &= \Delta H_{12} = H_2 - H_1 = \sum^{\text{прод}} \nu_i H_i - \sum^{\text{исх}} \nu_j H_j, \quad (\text{I, 13}) \end{aligned}$$

где $\sum^{\text{прод}}$ означает суммирование по всем продуктам реакции; $\sum^{\text{исх}}$ — аналогичный символ для исходных веществ; ν_i и ν_j — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Энергии и энтальпии реагентов U_i и H_i можно отсчитывать от любого уровня, если за нуль приняты состояния, одинаковые для исходных и конечных продуктов, так как число атомов реагирующих веществ в правой и левой частях химического уравнения всегда одинаковы и все произвольные постоянные, связанные с выбором положения уровня отсчета энергии, выпадают из конечного результата.

В структурной химии роль «естественных» единиц играют изолированные атомы, но вытекающий отсюда способ выбора нуля отсчета энергии неудобен для термохимии как науки экспериментальной. Поэтому в термохимии для каждого элемента в качестве исходного состояния, энергия которого условно принимается за нулевую, выбирается состояние простого вещества, устойчивого при $t = 25^\circ \text{C}$ и $p = 1 \text{ атм}$. Например, это будет H_2 (г), O_2 (г), С (г), S (ромб) и т. п.

В этом случае для теплоты произвольной химической реакции при стандартных условиях ($t = 25^\circ \text{C}$ и $p = 1 \text{ атм}$) вместо предыдущих соотношений можно написать

$$\begin{aligned} \Delta U_{298}^0 &= \sum^{\text{прод}} \nu_i \Delta U_{298}(\text{обр})_i - \sum^{\text{исх}} \nu_j \Delta U_{298}(\text{обр})_j; \\ \Delta H_{298}^0 &= \sum^{\text{прод}} \nu_i \Delta H_{298}(\text{обр})_i - \sum^{\text{исх}} \nu_j \Delta H_{298}(\text{обр})_j, \quad (\text{I, 14}) \end{aligned}$$

где индекс 0 означает «при стандартных условиях», а $\Delta U_{\text{обр}}$ и $\Delta H_{\text{обр}}$ — изменение энергии и энтальпии для реакций образования отдельных реагентов из простых веществ.

При таком способе определения энергии и энтальпии теплоты образования молекул не всегда доступны определению на опыте, а величины $\Delta U_{\text{обр}}$ или $\Delta H_{\text{обр}}$ могут быть и положительными, и отрицательными. Однако эта система сейчас общепринята.

С точки зрения экспериментальной термохимии для органических соединений наиболее удобным является процесс сгора-

ния. В этом случае положение нуля энергии можно выбрать другим способом — за нуль принять энергию кислорода и продуктов сгорания в их устойчивых состояниях при 25°C , т. е. считать нулевой энергию O_2 , CO_2 , H_2O (ж), N_2 (г) и т. д. Теплоту реакции Q_v можно рассчитать с помощью теплот сгорания реагентов по уравнению

$$Q_v = \Delta H_v = \sum^{\text{исх}} \nu_i Q_{v(\text{сгор}) i} - \sum^{\text{прод}} \nu_j Q_{v(\text{сгор}) j}, \quad (I, 15)$$

где $Q_{v(\text{сгор})}$ — теплоты сгорания при $v = \text{const}$ для исходных и конечных продуктов реакции.

Способ суммирования в формулах (I,15) и (I,14) различен. Это связано с тем, что вещества, энергия которых принята за нуль, при реакции образования стоят в левой части равенства, тогда как для процессов сгорания за нуль принята энергия продуктов сгорания, которые стоят в правой части стехиометрического уравнения реакции.

При расчетах часто используется метод, основанный на алгебраическом суммировании уравнений химических реакций и отвечающих им теплот. Этот прием используют в тех случаях, когда соответствующий процесс не удается провести на опыте и имеются данные для всех реакций, кроме одной.

В экспериментальной термохимии определяют теплоты различных процессов и с их помощью вычисляют теплоемкости тех или иных систем. Для определения теплоемкости при постоянном объеме c_v или давлении c_p используют уравнения:

$$dQ_v = c_v dT, \\ c_v = \frac{dQ_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{v, x}, \quad (I, 16)$$

$$dQ_p = c_p dT, \\ c_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, x}, \quad (I, 17)$$

где индекс x означает постоянство остальных координат состояния, например массы, заряда и т. п. Величины c_p или c_v вычисляют по измеряемым на опыте значениям Q_p или Q_v и изменению температуры ΔT .

Для индивидуальных веществ теплоемкости часто удается выразить эмпирическими формулами в виде степенных рядов

$$c_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2} + gT^3 + \dots \quad (I, 18)$$

Соотношения типа (I,18) достаточно точны лишь в некотором температурном интервале и могут давать очень большие рас-

хождения вне этого интервала. Особенно интересным является температурный ход теплоемкости для кристаллических тел при низких температурах, когда зависимость $c_p(T)$ описывается уравнением вида

$$c_p = gT^3 \text{ при } T \rightarrow 0,$$

т. е.

$$a = 0, \quad b = 0, \quad c = 0, \quad c' = 0.$$

Для простых по своему строению газов при обычных условиях теплоемкости постоянны или линейно изменяются с температурой. Для многоатомных газов зависимость теплоемкости от температуры оказывается весьма сложной.

Зависимость от температуры тепловых эффектов химических реакций легко найти путем дифференцирования по температуре уравнения (I,13). Для теплоты Q_p это дает

$$\begin{aligned} \frac{dQ_p}{dT} &= \sum^{\text{прод}} \nu_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_{p, x} - \sum^{\text{исх}} \nu_j \left(\frac{\partial H_j}{\partial T} \right)_{p, x} = \\ &= \sum^{\text{прод}} \nu_i c_{p_i} - \sum^{\text{исх}} \nu_j c_{p_j} = \Delta c_p. \end{aligned}$$

Это кратко записывается в виде

$$\frac{dQ_p}{dT} = \frac{\partial \Delta H_p}{\partial T} = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p. \quad (\text{I, 19})$$

Тепловой эффект при температуре T , получающийся интегрированием уравнения (I,19)

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT,$$

где Δc_p — разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

В термохимических таблицах приводятся стандартные теплоты образования и теплоемкости веществ. Это позволяет вычислять теплоты реакций для всех температур, при которых известны теплоемкости реагентов.

§ 4. ЭНТРОПИЯ — ТЕПЛОВАЯ КООРДИНАТА СОСТОЯНИЯ

Для вывода соотношений, известных как уравнения термодинамики, мы обладаем пока очень ограниченными средствами. Первый закон термодинамики в форме уравнения (I,2)

$$dU = dQ - dA_{\text{мех}} + \sum dA_k$$

выражен через измеряемые на опыте величины dQ и dA , характеризующие некоторые процессы, но не описывающие состояния изучаемых систем. Между тем математический аппарат любой физической теории всегда строится исходя из формулировки законов природы в форме соотношений между параметрами системы. Здесь нужно отметить две стороны вопроса — открытие уравнения и выбор параметров. Несмотря на всеобщность использованного закона сохранения энергии, термодинамика не выходит за рамки термохимии, пока она ограничивается анализом соотношения (1,2).

Не решает проблемы объединение уравнения (1,2) с данными остальных разделов макроскопической физики, позволяющее записать закон сохранения энергии в форме уравнения (1,8)

$$dU = dQ - pdv + \varphi de + \dots$$

Из него можно найти лишь связь между параметрами состояния системы для адиабатических условий. Во всех остальных случаях, например для изотермических, изобарных или изохорных процессов, оказывается невозможным определить такие производные, как $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)$ или $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)$, т. е. не удастся построить математический аппарат теории. Это объясняется тем, что в правой части уравнения (1,8) наряду с параметрами p, v, φ, e , относящимися к свойствам системы, содержится величина dQ , относящаяся к некоторому процессу, но не выраженная через величины, описывающие состояние системы.

В экспериментальной термодинамике с теплотой связан один измеряемый на опыте параметр — температура, а для изохорных и изобарных процессов определены теплоемкости c_v и c_p . Однако с помощью теплоемкостей и температуры не всегда удастся вычислить dQ . Пусть в общем случае рассматривается процесс при $y = \text{const}$, и для него

$$dQ_y = c_y dT \quad (y = v, p \dots)$$

На рис. 2 приведена $p-v$ диаграмма для идеального газа. Рассмотрим теплоемкость c_y для различных процессов перехода от состояния 1 к 2, 3, 4, 5 и т. п.

1—2 изохора	$v = \text{const}$	$dQ_v = c_v dT$	$c_v > 0$
1—3 изобара	$p = \text{const}$	$dQ_p = c_p dT$	$c_p > 0$
1—4 изотерма	$T = \text{const}$	$dQ > 0 \quad dT = 0$	$c_T = \infty$
1—4 изотерма	$T = \text{const}$	$dQ < 0 \quad dT = 0$	$c_T = -\infty$
1—5 адиабата		$dQ = 0 \quad dT \neq 0$	$c_{ад} = 0$
1—6 политропа	$pv^x = \text{const}$	$dQ > 0 \quad dT < 0$	$c_{пол} < 0$

Отсюда видно, что использованный способ выражения теплоты с использованием теплоемкости c_y в общем случае не решает проблемы. На практике используют лишь величины c_p и c_v , термодинамический смысл которых определяется тем, что они равны частным производным от энергии и энтальпии

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \text{ и } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

Для произвольного процесса $y = \text{const}$ (при $y \neq v$ или p) нельзя подобрать такой функции состояния Φ , чтобы выполнялось уравнение $c_y = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_y$. Поэтому проблема связи dQ с параметрами состояния системы остается открытой.

Из всего сказанного можно сделать вывод: экспериментального материала термохимии и термодинамики не хватает для того, чтобы в общем случае выразить теплоту через параметры состояния системы. Поэтому вопрос о свойствах теплоты выступает в термодинамике как вопрос теоретический. Его решение дается только вторым началом термодинамики. С первым законом термодинамики совместим любой способ выражения теплоты через параметры состояния системы. Поэтому роль второго закона термодинамики сыграет то утверждение, которое позволит выразить теплоту через параметры состояния изучаемой системы.

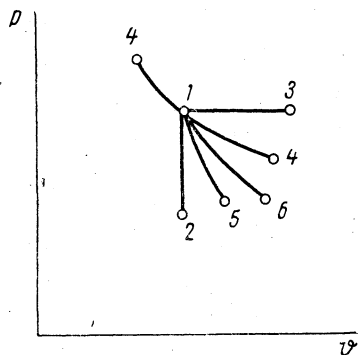


Рис. 2. К определению теплоемкости для различных процессов

До сих пор отмечались три идеи, выражаемые уравнением (1,2), — это закон сохранения энергии, метод контрольной поверхности, обратимость процессов. Теперь следует подчеркнуть еще одно обстоятельство, которое поможет понять физический смысл второго начала. Работу любого типа можно записать в виде

$$dA_k = P_k dx_k.$$

Особенность этого соотношения состоит в том, что каждая величина P_k или x_k обладает некоторой совокупностью одинаковых признаков, позволяющей рассматривать все микроскопические обратимые процессы с единой точки зрения. Работа k -го рода всегда связана с изменением x_k , а условие $dx_k \neq 0$ является единственным условием изменения энергии в форме работы

k -го рода. Все параметры x_k — экстенсивные параметры. По аналогии с координатой x в механике их иногда называют обобщенными координатами.

Необходимым и достаточным условием равновесия является равенство

$$P'_k = P_k.$$

По аналогии с механикой P_k называют *обобщенной силой*. Обобщенные силы — это параметры, не зависящие от размеров системы и аналогичные силам в механике. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство — общность макроскопического описания всех работ, уравнение (1,8) можно переписать в виде

$$dU = dQ \pm \sum P_k dx_k, \quad (1, 20)$$

где P_k — это p, φ, σ, H ; x_k — это v, e, Ω, B .

Здесь σ — поверхностное натяжение; Ω — поверхность; H — напряжение магнитного поля; B — магнитная индукция.

Согласно второму началу термодинамики для обратимых процессов теплота выражается через параметры состояния таким же образом, как и остальные формы изменения энергии, т. е. в виде произведения Pdx , которое для dQ записывается в виде

$$dQ = TdS. \quad (1, 21)$$

Здесь S — тепловая координата состояния, называемая *энтропией*. Ее определением служит уравнение (1,21). Как и энергия U , энтропия S не относится к измеряемым на опыте величинам. Выполнимость для обратимых процессов уравнения (1,21) можно отнести к постулатам термодинамики, а утверждение о существовании новой функции состояния — энтропии — можно считать одной из формулировок второго начала.

Существует ряд причин, почему второе начало термодинамики относится к числу наиболее трудных для изучения законов физики. Одна из них состоит в том, что второе начало было впервые сформулировано в виде некоторого суждения (постулата) о свойствах тепловых машин, следствием которого явился вывод о существовании новой функции состояния — энтропии S , которая определяется из уравнения (1,21) и в явлениях теплообмена играет такую же роль, как объем системы v при рассмотрении работы расширения. В качестве такого постулата выступает, например, утверждение: «невозможно построить периодически действующую машину, работающую за счет переноса теплоты от менее нагретых тел к более нагретым». В отличие от большинства основных законов физики фактическое содержание второго начала — существование функции состояния энтропии S — отделено от исходного «постулата» длинной цепью логических построений, а из самого постулата далеко не ясен его физический смысл. Этим же объясняется то, что можно привести ряд внешне совсем не схожих утверждений, которые с равным ос-

нованием могут считаться формулировками второго начала. Такое положение возникает лишь потому, что сами постулаты, которые позволяют сделать вывод о существовании энтропии S в действительности не имеют самостоятельного значения, а важен только вывод — существование нового параметра состояния — энтропии.

Свойства энтропии, установленные для обратимых процессов, изменяются при переходе к необратимым процессам. Энтропия не является простым аналогом всех остальных координат состояния. Особенность теплоты как макроскопически неупорядоченной формы изменения энергии проявляется в том, что при протекании необратимых процессов в замкнутой адиабатически изолированной системе энтропия возрастает

$$dS \geq 0 \text{ при } dQ_e = 0.$$

Физический смысл этого неравенства разъясняется в статистической термодинамике и более детально рассматривается в гл. X. В классической термодинамике оно только устанавливается. В общем случае математическим выражением второго закона термодинамики служит уравнение

$$TdS \geq dQ_e.$$

Здесь знак равенства относится к обратимым процессам, а dQ_e — количество теплоты, получаемое системой от окружающей среды. Указанное свойство энтропии лучше рассматривать отдельно; оно является центральным в термодинамике необратимых процессов.

Энтропия относится к числу величин, которые можно рассчитать, но не измерить. Можно себе представить, какой абстрактной величиной считался бы объем, если бы единственным способом его определения был расчет ν по уравнению

$$d\nu = \frac{dA_{\text{мех}}}{p}.$$

Между тем единственным источником сведений об энтропии является уравнение (I,21).

Теперь вместо (I,20) можно написать *фундаментальное уравнение* для обратимых процессов, объединяющее оба начала термодинамики

$$dU = TdS - pdv + \sum P_k dx_k. \quad (I, 22)$$

Уравнение (I,22) лежит в основе математического аппарата термодинамики. Из него вытекают наиболее общие соотношения, разбираемые в гл. II.

§ 5. МЕТОД КАРНО — КЛАУЗИУСА

Уравнение (I,21) в термодинамике было получено довольно сложным путем. Поскольку (I,21) нельзя вывести на основе первого начала термодинамики и известных законов физики, то первоначальная задача заключалась в том, чтобы доказать существование функции состояния S на основе какого-либо предположения (оно и принималось за формулировку второго начала термодинамики), которое вместе с тем можно было бы считать обобщением результатов опыта. В середине прошлого века такие данные содержались в теории тепловых машин, и поэтому до сих пор в общей и химической термодинамике большое место занимает теория циклических процессов и анализ переходов теплоты в работу. Необходимое и достаточное условие существования функции состояния S можно записать в виде условия

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \text{ при } \oint dQ \neq 0. \quad (\text{I, 23})$$

Теория тепловых машин была одной из основных проблем физики середины XIX в., которая и привела в конце концов к созданию общей термодинамики.

Физическим образом символа \oint является цикл, а его техническим аспектом — тепловая машина, если рассматривается система с механической и тепловой степенями свободы. Для идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса и газов, подчиняющихся остальным известным уравнениям состояния, непосредственный расчет показывает, что во всех случаях $\oint \frac{dQ}{T}$ по любому циклу

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

Проще всего расчет проводится для идеального газа, уравнение состояния которого имеет вид $pv = nRT$, при использовании цикла Карно, образованного двумя изотермами, отвечающими температурам T_1 и T_2 , и двумя адиабатами (рис. 3). В этом случае искомым результат получается сразу

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^3 \frac{dQ}{T} + \int_3^4 \frac{dQ}{T} + \int_4^1 \frac{dQ}{T} = \frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_2} = 0,$$

так как вычисление работ расширения и теплот дает

$$Q_{12} = A_{12} = \int_1^2 pdv = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} > 0;$$

$$Q_{34} = A_{34} = \int_3^4 p dv = RT_2 \ln \frac{v_4}{v_3} = -RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1} < 0;$$

$$Q_{ад} = Q_{23} = Q_{41} = 0.$$

Соотношение $\frac{v_4}{v_3} = \frac{v_1}{v_2}$ получается из уравнения адиабат $Tv^{\gamma-1} = \text{const}$ для процессов $2 \rightarrow 3$ и $4 \rightarrow 1$.

В теории тепловых машин эти результаты были представлены в несколько иной форме. Здесь используют не величину Q_{34} , а обратную ей по знаку положительную величину, обозначаемую Q_2

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4} > 0,$$

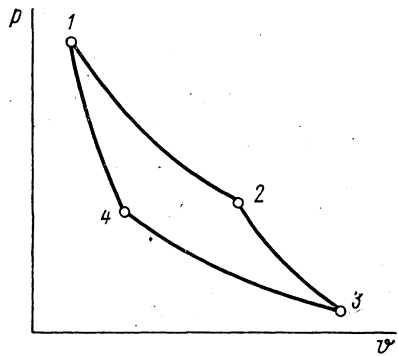


Рис. 3. Цикл Карно

т. е. теплоту, отданную теплоприемнику. Заменим поэтому в приведенных уравнениях Q_{34} на $-Q_2$ и найденное выражение для

$$\oint \frac{dQ}{T}$$

перепишем в виде

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}.$$

Для тепловой машины совершаемая в цикле работа равна поглощаемой теплоте

$$\oint dQ = \oint dA$$

или

$$Q_1 - Q_2 = A,$$

где A — работа при циклическом переходе $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$.

В теории тепловых машин вводится коэффициент полезного действия, представляющий собой отношение работы A к теплоте, взятой от теплоотдатчика Q_1

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Тогда свойства исследуемого выражения $\oint \frac{dQ}{T}$ можно представить в виде некоторого уравнения для коэффициента полезного действия η . Если $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ для цикла Карно, то $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$, откуда вытекает, что коэффициент полезного действия η окажется функцией только температур T_1 и T_2

$$\eta(T) = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1,24)$$

И обратно, если выполняется (1,24), значит $\oint \frac{dQ}{T} = 0$. Поэтому вместо исследования свойств интересующих нас интегралов $\oint \frac{dQ}{T}$ и $\oint dQ$ можно оперировать с коэффициентами полезного действия тепловых машин.

Смысл перехода от \oint к рассмотрению η в том и состоял, что именно в этом случае удастся воспользоваться опытным материалом физики XIX в. Уравнение (1,24) для идеальных газов получено без использования каких-либо постулатов и является лишь необходимым вспомогательным построением, которое называют *леммой Карно*.

Клаузиус показал, что соотношения, найденные для идеальных газов, справедливы в самом общем случае. Другими словами, независимо от природы рабочего тела в цикле Карно коэффициент полезного действия всегда равен $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, в результате чего для любого вещества $\oint \frac{dQ}{T} = 0$. Такое доказательство

требует некоторого дополнительного предположения, которое и рассматривалось как новый закон физики.

Предварительно отметим только, что в прошлом веке ставились даже специальные опыты для повышения эффективности машин путем изменения природы рабочего тела. Клаузиус показал, что если это невозможно, то отсюда вытекает вывод о существовании энтропии как новой функции состояния системы.

Теорема Карно — Клаузиуса. *Коэффициент полезного действия обратимо работающей тепловой машины не зависит от природы рабочего тела и определяется только температурами теплоотдатчика и теплоприемника.*

Здесь достаточно рассмотреть только цикл Карно, так как переход к произвольному циклу является простой теоремой исчисления бесконечно малых: любой цикл можно заменить бесконечно большим числом бесконечно малых циклов Карно, если отрезки адиабат имеют конечную длину, а бесконечно малыми являются пути по изотермам, что и позволяет аппроксимировать произвольную замкнутую кривую на диаграмме $p-v$ системой циклов Карно.

Доказательство проводится от противного.

Допустим, что соотношение (I,24), а вместе с ним равенство (I,23) оказались не универсальными, т. е. нашлось вещество, которое в обратимом цикле Карно имеет другой коэффициент полезного действия, отличный от η для идеального газа. Рассмотрим тогда работу двух машин, в одной из которых используется идеальный газ, а в другой — вещество с произвольными свойствами. Пусть машины используют общие источники теплоты с температурами T_1 и T_2 . В одной из них можно получать работу A за счет поглощения теплоты Q_1 от теплоотдатчика при $T=T_1$ и отдачи теплоприемнику теплоты Q_2 при $T=T_2$. Это позволяет совершать работу $A=Q_1-Q_2$. Во второй машине можно за счет этой работы осуществить «холодильный цикл», т. е. провести цикл в обратном направлении и взять от тела с низкой температурой T_2 некоторое количество теплоты Q_2 , отдавая теплоту Q'_1 при более высокой температуре $T=T_1$. Величины, относящиеся ко второй машине, отмечены везде штрихом (').

Подбирая объемы v_1 и v_2 , всегда можно построить циклы с одинаковой площадью, т. е. независимо от допускаемого различия в коэффициентах полезного действия η и η' удастся выполнить условие $A=Q_1-Q_2=Q'_1-Q'_2=A'$. В результате этого оба цикла смогут замкнуться одновременно, и после одного оборота обоих циклов в окружающей среде произойдут только переносы теплоты между телами с температурами T_1 и T_2 . Если коэффициенты полезного действия машин не равны, то машину с большим коэффициентом полезного действия можно выбрать в качестве тепловой, а другую, работающую на идеальном газе, сделать холодильной. Если допущение о том, что коэффициент полезного действия первой машины больше, чем второй, является правильным, то

$$\eta = \frac{A}{Q_1} > \frac{A'}{Q'_1} = \eta'.$$

Равенство величин A и A' означает, что в этом случае

$$Q_1 < Q'_1.$$

Благодаря этому после возвращения обоих рабочих тел в исходные состояния количество теплоты

$$Q'_1 - Q_1 > 0$$

окажется перенесенным от более холодного тела с температурой T_2 к более горячему телу при $T=T_1$. По определению Q'_1 — это теплота, отдаваемая при T_1 холодильной машине, а Q_1 — теплота, взятая при той же температуре тепловой машиной.

Первый закон термодинамики здесь выполняется, так как при равенстве работ A и A' для обоих циклов

$$Q'_1 - Q_1 = Q'_2 - Q_2,$$

и избыточная теплота, отданная горячему телу, взята от более холодного тела. Но все же результат казался невероятным с точки зрения экспериментальной и технической физики. Действительно, подобный результат означает, что избыток теплоты $Q'_1 - Q_1$ при более высокой температуре можно использовать в третьей машине и в результате работы трех машин получить работу, отбирая теплоту от тела с наиболее низкой температурой. Такую машину называют *вечным двигателем II рода*.

Невозможность подобного устройства Клаузиус не считал самоочевидным и принял это утверждение в качестве нового закона физики, справедливого не только для выбранного простейшего примера, но и для любых, сколь угодно сложных макроскопических систем. Не совсем удачно Клаузиус сформулировал второй закон в виде утверждения: «невозможен некомпенсированный переход тепла от тел с низкой температурой к более нагретым телам».

Если вечный двигатель второго рода невозможен, то независимо от природы рабочего тела в обратимо работающей машине по циклу Карно всегда

$$Q'_1 - Q_1 = 0;$$

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Отсюда следует, что для цикла Карно независимо от природы рабочего тела

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

что в свою очередь дает искомый результат

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

В. Томсон формулировке Клаузиуса придал более простой вид: «нельзя построить периодически действующую машину, производящую работу только за счет охлаждения тела с наиболее низкой температурой».

Из вывода ясно, что для циклических процессов невозможно полное превращение теплоты Q_1 в работу, если в работу переходит $Q_1 - Q_2 > 0$ и $Q_2 > 0$. Для нециклических процессов такое превращение возможно. Например, если энергия сохраняется

постоянной, как при изотермическом расширении идеального газа, то при $dU=0$ всегда

$$dQ = dA,$$

т. е. вся теплота превращается в работу, не вступая в противоречие с началами термодинамики.

Т. Афанасьева-Эренфест показала, в чем состоит неудачность формулировки Клаузиуса. Для обратимых процессов невозможен не только некомпенсированный переход теплоты от холодного тела к горячему, но невозможен и обратный процесс — нельзя перенести теплоту от горячего тела к холодному, не совершив работы. Последнее осуществляется при необратимых процессах, но для них нельзя провести доказательство теоремы. Больше того, теорему Карно — Клаузиуса можно доказать, исходя из утверждения, прямо противоположного формулировке Клаузиуса, если поменять местами машины с большим и меньшим коэффициентами полезного действия η .

При доказательстве теоремы Карно — Клаузиуса используется только та часть формулировки, которая связана с запретом. Поэтому для обратимых процессов теорему можно доказать, исходя из четырех различных формулировок «запрета», три из которых нельзя рассматривать в качестве обобщения данных опыта.

Формулировка В. Томсона не встречает подобных возражений, и она согласуется с опытом физики XVIII и XIX вв. по созданию двигателей различного рода. Несмотря на важность вопроса об эффективности тепловых машин, основное значение в термодинамике имеет не сама теорема о коэффициенте полезного действия, а только то, что для произвольных тел $\oint \frac{dQ}{T} = 0$,

т. е. что величина $\frac{dQ}{T}$ играет роль дифференциала функции состояния.

Теперь можно опять вернуться к общим вопросам термодинамики, еще раз проследить путь, приводящий к теореме о существовании тепловой координаты состояния S .

Формулируется второй закон термодинамики в форме утверждения, относящегося к работе тепловых машин, например, в виде формулировки В. Томсона. Это дает возможность доказать теорему Карно — Клаузиуса о равенстве коэффициентов полезного действия для всех машин, работающих по обратимому циклу Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} = \eta' = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Теорема, сформулированная для коэффициента полезного действия, дает возможность показать, что в цикле Карно независимо от природы рабочего тела всегда выполняется условие

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

Если для любой системы в обратимом цикле

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

это означает, что существует функция состояния S , для которой $\frac{dQ}{T}$ служит полным дифференциалом. Другими словами, функция S — параметр состояния системы. Для любых обратимых процессов можно написать

$$dQ = TdS$$

и основное уравнение термодинамики обратимых процессов представить в виде (1,22)

$$dU = TdS - pdv + \sum P_k dx_k.$$

Метод Карно — Клаузиуса представляет интерес еще в одном отношении. Для идеальных газов прямой расчет по уравнению состояния дает

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где температура T отвечает уравнению состояния идеальных газов $pv = nRT$.

Из второго начала термодинамики следует, что для любых тел, а не только для идеальных газов

$$\frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где T — температура, определенная по той же шкале, идеального газового термометра.

При измерении температуры используется ряд условных шкал. От всех подобных величин абсолютная температура отличается тем, что она определена общим уравнением

$$dQ = TdS.$$

В. Томсон показал, что с точностью до некоторого масштабного множителя абсолютную температуру можно определить, не прибегая к свойствам идеальных газов.

Соотношение (1,24) можно переписать в виде

$$T_1 = \frac{Q_1}{A} \Delta T,$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$; Q_1 и A — величины, определяемые на опыте, а масштабный множитель выбирается так: задается численное значение интервала температур ΔT по той или иной эмпирической шкале. Тогда можно вычислить T_1 — абсолютную температуру нагревателя.

Если ΔT для цикла Карно, проведенного между температурами кипящей воды (при $p=1 \text{ атм}$) и тающего льда, принять за 100, то абсолютная температура нагревателя окажется равной $375,2^\circ \text{ К}$, и эта шкала абсолютных температур совпадет со шкалой газового термометра. Сказанное означает, что шкала газового термометра одновременно играет роль абсолютной шкалы температур. Правда, в настоящее время достигнуто другое соглашение, и 100° С больше не является реперной точкой при создании температурной шкалы.

§ 6. МЕТОД КАРАТЕОДОРИ

Изложенный выше метод Карно — Клаузиуса вызывает некоторое возражение.

Например, из уравнения (1,22)

$$dU = TdS - pdv + \sum P_k dx_k$$

вытекает огромное число следствий, относящихся к самым различным явлениям природы. Можно вычислить константу равновесия химической реакции или показать, что изменение поверхностного натяжения σ при заряджении поверхности связано с удельным зарядом \bar{e}

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right)_T = -\bar{e}$$

и все это будет следствием существования тепловой координаты S . Между тем существование энтропии показано только на примере системы с двумя степенями свободы — тепловой и механической — при использовании таких вспомогательных построений, как цикл Карно и свойства идеальных газов. Более того, из теории дифференциальных уравнений следует, что уравнение

$$dQ = dU + pdv$$

всегда имеет интегрирующий множитель, что позволяет сразу ввести функцию состояния S . Однако в общем случае, когда число степеней свободы больше двух, уравнение

$$dQ = dU + pdv - \sum P_k dx_k$$

может не иметь интегрирующего множителя. Поэтому метод Карно — Клаузиуса позволил скорее угадать, чем строго доказать основной для термодинамики результат.

Для строгой теории главную трудность представляет переход к системам со многими степенями свободы. Существование энтропии для таких систем рассмотрел Каратеодори. С самого начала берется система с произвольным числом степеней свободы

$$dQ = dU + pdv - \sum P_k dx_k. \quad (I, 25)$$

При этом проблема тепловой координаты ставится как задача теории дифференциальных уравнений: при каких условиях (I,25) имеет интегрирующий множитель, т. е. какое допущение нужно использовать для доказательства, что всегда

$$dQ = TdS.$$

Другими словами, предстоит найти физически приемлемый принцип, при помощи которого можно доказать существование энтропии для систем с произвольным числом степеней свободы.

Для этого (I,25) переписывается в форме уравнения Пфаффа

$$d\Pi = \sum_1^n X_i dx_i; \quad (I, 26)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v, x_i} dT + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_{T, x_i} dx_i,$$

$$\text{где } X_1 = c_v; \quad X_2 = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p; \quad X_i = \frac{\partial U}{\partial x_i},$$

причем все $x_i = X(x_1, \dots, x_n)$. Такой переход для уравнения (I,25) всегда возможен, так как энергия системы является однозначной функцией температуры и остальных координат состояния v, x_i .

Уравнение Пфаффа (I,26) может быть голономным, т. е. иметь интегрирующий множитель, так что

$$\mu d\Pi = df, \quad (I, 27)$$

где f — некоторая функция состояния в пространстве $x_1 \dots x_n$, т. е. df — полный дифференциал. Вместе с тем оно может быть неголономным, и тогда в общем случае нельзя подобрать такой функции μ , чтобы выполнялось соотношение (I,27).

В применении к (I,25) голономность означает наличие тепловой координаты S , если показать, что μ является однознач-

ной функцией температуры. Тогда (I,27) эквивалентно уравнению

$$dQ = TdS,$$

если

$$\mu = \frac{1}{T}, \quad f = S.$$

Для систем с двумя степенями свободы уравнение Пфаффа всегда имеет интегрирующий множитель, и этот случай, рассмотренный в предыдущем параграфе, существенно отличается от всех остальных. Для большего числа переменных голономность или неголономность уравнения (I,26) зависит от свойств выражения $\sum X_i dx_i$.

Уравнение

$$\sum X_i dx_i = 0, \quad (I, 28)$$

где

$$X_i = X(x_1, \dots, x_n),$$

является уравнением некоторой поверхности в x -пространстве. В теории уравнений Пфаффа показано, что интересующее нас уравнение (I,26) имеет интегрирующий множитель, если вблизи любой точки поверхности (I,28) в пространстве $(x_1 \dots x_n)$ есть множество состояний, недостижимых из выбранной точки без нарушения условия (I,28). Каратеодори доказал обратную теорему, что наличие множества недостижимых состояний является достаточным условием появления интегрирующего множителя для пфаффовой формы (I,26).

Физический смысл уравнения (I,28) состоит в том, что эта поверхность — адиабата в пространстве $x_1 \dots x_n$. Тогда существование интегрирующего множителя для количества теплоты dQ , позволяющее перейти от бесконечно малой величины dQ к дифференциалу новой функции состояния $dS = \mu dQ$, зависит от правильности следующего утверждения: «вблизи любого состояния термически однородной и адиабатически изолированной системы есть бесконечное множество других состояний, недостижимых без нарушения адиабатической изоляции системы».

Оно и является формулировкой второго начала в форме Каратеодори. Отсутствующая у Каратеодори оговорка относительно термической однородности системы введена Афанасьевой-Эренфест, которая указала, что для адиабатически изолированной, но термически неоднородной системы в одной из ее частей можно достичь любое соседнее состояние без нарушения адиабатической изоляции системы в целом.

Классический путь Карно — Клаузиуса рассматривает только частный случай системы с двумя степенями свободы, но существование энтропии здесь доказывается исходя из принципа, который с достаточным основанием можно считать обобщением опыта макроскопической физики, даже если иметь в виду не просто работу паровой машины, а и работу произвольного периодически действующего устройства, способного превращать теплоту в работу за счет электрических, магнитных и любых других эффектов. Безуспешные попытки создания подобных устройств не прекращаются до сих пор.

Метод Каратеодори ставит задачу в наиболее общей математической форме, но вполне строгое доказательство получается на основе принципа, который в общем виде трудно сопоставить с данными опыта. Поэтому оба метода являются как бы дополнительными, решая разные вопросы в термодинамике.

ГЛАВА II

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ U , H , F , G

Математический аппарат термодинамики основан на использовании свойств основного уравнения

$$dU = TdS - pdv + \varphi de + \sigma d\Omega + mgdh = \sum P_k dx_k, \quad (\text{II}, 1)$$

где φ — электрический потенциал; e — заряд; σ — поверхностное натяжение; Ω — площадь поверхности; mg — потенциал в поле силы тяжести; h — высота. Это уравнение в сжатой форме выражает основные идеи термодинамики:

1. Существование не измеряемой на опыте функции состояния — энергии, мерой изменения которой служат теплота и раз-ного рода работы.

2. Существование не измеряемой на опыте тепловой координаты состояния — энтропии — для обратимых процессов, определяемой уравнением

$$dQ = TdS.$$

3. Метод обобщенных сил, согласно которому все макроскопические формы изменения энергии — теплота и различные работы — не только переходят друг в друга в эквивалентных количествах, но и однотипно выражаются через параметры системы в виде

$$dA_k = P_k dx_k,$$

где P_k — обобщенная сила; x_k — обобщенная координата для k -й степени свободы.

4. Оно основано на определенном способе составления баланса энергии с помощью контрольной поверхности.

5. Кроме того, здесь неявно использовано условие обратимости процессов, так как только в этом случае изменение

энергии непосредственно выражается через параметры, системы.

Поэтому Гиббс называл (II,1) фундаментальным уравнением. При сопоставлении (II,1) и выражения для полного дифференциала функции U

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, e, \varrho, h} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{S, e, \varrho, h} dv + \\ + \left(\frac{\partial U}{\partial e}\right)_{S, v, \varrho, h} de + \left(\frac{\partial U}{\partial \varrho}\right)_{S, S, e, h} d\varrho + \left(\frac{\partial U}{\partial h}\right)_{S, v, e, \varrho} dh \quad (\text{II, 2})$$

получаем, что все обобщенные силы можно рассматривать как частные производные от энергии по соответствующим координатам при постоянстве остальных

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, \dots}; \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{S, \dots}; \quad \varphi = \left(\frac{\partial U}{\partial e}\right)_{S, v, \dots}; \\ \sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial \varrho}\right)_{S, v, \dots}; \quad mg = \left(\frac{\partial U}{\partial h}\right)_{S, v, \dots} \quad (\text{II, 3})$$

Тем самым хорошо известные соотношения между различного рода частными производными от функции состояния в термостатике возводятся в ранг физических законов, далеко не всегда простых или очевидных с точки зрения экспериментальной физики.

Все же при решении конкретных задач уравнения (II,1) — (II,3) часто оказываются неудобными, так как в качестве независимой переменной приходится рассматривать не измеряемую на опыте величину — энтропию. Это затрудняет сопоставление с данными опыта. Неудобным оказалось и определение сил, когда они выражены через производные от энергии по соответствующим координатам при постоянстве энтропии.

От этих неудобств можно избавиться, если воспользоваться преобразованиями Лагранжа. Поскольку $P_k x_k$ — функция состояния, любая вспомогательная функция вида

$$\Phi = U - \sum P_k x_k$$

также является функцией состояния. Определение таких функций не требует дополнительного обоснования. Они вводятся как тождества, и с одной из них — энтальпией H — мы уже встречались. Основным критерием использования той или иной вспомогательной функции являются соображения удобства и простоты при выводе нужных соотношений. Наибольшее значение, кроме энергии U , приобрели следующие три функции:

$$H \equiv U + pv \quad (\text{энтальпия или теплосодержание}); \quad (\text{II, 4})$$

$$F \equiv U - TS \quad (\text{свободная энергия}), \quad (\text{II, 5})$$

$$G \equiv U - TS + pv \quad (\text{свободная энтальпия, свободная энергия Гиббса или изобарно-изотермический или просто изобарный потенциал}). \quad (\text{II, 6})$$

Эти названия условны, имеют историческое значение и далеко не всегда связаны с физическим смыслом функций H , F , G . С помощью функций H , F , G удается использовать более удобные переменные для сопоставления с опытом и во многих случаях необходимые выкладки приводят к конечному результату более коротким путем. Другие свойства H , F , G станут ясными при рассмотрении характеристических функций. Следует подчеркнуть, что функции (II,4)—(II,6) далеко не единственные из применяемых в термодинамике. При необходимости легко получить другие выражения такого же вида или взять отдельно нужный набор величин $\sum P_k dx_k$.

Из уравнений (II,1) и (II,4)—(II,6) следует:

$$dH = TdS + vdp + \sum P_k dx_k; \quad (\text{II, 7})$$

$$dF = -SdT - pdv + \sum P_k dx_k; \quad (\text{II, 8})$$

$$dG = -SdT + vdp + \sum P_k dx_k, \quad (\text{II, 9})$$

а из сопоставления выражений для полных дифференциалов

$H(S, p, x_k) \dots$; $F(T, v, x_k) \dots$ или $G(T, p, x_k) \dots$ с (II,7) — (II,9)

вытекает, что

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, x_k \dots}; \quad v = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, x_k \dots}; \quad P_k = \left(\frac{\partial H}{\partial x_k} \right)_{S, p, \dots}; \quad (\text{II, 10})$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v, x_k \dots}; \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{T, x_k \dots}; \quad P_k = \left(\frac{\partial F}{\partial x_k} \right)_{T, v, \dots}; \quad (\text{II, 11})$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, x_k \dots}; \quad v = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, x_k \dots}; \quad P_k = \left(\frac{\partial G}{\partial x_k} \right)_{T, p, \dots}. \quad (\text{II, 12})$$

Здесь обобщенные силы P_k определены через изотермические производные от функций F и G по соответствующим координатам. Сказанное совсем не означает, что благодаря введению F или G можно избавиться от необходимости рассматривать энтропию. Единственное, что при этом достигается,— это возможность для изотермических процессов в явном виде не рассматривать энтропию в числе контролируемых на опыте величин, хотя неявно S входит в расчеты при определении F или G .

Среди вспомогательных функций (H , F , G) наибольшее значение приобрели две последние.

Причина этого станет ясной, если рассмотреть изменение энергии для изотермического процесса. Интегрирование уравнения (II,1) дает в общем виде

$$\Delta U = T\Delta S - A_{\text{мех}} + \sum A_k,$$

где $T\Delta S$ — теплота, сопутствующая изотермическому изменению состояния и «бесполезная» с точки зрения изотермического совершения работы.

Поэтому в свое время величину TS называли «связанной энергией», и тогда $U - TS$ окажется как бы «свободной энергией»

$$\Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS)_T = \Delta F_T = \sum A_k - A_{\text{мех}},$$

поскольку для изотермических процессов изменение величины F дает сумму работ механического и немеханического типа. Условность подобной терминологии связана с тем, что она выражает лишь некоторые особенности изотермических процессов, но никакой свободной или связанной энергии в теле нет, а есть лишь внутренняя энергия системы, которую можно изменить многими путями.

Для неизотермических процессов ΔF не равно сумме работ разного рода. Поэтому названия для функций F и G отражают только историю вопроса, но не передают точный физический смысл величин H , F или G . Однако в приложениях термодинамики изотермические процессы рассматриваются неизмеримо чаще адиабатических, поэтому термин «свободная энергия» до сих пор широко распространен, хотя сейчас временно рекомендованы другие названия F и G .

При постоянной температуре

$$dF_T = -pdv + \sum P_k dx_k. \quad (\text{II, 13})$$

При постоянных температуре и объеме

$$dF_{T, v} = \sum P_k dx_k \quad (\text{II, 14})$$

изменение свободной энергии дает работу немеханических координат состояния или оно равно нулю при их отсутствии.

В настоящее время предпочитают использовать свободную энтальпию G , так как она дает работу немеханического типа при постоянном давлении, что удобнее при сопоставлении с опытными данными. Аналогично предыдущему из определения G легко получить соотношения

$$dG_T = vdp + \sum P_k dx_k; \quad (\text{II, 15})$$

$$dG_{T, p} = \sum P_k dx_k.$$

Обобщенные силы P_k через F и G определяются в виде производных

$$P_k = \left(\frac{\partial F}{\partial x_k} \right)_{T, v, \dots}; \quad P_k = \left(\frac{\partial G}{\partial x_k} \right)_{T, p, \dots}, \quad (\text{II}, 16)$$

где использование свободной энтальпии G имеет те же преимущества.

Итак, особое значение функций F и G в термодинамике определяется важностью физического смысла dF при постоянных T и v или dG при постоянных T и p и удобством определения обобщенных сил как изотермических производных (II,16).

Из (II,15) видно, что функция G представляет интерес для тех случаев, когда система обладает немеханическими степенями свободы. При этом энтропия системы S вычисляется как производная по температуре от F или G

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v, x_k, \dots}; \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, x_k, \dots}. \quad (\text{II}, 17)$$

§ 2. СООТНОШЕНИЯ МАКСВЕЛЛА

В качестве яркого примера термодинамических соотношений, очень простых с математической точки зрения, но имеющих далеко не тривиальное физическое содержание, можно привести соотношения Максвелла.

Если Φ — некоторая функция состояния, например одна из функций U, H, F, G , то в области непрерывного изменения Φ для вторых производных выполняются соотношения

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y_i \partial y_k} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y_k \partial y_i}.$$

Однако первые производные $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial y_i} \right)$ и $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial y_k} \right)$ — это различные параметры системы. Обозначим их x_i и x_k . Тогда в общем виде получаются уравнения, известные как соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial y_i} \right)_{y_k} = \left(\frac{\partial x_i}{\partial y_k} \right)_{y_i}.$$

Здесь стоящие накрест величины всегда относятся к одной (i -й или k -й) степени свободы. Поэтому с точностью до знака соотношения Максвелла легко запомнить и написать без вывода.

Рассмотрим два примера. Для системы только с механической и термической степенями свободы

$$dU = TdS - pdv.$$

В этом случае соотношение Максвелла имеет вид

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_S = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial S} \right).$$

Это соотношение верное, но мало продуктивное, так как чаще всего, обе производные неудобны для сопоставления с опытными данными. Однако из уравнения

$$dF = -SdT - pdv$$

получается весьма важное соотношение

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T,$$

которое имеет многочисленные и довольно неожиданные применения. Например, для равновесной двухфазной системы давление является функцией одной переменной — температуры. Поэтому вместо $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)$ следует писать $\left(\frac{dp}{dT} \right)$. Интегрируя по S и v (при постоянной температуре), получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta v_{\text{ф.п.}}} = \frac{T \Delta S_{\text{ф.п.}}}{T \Delta v_{\text{ф.п.}}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta v_{\text{ф.п.}}}, \quad (\text{II, 18})$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ — теплота фазового перехода; $\Delta v_{\text{ф.п.}}$ — изменение объема для перехода такого количества вещества, к которому отнесено ΔH .

Уравнение (II,18) называют уравнением Клаузиуса — Клапейрона. Оно играет большую роль в теории фазовых переходов, но при математическом построении теории (II,18) получается в виде одного из соотношений Максвелла.

Аналогично можно рассмотреть влияние заряжения поверхности на ее поверхностное натяжение на примере электрометра Липмана, в котором о наличии заряда судят по изменению положения ртути в капилляре, происходящее за счет изменения σ при заряжении поверхности.

Задача состоит в том, чтобы выразить производную $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right)_\Omega$ через другие измеряемые на опыте свойства системы. Искомую производную можно определить из соотношений Максвелла для функции G . Однако этот путь связан с рассмотрением свойств мало подходящих для сравнения с опытом величин $-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial e} \right)$ и $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \Omega} \right)$. Искомый результат получается быстрее, если воспользоваться другой вспомогательной функцией G^* . Пусть по определению

$$G^* = G - \varphi e \equiv H - TS - \varphi e,$$

откуда

$$d(G - \varphi e) = -SdT + Vdp + \sigma d\Omega - ed\varphi.$$

Искомое выражение получается в виде соотношения Максвелла для новой функции $G - \varphi e$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\Omega, T, p} = -\left(\frac{\partial e}{\partial \Omega}\right)_{\varphi, T, p}.$$

Проинтегрировав это соотношение по e и Ω при данном φ и обозначив через \bar{e} заряд единицы поверхности при данном значении потенциала φ , — получим

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\Omega} = -\frac{\Delta e}{\Omega} = -\bar{e}(\varphi), \quad (\text{II, 19})$$

если поверхностное натяжение σ не зависит от величины поверхности Ω .

Уравнения (II,18) и (II,19) — типичные термодинамические соотношения. Они выражают обязательные условия связи между изменениями различных параметров системы, хотя значения рассматриваемых параметров могут быть любыми — это зависит от природы выбранной системы. Вместе с тем соотношения Максвелла играют роль законов физики, и некоторые из них были открыты исходя из опытных данных, хотя при последовательном теоретическом рассмотрении для этого достаточно использовать только основное уравнение (II,1). К числу соотношений Максвелла относится и знаменитое адсорбционное уравнение Гиббса

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_T = -\Gamma_i,$$

где $\Gamma_i = \left(\frac{\partial n_i}{\partial \Omega}\right)$ — адсорбция i -го компонента на поверхности раздела фаз.

§ 3. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Чтобы от дифференциальных уравнений термодинамики перейти к наблюдаемым на опыте соотношениям между параметрами системы, уравнения необходимо интегрировать. Для этого нужно знать уравнение состояния изучаемой системы. Такие уравнения выражают в явной форме взаимную зависимость потенциалов и координат

$$P_k = P(x_1, \dots, x_n) \quad (k = 1, \dots, n).$$

На практике неудобно использовать энтропию S в качестве независимой переменной. Например, для газов вместо двух уравнений состояния

$$p = p(v, S),$$

$$T = T(S, v),$$

исключив S , ищут уравнение состояния в виде

$$p = p(T, v).$$

Некоторые из таких уравнений рассмотрены в гл. IV.

Однако более детальные сведения о системе дает любая из следующих функций:

$$U = (v, S, x_k \dots); \quad H = (p, S, x_k \dots); \quad F = (T, v, x_k \dots);$$

$$G(T, p, x_k \dots), \quad (\text{II}, 20)$$

если она определена явным образом через указанные в скобках параметры системы.

Раньше использовали преимущественно уравнения состояния, но сейчас все более широкое применение находит метод характеристических функций.

Функция в термодинамике называется характеристической, если ее значения и значения ее различных производных достаточны для полного описания системы. Если любая из функций (II,20) определена в явной форме через соответствующий ей набор параметров системы, то сопряженные параметры равны первым производным от этих функций, а остальные термодинамические свойства системы можно вычислить, используя производные разных порядков.

Например, если в явной форме задана свободная энергия в виде функции $F(v, T, x_i)$, то этого достаточно для полного описания системы. При данных v , T и x_i можно вычислить давление

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{T, x_k},$$

энтропию

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v, x_k}$$

и обобщенные силы

$$P_k = \left(\frac{\partial F}{\partial x_k} \right)_{T, v}.$$

Теплоемкость при постоянном объеме равна

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{v, x_k \dots} = - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right),$$

а величину c_p можно найти, если известна разность теплоемкостей (см. гл. IV)

$$c_p - c_v = T \frac{\alpha^2 v}{\beta},$$

где коэффициенты α и β определяются как соответствующие вторые производные от свободной энергии. Аналогично находятся и остальные параметры системы.

Здесь необходимо подчеркнуть два обстоятельства. Во-первых, функции U , H , F и G не всегда являются характеристическими, а только когда они заданы в виде явных функций от вполне определенных, как бы «естественных» переменных, указанных при записи набора (II,20). Так, характеристической функцией является $U(S, v)$, но не $U(T, v)$, так как, например, в последнем случае трудно вычислить давление. Во-вторых, если характеристической функцией является $U(S, v)$, то теми же свойствами будут обладать и $S(U, v)$ или $v(U, S)$.

Этот чисто математический результат не следует принимать слишком буквально в физической теории. Никто не станет использовать объем как характеристическую функцию от энергии и энтропии, а постарается поступить наоборот: неизмеряемую на опыте величину — энтропию — следует выразить через объем как независимую переменную. Однако функции $U(v, S)$ и $S(U, v)$ в этом отношении равноценны, и выбор здесь производится в соответствии с физическим смыслом обсуждаемой проблемы.

Поэтому среди многих возможных характеристических функций наибольшее значение в термодинамике приобрели пять — U , H , F , G и S , а чаще других практически используется $G(T, p, x_k \dots)$, так как переменные T , p и x_k наиболее удобны как наблюдаемые на опыте параметры. В том случае, когда более приемлемыми независимыми переменными оказываются T , p и обобщенные силы P_k , то оперируют со вспомогательными функциями типа

$$G^* = G - \sum P_k x_k.$$

§ 4. УРАВНЕНИЕ ГИББСА — ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Использование F и G , конечно, не позволяет вообще избавиться от рассмотрения энтропии, даже если обратиться только к изотермическим процессам. Речь может идти в данном случае о том, чтобы в явном виде не рассматривать зависимости изучаемых величин от S как от независимой переменной.

Используя (II,17), можно написать

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v, \dots}; \Delta F_{T, v} = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F_T}{\partial T} \right)_v; \quad (\text{II, 21})$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p; \Delta G_{T, p} = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{II, 22})$$

Уравнения (II,21) и (II,22) называют уравнениями Гиббса — Гельмгольца. Их основное значение определяется тем, что для изотермических процессов $\Delta F_{T, v}$ и $\Delta G_{T, p}$ дают работу немеханического типа, которую удается выразить через ΔU и ΔH , не вводя в явном виде энтропию. Согласно (II,14) и (II,15)

$$\sum A_k = \Delta F_{T, v} = \Delta G_{T, p},$$

что дает, когда в $\sum A_k$ рассматривается только один вид работы A_k ,

$$A_k = \Delta U + T \left(\frac{\partial A_k}{\partial T} \right)_v; \quad (\text{II, 23})$$

$$A_k = \Delta H + T \left(\frac{\partial A_k}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{II, 24})$$

Определение работы через изменение энергии или энтальпии и температурный коэффициент работы имел особенно большое значение, когда не было точных представлений о том, что такое «абсолютная» энтропия S , необходимая для определения F или G .

Уравнения (II,23) или (II,24) широко используют в химической термодинамике.

Для электрохимических процессов

$$\Delta G = -nFE,$$

где E — э. д. с. ячейки. По принятому в электрохимии правилу знаков $E > 0$ для процессов, протекающих при $\Delta G < 0$; nF — заряд, переносимый при превращении 1 моль в электрохимической ячейке.

Уравнение (II,24) приобретает вид

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT} = -\frac{Q_p}{nF} + T \frac{dE}{dT}.$$

Здесь ΔH можно заменить на Q_p (см. стр. 14) в том случае, когда изучаемый процесс проводится в отсутствии работ A_k , т. е. не в электрохимической ячейке, а как необратимая химическая

реакция. Для обратимого электрохимического процесса теплота равна не Q_p , а величине

$$T\Delta S = nFT \frac{dE}{dT}$$

Изложенный способ вывода термодинамических уравнений основан на использовании свойств термодинамических функций U , H , F , G и S . Он оказался наиболее плодотворным для тех случаев, когда помимо теплоты и механической работы нужно принимать во внимание работы других типов обобщенных сил. С наибольшей полнотой этот метод разработан Гиббсом, хотя в виде отдельных примеров до этого он использовался Масье, Дюгемом и многими другими.

Одни и те же конечные соотношения в термодинамике можно получить другими способами. С той же целью можно использовать свойства других функций состояния. Можно сконструировать некоторый круговой процесс и желаемый результат получить, приравнявая нулю изменение выбранной функции состояния. Последний метод широко использовался в прошлом и начале нынешнего столетия.

В настоящий момент отпала необходимость отыскивать «лучший» метод изложения термодинамики. В общем случае им, вероятно, является метод Гиббса. Он сочетает простоту математического аппарата с ясностью физического смысла уравнений и является сейчас общепринятым.

§ 5. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ПОЛНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Течение химической реакции или любое изменение химического состава системы с термодинамической точки зрения является результатом перераспределения масс отдельных компонентов в системе. В общем случае оно сопровождается изменением энергии. Поэтому для приращения внутренней энергии в данном случае следует написать

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{S, n_i} dv + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, v, n_k} dn_i,$$

где n_i — масса i -го компонента, а символ $()_{n_k}$ означает постоянство всех n_k , кроме n_i . Все производные от внутренней энергии по координатам (при постоянстве остальных координат) играют роль обобщенных сил. Поэтому производную $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, v, n_k}$ называют химическим потенциалом (обобщенной силой) i -го компонента

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, v, n_k} \quad (\text{II}, 25)$$

Эта величина при перераспределении масс играет такую же роль, как давление при изменении объема или температура для процессов теплообмена. Вместо (II,1) можно теперь написать

$$dU = TdS - pdv + \varphi de + \sigma d\Omega + \sum \mu_i dn_i. \quad (\text{II, 26})$$

Однако определение (II,25) неудобно с практической точки зрения. Постоянство энтропии системы при изменении массы i -го компонента возможно только при специально подобранном режиме изменения температуры, поэтому (II,25) является формально правильным, но практически непригодным. Поэтому химический потенциал μ_i всегда определяют в виде производных от других функций.

Используя уравнение (II,26) вместо (II,7)—(II,9), можно написать:

$$dH = TdS + vdp + \sum \mu_i dn_i;$$

$$dF = -SdT + \sum \mu_i dn_i - pdv;$$

$$dG = -SdT + vdp + \sum \mu_i dn_i.$$

Откуда следует, что химический потенциал следующим образом выражается через производные от H , F или G :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_k} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_k} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_k}$$

Наибольшее значение имеет определение μ_i в виде

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_k},$$

так как постоянство температуры, давления и состава системы является наиболее удобным. При постоянстве T и p интегрирование уравнения

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

по общей массе системы при постоянстве ее состава дает

$$G = \sum \mu_i n_i.$$

Для однокомпонентной системы химический потенциал представляет собой удельное значение G

$$\mu = \frac{G}{n},$$

чем и определяется физический смысл указанных величин. Отметим только, что интегрирование нельзя провести ни для

$$dU = \sum \mu_i dn_i \quad (S, v = \text{const}),$$

ни для

$$dH = \sum \mu_i dn_i \quad (S, p = \text{const}),$$

поскольку невозможно поддерживать постоянство энтропии при произвольном увеличении массы системы заданного состава.

Сопоставление уравнений вида

$$d\Phi = \sum P_i dx_i$$

с первым дифференциалом той же функции Φ

$$d\Phi = \sum \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right) dx_i$$

позволяет приравнять P_i величинам $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right)$ только при независимости всех переменных x_i . При перераспределении масс это выполняется не всегда. Например, для перемещения ионов в электрическом поле перемещение массы связано с переносом заряда. Концентрации компонентов при химическом превращении также изменяются не независимо, а связаны стехиометрическим уравнением реакции. В подобных случаях взаимно зависимые координаты выражают через одну из них, а соответствующие производные от Φ по независимым координатам называют полными потенциалами.

Например, при переносе i -го компонента в виде z_i зарядных ионов заряд e_i и число молей n_i связаны соотношением

$$de_i = z_i F dn_i,$$

где F — число Фарадея. Поэтому в

$$dG = -SdT + vdp + \sum \varphi de_i + \sum \mu_i dn_i$$

объединяют взаимно связанные координаты и переписывают уравнение в виде

$$dG = -SdT + vdp + \sum (\mu_i + z_i F\varphi) dn_i.$$

При переносе заряженных частиц в поле с разностью потенциалов φ полный потенциал i -го компонента $\tilde{\mu}_i$ равен

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_k} = \mu_i + z_i F\varphi. \quad (\text{II}, 27)$$

Полные потенциалы при протекании химических реакций рассматриваются в § 1 гл. VII, а особенности определения химического потенциала для высокодисперсных систем разобраны в § 2 гл. VIII.

Химический потенциал относится к числу вычисляемых, но не измеряемых на опыте параметров. Зависимость химического потенциала от температуры, давления, концентраций и природы компонентов изучаемой системы в различных случаях является различной и описывается в соответствующих разделах, посвященных газам, жидкостям и твердым телам. Во всех практически важных расчетах вычисление μ связано с определением функции G для изучаемой системы.

§ 6. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ И ПРОБЛЕМА УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Термодинамические функции U , H , F , G и S относятся к величинам, которые можно вычислить по опытным данным, но нельзя измерять непосредственно. В качестве примеров расчета достаточно рассмотреть U или H и S , поскольку F и G при этом определяются однозначно. Если рассматривается функция $U(T, v)$, то ее можно найти, интегрируя выражение для dU

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv,$$

где (см. стр. 92)

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

Величины c_v и $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ зависят от природы системы и определяются на опыте с помощью калориметрических измерений. Они играют роль некоторых эмпирических коэффициентов в термодинамических уравнениях. Теплоемкость c_v определяется на опыте только из калориметрических данных

$$c_v = \frac{dQ_v}{dT},$$

тогда как величину $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ можно вычислить, используя уравнение

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

если известно уравнение $f(p, v, T)$, связывающее значения p , v и T для изучаемой системы. Такие уравнения называются

уравнениями состояния. Они являются различными для разных систем. Их находят непосредственно из опытных данных или рассчитывают статистически для различных молекулярных моделей (см. гл. IV). Теплоемкости и их зависимости от температуры, а также уравнение состояния системы позволяют в термодинамике учитывать индивидуальные особенности изучаемых систем. Зная c_v и уравнение состояния, можно вычислить любые термодинамические свойства системы. В области существования отдельных фаз $c_v(T)$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ являются непрерывными функциями, что позволяет вычислять изменение энергии

$$\Delta U = \int c_v dT + \int \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv.$$

При фазовых переходах энергия изменяется при постоянной температуре. Если через $\Delta U_{\text{ф.п}}$ обозначить изменение энергии при фазовом переходе, то для энергии системы можно записать

$$U(v, T) = U_0 + \sum \Delta U_{\text{ф.п}} + \sum \int c_v dT + \sum \int \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv. \quad (\text{II, 28})$$

Для конденсированных систем из-за малого изменения объема последней группой слагаемых в правой части (II,28) можно пренебречь. Поэтому для вычисления энергии конденсированных тел достаточно знать теплоемкости и теплоты фазовых переходов, а для газов необходимо еще уравнение состояния.

Энтальпия H определяется аналогично. Из

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (\text{II, 29})$$

вытекает при $p = \text{const}$

$$H = U_0 + \sum \Delta H_{\text{ф.п}} + \sum \int c_p dT,$$

так как для энергии и энтальпии аддитивные постоянные для $T=0$ одинаковы.

Энтропию S можно найти, интегрируя выражение для dS

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp,$$

поскольку из соотношений Максвелла следует, что $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$. Последнюю величину можно найти из уравнения состояния. В области непрерывного изменения $c_p(T)$ и $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$,

т. е. для гомогенных систем,

$$\Delta S = \int \frac{c_p}{T} dT - \int \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp.$$

При фазовых переходах теплота $Q_p = \Delta H_{\text{ф.п}}$ поглощается при постоянной температуре. Этому отвечает изменение энтропии

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T}.$$

В связи с этим энтропия вещества при данной температуре T и давлении p может быть вычислена по формуле

$$S(p, T) = S(p, 0) + \sum \int \frac{c_{p,j}}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{\text{ф.п}i}}{T_i}, \quad (\text{II}, 30)$$

где $S(p, 0)$ — энтропия системы при $T=0$; величины $c_{p,j}$ в общем случае зависят от температуры; интегрирование проводится по отдельным температурным интервалам, где нет фазовых переходов первого рода; последний член в правой части уравнения (II,30) определяет изменения энтропии при постоянных температурах T_i за счет фазовых переходов.

Вопрос об абсолютной величине S_0 , т. е. о значении $S_i(p, 0)$, имеет существенное значение в химической термодинамике, так как для расчета химических равновесий приходится оперировать с абсолютными значениями энтропии. Ни опыт, ни второе начало не дают никаких сведений о величине S_0 . На опыте найдено, что при достаточно низких температурах все температурные коэффициенты от измеряемых величин уменьшаются и асимптотически стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$. При этом для правильно построенных кристаллических тел

$$c_p \sim T^3, \text{ т. е. } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{T=0} = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_{T=0} = 0.$$

Сам по себе вопрос об абсолютных значениях того или иного параметра системы не является общей проблемой термодинамики, а относится скорее к кругу вопросов об уравнении состояния тел или определяется на опыте. С энтропией дело обстоит сложнее только потому, что эта величина не определяется на опыте и введена на основе второго начала термодинамики с помощью уравнения

$$dQ = TdS,$$

с которым совместимо любое значение постоянной интегрирования.

Поскольку проблема теплоты — внутренняя проблема термодинамики, то вопрос о S_0 входит в число основных вопросов термодинамики.

Обобщая данные опыта зависимости от температуры различных свойств системы, Нернст впервые высказал идею о том, что для любых процессов, происходящих при абсолютном нуле,

$$\Delta S = 0.$$

В рамках термодинамики это выступает как новый постулат, с которым впоследствии были связаны вопросы о недостижимости температуры абсолютного нуля.

Однако положение дел сильно упростилось после разработки статистических методов расчета термодинамических величин. Из общего аппарата статистики без специальных допущений можно показать, что для правильно построенных кристаллических тел при $T=0$ мольная энтропия

$$S_0 = R \ln g_0,$$

где g_0 — вырожденность основного состояния системы. Во многих случаях $g_0=1$ и тогда $S_0=0$. В тех случаях, когда $g_0 \neq 0$ это также не вызывает затруднений, так как расчеты статистическими методами величины S_0 не вызывают сомнений, и становится ясным, почему $S_0 \neq 0$.

В связи с этим расчет по уравнению (II,30) обычно используется при подсчете абсолютных значений энтропии конденсированных систем, исходя из предположения, что $S_0=0$.

Для газов всегда необходимо принимать во внимание изменение обеих переменных T и v (или p).

В общем случае

$$S(T, p) = S_0 + \sum \int \frac{c_p}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{\text{ф. п.}}}{T_{\text{ф. п.}}} - \sum \int \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp,$$

т. е. вычисление энтропии, как и энергии, связано с необходимостью знать зависимость теплоемкости от температуры, теплоты и температуры фазовых переходов и уравнение состояния системы.

ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. ТЕРМОДИНАМИКА, МЕХАНИКА И СТАТИСТИКА

Свойства макроскопической системы можно вычислить не только методами термодинамики, но и исходя из рассмотрения свойств молекул и законов их движения в системе. Для этого используются методы механики и методы статистической механики. Наиболее простой кажется общая постановка задачи в механике. Если известны свойства атомов и молекул и определены законы движения и энергия взаимодействия частиц, то в принципе можно найти и свойства любой совокупности молекул.

Вместе с тем здесь появляется одно очень важное обстоятельство. Решив задачу механики, мы еще не решим термодинамической проблемы. Найденное решение позволяет в принципе определить импульсы и координаты всех частиц системы во все моменты времени на основании данных о начальных координатах и импульсах частиц. Однако, имея подобный набор величин, мы в действительности окажемся в большом затруднении при сопоставлении теории с опытными данными. Это объясняется качественным отличием параметров, входящих в молекулярную и в макроскопическую теорию. Например, температура и энтропия вообще не появляются при последовательном динамическом описании системы. Более того, для макроскопических систем, построенных из огромного числа частиц, нас совсем не интересуют основные результаты молекулярной механики — сведения об импульсах и координатах частиц, а нужны только сведения о постоянных значениях некоторых усредненных параметров системы или их средние отклонения (флуктуации). Это связано с тем, что в макроскопическом эксперименте все системы ведут себя в среднем одинаково, хотя движения отдельных молекул в них различны. Поэтому для строгого сопоставления динамической теории с опытом результат расчета потребовалось бы усреднить по времени и по всем начальным

конфигурациям системы. В классической механике это представляет собой неразрешимую задачу.

Вместе с тем решение уравнений движения частиц для макроскопических систем, долгое время казавшееся чисто символическим, в настоящее время стало привлекать большое внимание. Развитие машинной математики сейчас позволяет численно интегрировать уравнения механики для такого числа частиц, что их можно рассматривать как малую часть макроскопической системы, которая конструируется путем периодического повторения специально построенного «блока» молекул. Определяемые для этой модели средние значения, конечно, не являются точными аналогами измеряемых на опыте величин, однако наблюдаемая сходимость результатов в некоторых простых случаях оказалась достаточной для того, чтобы метод численного решения уравнений механики стал полезным приемом при изучении свойств макроскопических систем, исходя из представлений об их молекулярной структуре.

Лучший из существующих сейчас методов расчета термодинамических свойств с помощью молекулярной теории дает статистическая термодинамика. Для описания движения молекул в физике нет другого пути, кроме использования законов механики. Поэтому исходная задача в статистической термодинамике всегда ставится как задача механики. Однако решение проблемы оказалось не связанным с фактическим рассмотрением подобных задач. Статистическая механика возникла как новая наука, когда оказалось возможным показать, что для молекулярного обоснования термодинамики и нахождения макроскопических переменных как средних значений от некоторых свойств молекул вообще не нужно решать задачу механики.

§ 2. ФАЗОВОЕ ПРОСТРАНСТВО. ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СРЕДНИЕ ВЕЛИЧИНЫ

В статистической термодинамике рассматриваются множества микросостояний (т. е. состояний системы, отличающихся величинами импульсов и координат отдельных молекул), которыми отвечают искомые значения интересующих нас термодинамических параметров систем. Для операций с подобными множествами удобным вспомогательным приемом оказалось введение фазового или Γ -пространства. Определение модели системы — это задача молекулярной механики. Если в системе содержится N молекул, каждая из которых состоит из m атомов, то расположение молекул в пространстве определяется $3Nm$ координатами ядер. Движение молекул описывается $3Nm$ компонентами скоростей или импульсов. Совокупность динамических переменных в каждый момент времени точно описывает состояние системы и называется *фазой*, а соответствующее этим величинам $6Nm$ — мерное пространство, осями которого

служат $3Nt$ обобщенных координат и $3Nt$ импульсов называют *фазовым пространством* или *Γ -пространством*. В этом пространстве состояние системы в любой момент времени задается положением одной точки, а изменение во времени импульсов и координат всех молекул передается некоторой линией, которая называется *фазовой траекторией*. Хотя введение фазового пространства — это всего лишь вспомогательный математический прием при изучении функции от большого числа переменных, однако переход к фазовому пространству оказался необычайно плодотворным, так как он сильно упрощает сопоставление множеств микросостояний, отвечающих различным значениям термодинамических переменных. Тот факт, что $6Nt$ — чрезвычайно большое число, вообще не играет особой роли, так как общая картина часто становится ясной при рассмотрении одного или двух графиков на плоскости (для отдельных составляющих координат или импульсов), а аналитические расчеты свойств $6Nt$ -мерных функций, основанные на определении объемов и им аналогичных величин в Γ -пространстве, проводятся по хорошо разработанным правилам, не зависящим от численного значения $6Nt$.

Пусть $P(p, q)$ — некоторая функция от $3Nt$ обобщенных координат $q_1 \dots q_{3Nt}$ и $3Nt$ обобщенных импульсов $p_1 \dots p_{3Nt}$. Решение динамической задачи позволяет определить среднее значение величины P за период времени от 0 (избранное начальное состояние системы) до некоторого значения t .

Однако для термодинамики наибольший интерес представляет не какая-то избранная задача механики. Проблема состоит в том, чтобы найти, как в среднем будет вести себя система, построенная из N молекул, независимо от частных значений координат и импульсов молекул в отдельных системах. Опыт экспериментальной физики говорит о том, что все макроскопические системы ведут себя в среднем одинаково, если они рассматриваются за достаточно большой промежуток времени. Для рассмотрения подобных задач наиболее удобным оказался метод *ансамблей Гиббса*. Представим себе достаточно большой (в пределе — бесконечно большой) набор систем, которые отличаются только координатами и импульсами составляющих их молекул, но являются одинаковыми макроскопическими объектами, находящимися в термическом равновесии друг с другом. Таковую совокупность систем называют ансамблем Гиббса. Системы в ансамбле могут обмениваться энергией, но общая энергия ансамбля постоянна. В отношении некоторой избранной системы ансамбль Гиббса — это модель системы в термостате.

В некоторый выбранный момент времени состояние каждой системы в ансамбле изображается точкой в Γ -пространстве, а весь ансамбль описывается набором M точек, где M — число

систем в ансамбле. При этом каждая из систем в общем случае характеризуется своим значением макроскопической величины $P(p, q)$. Их можно рассортировать на группы так, чтобы M_k систем из общего числа M характеризовалось значением $P(p, q) = P_k$. Тогда средним по ансамблю значением P будет величина

$$\langle P(p, q) \rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\sum P_k M_k}{\sum M_k} = \sum P_k \omega_k. \quad (\text{III}, 1)$$

Здесь

$$\omega_k = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_k}{\sum M_k}$$

есть вероятность того, что наугад выбранная система из ансамбля имеет значение P , равное P_k .

Для непрерывных функций от импульсов и координат

$$\langle P(p, q) \rangle = \int P(p, q) d\omega(p, q),$$

где интегрирование проводится по всему Γ -пространству системы, а $d\omega(p, q)$ — вероятность того, что избранная система ансамбля окажется в бесконечно малом объеме фазового пространства вблизи точки с координатами $(p_1 \dots p_{3Nm}, q_1 \dots q_{3Nm})$. Величину $d\omega$ удобно выразить через плотность вероятности $\rho(p, q)$ в виде

$$\begin{aligned} d\omega(p, q) &= B \rho(p, q) dq_1 \dots dq_{3Nm} \times \\ &\times dp_1 \dots dp_{3Nm} = B \rho d\Gamma, \end{aligned} \quad (\text{III}, 2)$$

где $d\Gamma = dq_1 \dots dp_{3Nm}$.

Поскольку вероятность ω и плотность вероятности ρ — величины безразмерные, а элемент объема фазового пространства имеет размерность действия в степени $3Nm$ (произведение обобщенной координаты на обобщенный импульс всегда имеет размерность действия), то величина B является размерной. К числу многих существенных упрощений, которые внесла квантовая теория, относится и то, что в общем случае эта постоянная оказалась равной h^{-Nf}

$$B = \frac{1}{h^{3Nm}} = \frac{1}{h^{Nf}},$$

где h — постоянная Планка; $f = 3m$ — число степеней свободы одной частицы. Тогда для среднего по ансамблю можно написать основное соотношение

$$\langle P(p, q) \rangle = \frac{1}{h^{3Nm}} \int P(p, q) \rho(p, q) d\Gamma, \quad (\text{III}, 3)$$

которое и используется для статистического определения термодинамических величин.

Реальный смысл введения ансамбля Гиббса и функции $\rho(p, q)$ состоит в том, что плотность вероятности $\rho(p, q)$ удается определить в общем виде, не обращаясь к решению динамической задачи. Это оправдывает все проделанные вспомогательные операции, которые не содержали каких-либо новых идей и были связаны только с написанием соотношения (III,4).

Характерной особенностью функции $\rho(p, q)$ для равновесных систем оказалась их нечувствительность к значениям импульсов и координат отдельных молекул. Доказательство подобного утверждения является теоремой Лиувилля.

Пусть ансамбль из M систем распределен в фазовом пространстве с плотностью $\rho(p, q)$, которая может изменяться во времени за счет перемещения в фазовом пространстве каждой из точек, изображающих состояния каждой системы. Математическая сторона проблемы — это рассмотрение движения в фазовом пространстве совокупности точек. При $M \rightarrow \infty$ это переходит в задачу о движении некоторой «фазовой жидкости» с плотностью, пропорциональной $\rho(p, q)$, зависящей от координат избранной точки в Γ -пространстве.

Как для движения группы точек, так и для движения жидкости должно выполняться уравнение сплошности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_1^{3Nm} \frac{\partial}{\partial q_k} (\rho \dot{q}_k) + \sum_1^{3Nm} \frac{\partial}{\partial p_k} (\rho \dot{p}_k) = 0. \quad (\text{III, 4})$$

которое имеет простой физический смысл: $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ может отличаться от нуля в окрестностях заданной точки с координатами $(q_1 \dots q_{3Nm}, p_1 \dots p_{3Nm})$, если при движении фазовых точек они накапливаются или уходят из элемента объема $d\Gamma$, но они не могут исчезать или возникать.

Если рассматриваются только те переходы, которые отвечают движению каждой из молекул в системе по законам механики, то в уравнении (III,4) значения \dot{q}_k и \dot{p}_k определяются из уравнений движения. Для этой цели наиболее удобно использовать уравнение Гамильтона

$$\dot{p}_k = - \frac{\partial H}{\partial q_k}; \quad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad (k = 1 \dots 3Nm),$$

где $H = U + T$ — полная энергия системы, равная сумме кинетической T и потенциальной энергии U , а \dot{p}_k и \dot{q}_k производные по времени от p_k и q_k .

Поскольку согласно уравнениям Гамильтона

$$\frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} = - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k}; \quad \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k},$$

то при движении по фазовой траектории вместо (III,4) можно написать

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_1^{3Nm} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k \right\} = 0.$$

Выражение, стоящее в левой части этого равенства, представляет собой полную производную от функции $\rho(p, q, t)$

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_1^{3Nm} \left\{ \frac{\partial\rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial\rho}{\partial p_k} \dot{p}_k \right\} = 0.$$

Для стационарного состояния, которому отвечает термодинамическое равновесие в системе, плотность в каждой точке фазового пространства не зависит от времени

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0.$$

Для стационарного состояния теорема Лиувилля записывается в виде

$$\sum_1^{3Nm} \left\{ \frac{\partial\rho}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial t} + \frac{\partial\rho}{\partial p_k} \frac{\partial p_k}{\partial t} \right\} = 0. \quad (\text{III}, 5)$$

Это означает, что плотность вероятности $\rho(p, q)$ является величиной постоянной вдоль фазовых траекторий и не зависит от импульсов и координат p_k и q_k , если последние изменяются в соответствии с уравнениями движения. Если в фазовом пространстве выделить некоторый объем $\Delta\Gamma'$, заключающий некоторое число фазовых точек, то через определенный период времени эти точки займут новые положения. Однако по теореме Лиувилля этим точкам будет отвечать объем, численно равный $\Delta\Gamma'$. Поэтому говорят о сохранении фазового объема при движении систем, принадлежащих ансамблю Гиббса, хотя при таком движении и происходит деформация объема $\Delta\Gamma$. Сказанное не означает, что плотность вероятности — величина постоянная во всем фазовом пространстве. При движении молекул по законам механики постоянными остаются некоторые функции от импульсов и координат, которые называют интегралами движения. Важнейшим из таких интегралов движения является полная энергия. Поэтому из (III,5) вытекает только, что для систем, подчиняющихся общим уравнениям механики в стационарном состоянии, все области Γ -пространства, отвечающие одинаковой энергии, являются равноправными

$$\rho(p, q)_H = \text{const}$$

и отдельные микросостояния, отвечающие одинаковым значениям общей энергии системы, оказываются равновероятными. Вместе с тем произвольные области в Γ -пространстве будут иметь различные плотности. Поэтому функция $\rho(p, q)$ в действительности зависит не от импульсов и координат, а только

от интегралов движения и в первую очередь — от энергии системы ϵ

$$\rho(p, q) = \rho(\epsilon). \quad (\text{III}, 6)$$

Здесь, и в дальнейшем, энергия одной системы в ансамбле обозначена через ϵ . Уравнение (III,6) неизмеримо упрощает проблему по сравнению с той, которая рассматривается в механике. Фазовое пространство имеет два различных аспекта: в динамике оно позволяет определить точное состояние системы, тогда как в статистике его роль совсем иная — с помощью Γ -пространства удобно сопоставлять множества микросостояний, так как появился некоторый простой и общий признак (энергия системы ϵ), позволяющий указать на группы равновероятных состояний в Γ -пространстве.

§ 3. КАНОНИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГИББСА, БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА И ФЕРМИ — ДИРАКА

Статистическая физика стала самостоятельной наукой, когда были найдены способы определения $\rho(\epsilon)$.

Вероятность найти систему в заданной области фазового пространства выражается соотношением

$$d\omega(p, q) = h^{-Nf} \rho d\Gamma.$$

Однако нас больше интересует принадлежность системы к области с постоянной энергией. Вероятность обнаружить в ансамбле Гиббса систему с энергией, лежащей в пределах от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, получается интегрированием по всем областям Γ -пространства с постоянной энергией ϵ

$$d\omega(\epsilon) = \rho(\epsilon) \frac{\int_{\epsilon} d\Gamma}{h^{Nf}} d\epsilon = \rho(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon. \quad (\text{III}, 7)$$

Здесь по определению функция $g(\epsilon)$ равна

$$g(\epsilon) = \frac{\int_{\epsilon} d\Gamma}{h^{Nf}},$$

где f — число степеней свободы одной молекулы в ансамбле; $\int_{\epsilon} d\Gamma$ — объем фазового пространства, отвечающий энергии ϵ с точностью до $d\epsilon$. Отсюда ясен физический смысл функции $g(\epsilon)$. Это число микроскопически различных состояний в Γ -пространстве, отвечающее энергии ϵ . Способ определения $g(\epsilon)$ ясен из рис. 4, построенного для идеального газа, когда энергия являет-

ся квадратичной функцией импульсов отдельных частиц

$$\varepsilon = \sum \frac{1}{2m_i} p_i^2.$$

На плоскости $p_1 p_2$ условие $\varepsilon = \text{const}$ отвечает окружности с радиусом $\sqrt{2m\varepsilon}$, а $\int_{\varepsilon} d\Gamma$ — это площадь заштрихованной области на рис. 4. Здесь

$$\int_{\varepsilon} d\Gamma = 2\pi (\sqrt{2m\varepsilon}) d\varepsilon, \quad g(\varepsilon) = \frac{2\pi \sqrt{2m\varepsilon}}{h^2} d\varepsilon.$$

Для системы, содержащей N атомов,

$$\varepsilon = \sum_1^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i}$$

и $g(\varepsilon)$ окажется степенной функцией от ε , в которой показатель степени растет с ростом общего числа степеней свободы молекул в рассматриваемой системе. При нахождении вида функции $\rho(\varepsilon)$ фазовое пространство обычно разбивается на некоторые ячейки, а наиболее простые результаты получаются при разбиении Γ -пространства на одинаковые по объему ячейки. В этом случае $g(\varepsilon)$ — число ячеек фазового пространства, отвечающих энергии ε . В классической механике такой прием казался весьма искусственным, хотя без него не удастся получить необходимые результаты. Согласно квантовой механике для каждого компонента импульса и отвечающей ему координаты выполняется соотношение неопределенности

$$\Delta p_i \Delta q_i \approx h,$$

что для системы в целом позволяет выделить элементарную ячейку с объемом

$$\Delta\Gamma = \Delta q_1 \dots \Delta q_{3Nm} \Delta p_1 \dots \Delta p_{3Nm} = h^{3Nm}, \quad (\text{III}, 8)$$

которому отвечает единственное микросостояние системы. Тогда $g(\varepsilon_i)$ в Γ -пространстве можно определить как число элементарных ячеек, пересекающее поверхность постоянной энергии $\varepsilon = \text{const} = \varepsilon_i$.

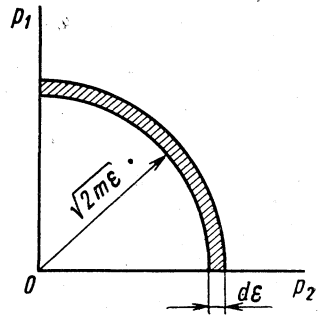


Рис. 4. К определению функции $g(\varepsilon)$

В квантовой механике g_i называют «статистическим весом» уровня ε_i , показывающим число различных решений уравнения Шредингера, отвечающих энергии $\varepsilon = \varepsilon_i$. Как в классической, так и в квантовой механике функции $g(\varepsilon)$ различны для разных моделей системы. Совсем другими свойствами обладает $\rho(\varepsilon)$.

Поскольку вероятность $w(\varepsilon)$ можно нормировать, интеграл по всему Γ -пространству должен быть величиной постоянной

$$\int \rho d\Gamma = \int \rho(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \text{const.} \quad (\text{III}, 9)$$

В связи с тем, что $g(\varepsilon)$ является возрастающей функцией от ε , плотность вероятности $\rho(\varepsilon)$ должна убывать с ростом ε и при этом убывает еще быстрее при $\varepsilon \rightarrow \infty$, чем растет $g(\varepsilon)$. Кроме того, для независимых систем $\rho(\varepsilon)$ должна быть мультипликативной функцией, а энергия этих систем — аддитивной. Это налагает общие ограничения на вид функции $\rho(\varepsilon)$, но с помощью таких рассуждений можно лишь «угадать» искомый результат, но их еще недостаточно для определения вида $\rho(\varepsilon)$. Один из методов нахождения $\rho(\varepsilon)$ предложил Больцман.

Если ансамбль Гиббса состоит из M систем, в целом обладающих энергией E , то знание закона распределения в фазовом пространстве позволяет вычислить число систем N_i , каждая из которых обладает энергией ε_i , т. е. найти вероятность как функцию от величин ε_i и g_i

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

При этом выполняются условия постоянства энергии и общего числа систем в ансамбле. Их называют условиями замкнутости ансамбля

$$\sum N_i = M;$$

$$\sum N_i \varepsilon_i = E. \quad (\text{III}, 10)$$

Согласно теореме Лиувилля каждое из микросостояний системы, т. е. любая из точек в фазовом пространстве, не имеет преимуществ перед другой точкой или другим микросостоянием системы с той же энергией. Мгновенное состояние ансамбля из M систем задается совокупностью M фазовых точек, распределяемых по некоторому закону $\rho(\varepsilon)$ в фазовом пространстве. Однако различные способы заполнения фазового пространства, отвечающие различным функциям $\rho(\varepsilon)$ при данных M и E , осуществляются различным числом способов, что и оказалось критерием, отличающим функции $\rho(\varepsilon)$ друг от друга.

Основанный на этом способ определения $\rho(\varepsilon)$ принадлежит Больцману. Он состоит в следующем. При эквивалентности от-

дельных микросостояний, удовлетворяющих условиям замкнутости ансамбля (III,10), наиболее вероятным окажется то распределение, которое реализуется наибольшим числом способов G .

Тогда, чтобы найти наиболее вероятную функцию распределения $\rho(\epsilon)$, необходимо подсчитать для каждого типа функции $\rho(\epsilon)$ число G , которыми M систем ансамбля можно распределить по уровням энергии ϵ_i при условии, что каждому уровню энергии отвечает $g(\epsilon_i) = g_i$ одинаковых ячеек, и выбрать ту функцию, которой отвечает максимум величины G .

Есть три класса систем, соответствующих трем различным способам заполнения уровней энергии. В результате этого возникают три различные функции распределения (Максвелла — Больцмана, Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака). Однако это не три различные статистики. Статистический метод здесь один, а отличия связаны только с различной природой изучаемых систем.

1. Неразличимые частицы, которые описываются симметричными волновыми функциями. Ими являются частицы с нулевым или целочисленным спином. В каждой из ячеек фазового пространства можно разместить любое число частиц.

2. Неразличимые частицы, описываемые антисимметричными волновыми функциями. Ими являются частицы с полуцелым спином. Каждую из g_i ячеек, принадлежащих уровню ϵ_i , может занимать не больше одной частицы.

3. Частицы в классической механике принимаются различными, как различимы макроскопические системы. В классической механике не возникает принципиальных ограничений, относящихся к заполнению отдельных ячеек фазового пространства.

Распределение Бозе — Эйнштейна относится к частицам первой группы. Найдем для них величину $G_{Б.Э.}$

В каждой энергетически равноценной группе, содержащей N_i частиц, произвольно распределенных по g_i ячейкам, число различных способов, которыми можно заполнить i -й уровень, можно найти как полное число перестановок N_i предметов и $(g_i - 1)$ перегородок, разделяющих линейную совокупность g_i ящиков, показанную на рис. 5. При этом следует исключить перестановки идентичных объектов, т. е. N_i одинаковых предметов и $(g_i - 1)$ перегородок. Это число равно

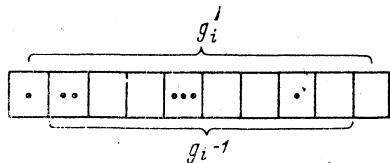


Рис. 5. К расчету числа перестановок частиц в статистике Бозе — Эйнштейна

$$\frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!},$$

так как $x!$ равно полному числу перестановок x предметов. Поскольку каждое из состояний с энергией $\varepsilon = \varepsilon_i$ совместимо с любым из остальных состояний системы, относящихся к группе с другим значением энергии, то полное число микросостояний ансамбля выразится произведением аналогичных сомножителей, каждый из которых относится к одному уровню энергии

$$G_{\text{б.э.}} = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!},$$

где символ Π означает произведение по всем уровням энергии. Для нахождения $\rho(\varepsilon)$ более удобно оперировать с $\ln G$. Поскольку G — очень большое число, можно использовать формулу Стирлинга

$$\ln G! \cong G \ln G - G.$$

Тогда

$$\ln G_{\text{б.э.}} \cong \sum \{(N_i + g_i) \ln(N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i\}. \quad (\text{III}, 11)$$

Распределение Ферми — Дирака относится к частицам, для которых в одной ячейке нельзя расположить две одинаковые частицы. Тогда G_i можно определить как число способов, которыми g_i ячеек можно разделить на две группы — N_i занятых ячеек и $(g_i - N_i)$ пустых ячеек, и исключить перестановки идентичных объектов — пустых и занятых ячеек. Это число равно

$$\frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (g_i > N_i).$$

Поскольку каждое из состояний с энергией ε_i не зависит от состояний с другим значением энергии ε_j , то полное число различных микросостояний для любой из функций распределения, принадлежащих к классу Ферми — Дирака, составит

$$G_{\text{Ф.д.}} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

или

$$\ln G_{\text{Ф.д.}} \cong \sum_i \{g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)\}. \quad (\text{III}, 12)$$

Статистика Максвелла — Больцмана относится к различным системам, без ограничений заполняющим ячейки фазового пространства. Величину $G_{\text{М.Б.}}$ можно найти в два этапа: сначала M систем разделить на группы, содержащие по N_i систем в каждой группе с энергией $\varepsilon = \varepsilon_i$. Это дает множитель

$$\frac{M!}{\prod N_i!}.$$

Затем следует учесть, что в группе с энергией $\epsilon = \epsilon_i$ каждую из N_i различных частиц можно поместить в любую из g_i ячеек. Это дает $g_i^{N_i}$ способов распределения на каждом уровне энергии ϵ_i . Общее число способов составит

$$G_{\text{м. б.}} = M! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i}$$

или

$$\ln G_{\text{м. б.}} \cong M \ln M + \sum_i \{N_i \ln g_i - N_i \ln N_i\}. \quad (\text{III, 13})$$

Выражения (III,11) — (III,13) относятся к любым функциям распределения (в том числе и маловероятным).

Метод нахождения $\rho(\epsilon)$ по Больцману состоит в том, чтобы найти такие числа N_i , которые соответствуют максимуму G , удовлетворяя одновременно условиям сохранения числа частиц и энергии ансамбля. Это можно записать в виде трех условий, которые должны быть совместными

$$\begin{aligned} \delta \ln G &= 0, \\ \delta M &= \sum \delta N_i = 0, \\ \delta E &= \sum \epsilon_i \delta N_i = 0. \end{aligned} \quad (\text{III, 14})$$

Вместо G рассматривается $\ln G$, так как обе функции достигают максимума одновременно, а оперировать с $\ln G$ гораздо проще, чем с G . При этом варьируется только способ заполнения, т. е. величины N_i для каждого уровня энергии, что и соответствует подбору наиболее вероятной функции распределения $\rho(\epsilon)$. Давно разработанный способ решения подобных задач состоит в следующем. Умножим второе из уравнений (III,14) на $-\alpha$, а третье на $-\beta$ и сложим. Тогда условие экстремума для $\ln G$ приобретает вид

$$\delta \{ \ln G - \alpha \sum N_i - \beta \sum N_i \epsilon_i \} = 0.$$

При варьировании не все величины N_i могут изменяться независимо, так как условия (III,10) накладывают два ограничения на изменения N_i . Благодаря этому независимо изменяются все, кроме двух из величин N_i . Постоянные α и β введены для того, чтобы путем подбора α и β обратить в нуль производные при двух (зависимых) переменных, а для остальных, в силу их независимости, выполнялось условие

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \{ \ln G - \alpha \sum N_i - \beta \sum N_i \epsilon_i \} = 0. \quad (\text{III, 15})$$

В связи с введением α и β уравнение (III,15) соблюдается при всех i , что и позволяет найти закон распределения.

Для статистики Бозе — Эйнштейна подстановка (III,11) в (III,15) дает

$$\ln \frac{N_i + g_i}{N_i} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0,$$

$$1 + \frac{g_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta \epsilon_i}$$

или

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}. \quad (\text{III, 16})$$

Аналогичным образом, используя (III,12), получаем для статистики Ферми — Дирака наиболее вероятное распределение частиц в ансамбле

$$\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} = \alpha + \beta \epsilon_i$$

или

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}. \quad (\text{III, 17})$$

Из выражений (III,13) и (III,15) получаем наиболее вероятное распределение для ансамбля систем, подчиняющихся законам классической механики

$$\ln \frac{g_i}{N_i} = \alpha + \beta \epsilon_i$$

или

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}. \quad (\text{III, 18})$$

Легко видеть, что все полученные результаты совпадают при

$$e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \gg 1,$$

т. е. когда число систем на уровне энергии ϵ_i много меньше числа ячеек фазового пространства

$$N_i \ll g_i.$$

Из вывода ясно, что постоянные α и β относятся ко всему ансамблю, т. е. они являются некоторыми параметрами функции распределения в целом, но, строго говоря, не являются свойствами отдельных систем из ансамбля. Поскольку они описывают функцию распределения при всех ϵ_i , достаточно найти

их в одном случае. Наиболее просто это делается для статистики Максвелла — Больцмана.

Из условия

$$\sum N_i = M$$

вытекает, что

$$M = \sum e^{-\alpha} g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

или

$$e^{\alpha} = \frac{M}{\sum g_i e^{-\beta \epsilon_i}}.$$

Тогда вместо (III,18) можно написать закон распределения в статистике Максвелла — Больцмана в виде

$$w_i = \frac{N_i}{M} = \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum g_i e^{-\beta \epsilon_i}} \equiv \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{Z}, \quad (\text{III, 19})$$

где w_i — вероятность того, что наугад выбранная система из ансамбля M систем обладает энергией ϵ_i . Через Z обозначена величина

$$Z \equiv \sum g_i e^{-\beta \epsilon_i},$$

называемая суммой по состояниям. Z играет большую роль при вычислении термодинамических функций. Из (III,19) видно, что плотность вероятности $\rho(\epsilon)$ имеет вид

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon}. \quad (\text{III, 20})$$

Величина Z зависит от взаимного расположения и свойств отдельных уровней энергии изучаемой системы и от параметра β , который оказался универсальной функцией, не зависящей от механической модели изучаемой системы. Существует несколько способов доказать, что величина β равна

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

где T — абсолютная температура, $k = \frac{R}{N_0}$ — постоянная Больцмана. К этому, например, приводит сопоставление результатов статистического расчета с уравнением состояния идеального газа. Тот же результат можно получить в самом общем случае для произвольных макроскопических систем. К этому вопросу мы вернемся в § 4 этой главы, а пока для сокращения записей

примем его без доказательства и запишем окончательное выражение для функции Максвелла — Больцмана

$$\rho(\epsilon_i) = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}. \quad (\text{III, 21})$$

Распределение (III,21) было использовано для макроскопических систем Гиббсом, который представил его в виде

$$\rho(\epsilon) = e^{\frac{\psi - \epsilon}{\Theta}}, \quad (\text{III, 22})$$

где ψ и Θ — некоторые постоянные. Распределение (III,22) называют *каноническим распределением Гиббса*. Оно было постулировано Гиббсом как обобщение на макроскопические системы распределения Максвелла — Больцмана для идеальных газов.

Внешний вид законов распределения для этих, казалось бы, совсем различных систем, оказался одинаковым. Это связано с тем, что в обоих ансамблях системы могут передавать энергию, но после обмена энергией они никак не влияют друг на друга. Такие системы называют «квази-независимыми».

Использованный метод не применим для нахождения $\rho(\epsilon)$ в ансамбле, построенном из молекул реальных газов или отдельных молекул в жидкости, где каждая молекула находится в силовом поле остальных частиц, что не позволяет записать энергию ансамбля в виде $E = \sum N_i \epsilon_i$. Однако если рассматривать не отдельные молекулы в жидкости, а жидкость в целом, т. е. взять жидкость как некоторый макроскопический объект, то энергией взаимодействия можно пренебречь, так как поверхностная энергия контакта между соседними образцами «жидкостей» пренебрежимо мала по сравнению с полными энергиями каждой из систем в ансамбле. Это позволило Гиббсу использовать закон Максвелла — Больцмана для построения общей статистической механики макроскопических систем и тем самым — для статистического обоснования термодинамики. Более того, для ансамблей макроскопических систем найденные законы распределения оказались точными в отличие от молекулярных систем (система в ансамбле — отдельная молекула), где они применимы только к газам и выполняются лишь как законы приближенные.

Может возникнуть следующий вопрос. Если для молекулярных систем распределение по энергиям имеет ясный смысл: значительное число молекул действительно имеют энергии заметно отличающиеся от своих средних значений, то что означает распределения по энергиям в ансамбле макроскопических систем? Ведь из опыта хорошо известно, что для систем, построенных из достаточно большого числа частиц отклонения от среднего значения, обычно пренебрежимо малы. Флуктуации становятся заметными только при уменьшении числа молекул в изучаемом объекте, а изучение флуктуаций — важный, но не основной результат статистической термодинамики.

Ответ на поставленный вопрос состоит в том, что для макроскопических объектов наибольшее значение имеет не вычисление отклонений от среднего значения, что соответствует буквальному толкованию понятия «распределение», а расчет средних значений термодинамических величин с помощью сумм по состояниям Z .

§ 4. СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Среднее значение по ансамблю для некоторой величины P , зависящей от динамических переменных системы в соответствии с найденной функцией распределения (III,21), записывается в виде

$$\langle P \rangle = \frac{\sum P(\epsilon_i) g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} = \frac{\sum P(\epsilon_i) g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{Z}. \quad (\text{III, 23})$$

В отличие от привычных свойств уровней энергии отдельных молекул для макроскопической системы в целом расположение уровней энергии, вообще говоря, зависит от координат внешних тел (которые определяют объем системы и ее положение в пространстве) и от наличия внешних потенциальных полей. При этом величина Z явным образом зависит от температуры T , объема v , напряженностей внешних потенциальных полей и т. п. Это позволяет использовать простой математический прием, который оказался очень плодотворным при статистическом вычислении средних значений. Средние значения функций от динамических переменных получают дифференцированием $\ln Z$ по тем или иным параметрам. Если ϵ_i является непрерывной функцией произвольного параметра x , то всегда можно написать

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} &= \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{1}{Z} \sum \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\epsilon_i}{kT} \right) \right\} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \equiv \\ &\equiv \frac{\sum P_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{Z}. \end{aligned}$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (III,23), видим, что первая производная от $\ln Z$ имеет смысл среднего значения

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \left\langle \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\epsilon}{kT} \right) \right\rangle. \quad (\text{III, 24})$$

Поэтому уравнение (III,24) используется в общем виде для вывода статистических аналогов термодинамических уравнений. Однако для этого необходимо установить однозначное соответствие между термодинамическими переменными и статистическими средними величинами. С достаточной общностью можно принять, что термодинамической внутренней энергии U соответствует среднее значение энергии системы в ансамбле с точностью до некоторой постоянной U_0 — энергии системы при $T=0$

$$U = U_0 + \langle \varepsilon \rangle$$

или

$$U - U_0 = \langle \varepsilon \rangle.$$

Из уравнения (III,24) видно, что $\langle \varepsilon \rangle$ получается дифференцированием $\ln Z$ по $(-\frac{1}{kT})$

$$\langle \varepsilon \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \left(\frac{1}{kT}\right)} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v$$

или

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v. \quad (\text{III, 25})$$

Вычисление остальных термодинамических величин уже не требует дополнительных предположений

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_v. \quad (\text{III, 26})$$

Энтродпия системы при температуре T и объеме v равна

$$\begin{aligned} \int_0^T \frac{c_v}{T} dT &= S(v, T) - S(v, 0) = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v = \\ &= k \ln Z + \frac{U - U_0}{T}. \end{aligned} \quad (\text{III, 27})$$

Свободная энергия F с помощью соотношений (III,25) и (III,27) запишется в виде

$$F = U - TS = U_0 - kT \ln Z. \quad (\text{III, 28})$$

Давление p равно

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v}\right)_T, \quad (\text{III, 29})$$

а энтальпия H

$$\begin{aligned} H = U + pv &= U_0 + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v + kTv \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v}\right)_T = \\ &= U_0 + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln v}\right)_T. \end{aligned} \quad (\text{III, 30})$$

Аналогично получается выражение для G

$$G = F + pv = U_0 - kT \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln v}\right)_T. \quad (\text{III, 31})$$

Используя обычные термодинамические соотношения, можно выразить все остальные термодинамические величины через $\ln Z$ и соответствующие производные. Этим определяется особая роль суммы по состояниям Z в статистической термодинамике. «Хорошая» модель системы отличается от «плохой» в первую очередь возможностью или невозможностью вычислить Z . При этом не всегда нужно искать полное выражение для Z . Для вычисления энергии и теплоемкости достаточно найти зависимость $\ln Z$ от температуры; расчет давления при заданной температуре связан только с определением зависимости $\ln Z$ от объема системы и т. п. Это позволяет при решении отдельных задач использовать такие модели системы, для которых не удается полностью определить сумму по состояниям Z , но можно установить ее зависимость от T или v . Однако вычисление энтропии, свободной энергии или химического потенциала связано с нахождением абсолютной величины Z .

Вместе с тем следует отметить, что Z не имеет простого физического смысла в молекулярной теории. Математически — это нормирующий множитель в выражении для вероятности, а большое практическое значение Z связано лишь с вычислительной стороной дела при нахождении средних значений по ансамблю.

Большой заслугой статистической механики Гиббса явилось доказательство того, что, средние по ансамблю, которые рассматриваются как статистические аналоги термодинамических величин, связаны между собой дифференциальными уравнениями такого же вида, как и общие уравнения термодинамики. Основные соотношения (III,25) — (III,31) записаны сразу через температуру T , однако в своей первоначальной форме их следовало выразить через неопределенный параметр β из соотношения (III,19). Для упрощения записей вместо β удобно использовать обратную ей величину Θ

$$\Theta = \frac{1}{\beta}.$$

Тогда сумма по состояниям примет вид

$$Z = \sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{\Theta}},$$

а уравнение типа (III,24) и (III,29) до установления связи между Θ и T следует записывать в виде

$$U = U_0 + \Theta^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \Theta} \right)_v, \quad (\text{III, 32})$$

$$p = \Theta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v} \right)_\Theta. \quad (\text{III, 33})$$

Рассмотрим теперь полный дифференциал функции состояния $(\ln Z + \frac{U-U_0}{\Theta})$

$$d\left(\ln Z + \frac{U-U_0}{\Theta}\right) = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \Theta}\right)_v d\Theta + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v}\right)_\Theta dv + \frac{dU}{\Theta} - \frac{U-U_0}{\Theta^2} d\Theta.$$

Пока не существенно, какой физический смысл имеет выражение $\ln Z + \frac{U-U_0}{\Theta}$. Важно только то, что Z и U — это функции состояния, а следовательно, функцией состояния будет и их комбинация. С помощью (III,32) и (III,33) полученное выражение можно переписать в виде

$$d\left(\ln Z + \frac{U-U_0}{\Theta}\right) = \frac{U-U_0}{\Theta^2} d\Theta + \frac{pdv}{\Theta} + \frac{dU}{\Theta} - \frac{U-U_0}{\Theta^2} d\Theta = \frac{dU + pdv}{\Theta}.$$

Таким образом величина $\frac{1}{\Theta}$ превращает $dU + pdv$ в полный дифференциал, что в термодинамике является основным определением энтропии, и абсолютной температуры T , поскольку $\frac{1}{T}$ — это интегрирующий множитель для количества теплоты $dQ = dU + pdv$. Это означает, что дифференциал от $(\ln Z + \frac{U-U_0}{T})$ пропорционален дифференциалу энтропии, а величина Θ пропорциональна температуре

$$\Theta = kT$$

или

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

где k — универсальная постоянная.

§ 5. СУММЫ ПО СОСТОЯНИЯМ q ДЛЯ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ

Общее определение суммы по состояниям в виде

$$Z = \sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III, 34})$$

содержит небольшую терминологическую неточность, так как суммирование производится не «по состояниям», а «по уров-

ням энергии», каждому из которых отвечает g_i равновероятных состояний, связанных с изменением тех квантовых чисел, которые не влияют на энергию системы. В принципе можно написать «сумму по состояниям» в виде

$$Z = \sum e^{-\frac{\epsilon_k}{kT}}, \quad (\text{III, 35})$$

где индекс k относится только к одному состоянию системы, характеризующему полным набором квантовых чисел, но, естественно, для каждого уровня энергии $\epsilon = \epsilon_i$ в (III,35) появится g_i одинаковых слагаемых. Поэтому для дискретных уровней энергии в квантовой механике всегда удобнее записывать Z в виде (III,34).

В классической механике используется второе определение. Для величин, изменяющихся непрерывно, (III,35) заменяется на выражение

$$Z = \frac{1}{h^{3Nm}} \int \dots \int e^{-\frac{\epsilon(p, q)}{kT}} dp_1 \dots dp_{3Nm} dq_1 \dots dq_{3Nm}, \quad (\text{III, 36})$$

т. е. не вводится в явном виде функция $g(\epsilon)$.

Интеграл (III,36) называют иногда *фазовым интегралом*, *функцией распределения*, но мы для единства терминологии используем только «сумму по состояниям», даже если она получается интегрированием, а не суммированием.

Преимуществом (III,36) перед (III,34) в классической механике является то, что уравнения классической механики определяют энергию в виде функции импульсов и координат, а вычисление $g(\epsilon)$ оказывается лишь дополнительной вспомогательной операцией.

Уравнения квантовой механики определяют значения ϵ через соответствующие квантовые числа, которые однозначно определяют и значения g_i , поэтому здесь легко использовать соотношение (III,34).

Рассмотрим теперь некоторые частные случаи, которые широко используются при обсуждении свойств различных систем. Сумму по состояниям для системы в целом мы обозначим через Z , а аналогично определяемую величину — сумму по состояниям для отдельных молекул — через q . Декартовы координаты частицы в этом случае обозначаются x, y, z , углы — через φ, Θ и т. п.

Поступательная сумма по состояниям. В отсутствие потенциальных полей энергия частицы — это кинетическая энергия. В классической механике она определяется уравнением

$$\epsilon = \epsilon_{\text{кин}} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Сумма по состояниям для свободного поступательного движения частицы, согласно (III,36);

$$\frac{1}{h^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \iiint_{\mathcal{V}} \exp \left\{ -\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} \right\} dp_x dp_y dp_z dx dy dz =$$

$$= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \mathcal{V},$$

так как определенный интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

Если через q обозначить сумму по состояниям для одной степени свободы, то найденный результат, относящийся к трем поступательным степеням свободы, можно записать так

$$q_{\text{пост}}^3 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \mathcal{V}.$$

На одну поступательную степень свободы

$$q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} l, \quad (\text{III, 37})$$

где l — линейный размер системы по данной координате.

Согласно квантовой механике для «частицы в ящике» с ребром l энергия системы, вычисляемая из уравнения Шредингера для одной степени свободы, равна

$$\epsilon_{\text{кин}} = \frac{h^2}{8ml^2} n_x^2, \quad n_x = 1, 2, \dots, \infty \quad (\text{III, 38})$$

Это дает для суммы по состояниям

$$q_{\text{пост}} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2 n_x^2}{8ml^2 kT} \right\} \approx \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2}{8ml^2 kT} \right\} dn = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} l$$

в полном соответствии с (III,37).

Замена суммирования на интегрирование в этом случае является достаточно точной операцией, так как согласно (III,38) интервал между уровнями энергии уменьшается с ростом l , и для макроскопических значений l он становится пренебрежимо малым по сравнению с kT при всех температурах выше нескольких градусов Кельвина.

Для частицы в потенциальном поле $u(x, y, z)$ энергия равна

$$\epsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + u(x, y, z),$$

а сумма по состояниям приобретает вид

$$\begin{aligned} q_{\text{пост}}^3 &= \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right\} dp_x dp_y dp_z \int \int \int e^{-\frac{u(x, y, z)}{kT}} dx dy dz = \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} Z_v, \end{aligned}$$

где величину Z_v , с размерностью объема

$$Z_v = \int \int \int e^{-\frac{u(x, y, z)}{kT}} dx dy dz$$

называют *конфигурационным интегралом*. Если потенциальная энергия $u(x, y, z)$ — это энергия внешнего поля (например, гравитационного), то вычисление Z_v оказывается достаточно простым. Однако в тех случаях, когда необходимо учитывать энергию межмолекулярного взаимодействия, зависящего от координат всех частиц системы, нахождение Z_v становится весьма сложной задачей.

Вращательная сумма по состояниям. Решение уравнения Шредингера для пространственного движения жесткого ротатора позволяет найти вращательные волновые функции $\psi_{\text{вр}}$, зависящие от двух квантовых чисел J и m , и энергию $\epsilon_{\text{вр}}$. Для системы с двумя степенями свободы

$$\epsilon_{\text{вр}}(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (J = 0 \dots \infty)$$

энергия зависит только от квантового числа J и момента инерции I . Квантовое число m принимает значения от $-J$ до $+J$, благодаря чему каждый вращательный уровень вырожден, так как имеется $2J+1$ различных состояний (столько существует различных функций $\psi_{\text{вр}}$ с одинаковой энергией) $\epsilon_{\text{вр}}(J)$. Благодаря этому «статистический вес» каждого уровня равен

$$g_{\text{вр}} = 2J + 1.$$

Вращательная сумма по состояниям для двух степеней свободы пространственного движения жесткого ротатора имеет вид

$$q_{\text{вр}}^2 = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left\{ -\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I k T} \right\},$$

где $q_{\text{вр}}$ — сумма по состояниям для одной вращательной степени свободы. Расчет $g_{\text{вр}}$ прост при

$$\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} \ll 1 \text{ или } \Theta_{\text{вр}} \equiv \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \ll T,$$

т. е. когда расстояния между уровнями энергии вращения достаточно малы по сравнению с kT и суммирование можно заменить интегрированием. Поскольку это условие выполняется менее точно, чем для поступательного движения, замену суммы на интеграл следует провести по более точному выражению Эйлера — Маклорена, чем при вычислении поступательной энергии, когда достаточно учитывать первое слагаемое в правой части выражения.

$$\sum_{n=a}^{\infty} f(n) = \int_a^{\infty} f(n) dn + \frac{1}{2} f(a) - \frac{1}{12} f'(a) + \frac{1}{720} f'''(a) \dots$$

Если положить $x = J(J+1)$, то $dx = (2J+1)dJ$ и необходимый

интеграл $\int_0^{\infty} f(n) dn$ запишется в виде

$$\int_0^{\infty} (2J+1) \exp \left\{ -\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I k T} \right\} dJ \equiv \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \int_0^{\infty} e^{-y} dy = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2},$$

где $y = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I k T}$, а определенный интеграл

$$\int_0^{\infty} e^{-y} dy = 1.$$

Вращательная сумма по состояниям для идеального жесткого ротатора имеет вид разложения по степеням параметра $\frac{h^2}{8\pi^2 I k T}$. Три первых члена этого ряда имеют вид

$$\begin{aligned} & \sum_0^{\infty} (2J+1) \exp \left\{ -\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I k T} \right\} = \\ & = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 I k T} + \frac{1}{15} \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (\text{III, 39}) \end{aligned}$$

При

$$T \gg \Theta_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \quad (\text{III}, 40)$$

можно ограничиться первым слагаемым в левой части (III,39), а при $T \approx \Theta_{\text{вр}}$ ($T > \Theta_{\text{вр}}$) уравнение с тремя слагаемыми в левой части уравнения дает точность около 1%. При $T < \Theta_{\text{вр}}$ для вычисления $Z_{\text{вр}}$ используется непосредственное суммирование по уровням вращательной энергии. Однако это ограничение для вращательного движения не является особенно существенным. Величина $\Theta_{\text{вр}}$ зависит только от момента инерции I и ее легко оценить. Для молекулы водорода момент инерции минимален и значение $\Theta_{\text{вр}} = 85^\circ$ является максимальной величиной $\Theta_{\text{вр}}$. Для молекулы I_2 $\Theta_{\text{вр}} = 0,05^\circ$. В остальных случаях $\Theta_{\text{вр}}$ лежит между этими значениями. Эффекты, связанные с «замораживанием» степеней свободы, когда величина kT становится меньше изменения энергии соседних уровней, рассматриваются подробнее в § 6 этой главы.

Вычисление вращательных сумм по состояниям оказалось более сложным, чем это следует из рассмотренной задачи об идеальном жестком ротаторе. Дело в том, что для идеального жесткого ротатора квантовое число J принимает любые целочисленные значения от 0 до ∞ , тогда как для реальных молекул это не всегда так. Для двухатомной молекулы с различными ядрами возможны все значения J от 0 до ∞ и для нее соотношение (III,39) определяет вращательную сумму по состояниям. Однако для молекул с одинаковыми ядрами оказываются допустимыми не все J , а только четные либо только нечетные значения J .

Это связано с тем, что для молекул с одинаковыми ядрами четность или нечетность J изменяет характер симметрии вращательной волновой функции — способность менять знак или оставаться неизменной при перестановке ядер. Между тем на характер симметрии волновой функции накладываются ограничения, не вытекающие из уравнения Шредингера. Согласно принципу Паули для молекул, построенных из электронов и ядер с полужелым спином, полная волновая функция

$$\Psi = \Psi_{\text{яд}} \Psi_{\text{эл}} \Psi_{\text{вр}} \Psi_{\text{кол}}$$

должна быть антисимметричной. При этом на характер симметрии при одинаковых ядрах в молекуле влияют $\Psi_{\text{яд}}$, $\Psi_{\text{эл}}$ и $\Psi_{\text{вр}}$, а для молекул с различными ядрами — $\Psi_{\text{яд}}$ и $\Psi_{\text{эл}}$. Благодаря этому свойства симметрии вращательной волновой функции определяются однозначно, если заданы $\Psi_{\text{яд}}$ и $\Psi_{\text{эл}}$. Рассмотрим для примера молекулу H_2 , для которой общая электронная волновая функция симметрична, так как химическая связь образована парой электронов с противоположными спинами. Следовательно, характер симметрии $\Psi_{\text{вр}}$ должен быть противоположным характеру симметрии $\Psi_{\text{яд}}$. Спин протона равен $1/2$, и в молекуле H_2 возможно два различных состояния: пароводород: $\Psi_{\text{яд}}$ — антисимметрична ($\uparrow\downarrow$), при этом $\Psi_{\text{вр}}$ — симметрична (четные J); ортоводород: $\Psi_{\text{яд}}$ — симметрична ($\uparrow\uparrow$), $\Psi_{\text{вр}}$ — антисимметрична (нечетные J). Поэтому для молекул с одинаковыми ядрами при вычислении враща-

тельной суммы по состояниям в (III,39) проводится суммирование либо по четным, либо по нечетным значениям J , а вращательная сумма по состояниям рассматривается вместе с ядерной суммой по состояниям, которая равна

$$q_{\text{яд}} = 2g_{\text{яд}} + 1, \quad (\text{III}, 41)$$

где $g_{\text{яд}}$ — суммарный спин ядер. Энергия возбуждения ядер является величиной огромной по сравнению с kT , и поэтому все уровни, кроме основного, не принимаются во внимание. Для пароводорода ($\uparrow\downarrow$) суммарный спин ядер равен нулю

$$g_{\text{яд}} = 0, \quad q_{\text{яд}} = 1.$$

Для ортоводорода ($\uparrow\uparrow$)

$$g_{\text{яд}} = 1, \quad q_{\text{яд}} = 3.$$

При высоких температурах, определяемых из соотношения (III,40)

$$\sum_{\text{четн. } J} \approx \sum_{\text{нечетн. } J} \approx \frac{1}{2} \sum_{J=0}^{\infty}$$

и для вращательной суммы по состояниям двухатомной молекулы можно написать

$$q_{\text{вр}}^2 = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}, \quad (\text{III}, 42)$$

где $\sigma=1$ для молекул с различными ядрами и $\sigma=2$ для молекул с одинаковыми ядрами. Величину σ называют числом симметрии и в общем случае определяют как число эквивалентных положений в пространстве, достигаемых при повороте молекулы на 360° .

В общем случае многоатомная жесткая молекула имеет три различных момента инерции I_A, I_B, I_C ; чему отвечает в механике модель асимметрического волчка. Для этой модели не удается точно решить уравнение Шредингера, однако анализ вращательного движения двухатомной молекулы оправдывает применение классической механики при достаточно высоких температурах. С учетом числа симметрии σ сумму по состояниям для классического асимметрического волчка записывают в виде

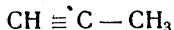
$$q_{\text{вр}}^3(I_A, I_B, I_C) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_A \sigma_B \sigma_C} \left(\frac{8\pi^2 I_A k T}{h^2} \right)^{1/2} \times \\ \times \left(\frac{8\pi^2 I_B k T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_C k T}{h^2} \right)^{1/2}, \quad (\text{III}, 43)$$

где $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C$ — числа симметрии для вращения молекулы относительно осей А, В и С.

Для симметрического волчка $I_A = I_B \neq I_C$. Примерами могут служить NH_3 или CHCl_3 .

Для сферического волчка, например для CH_4 или CCl_4 , $I_A = I_B = I_C$.

В сложных молекулах отдельные группы могут вращаться по простой связи. Например, для



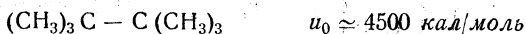
при температурах выше комнатной наблюдается практически свободное вращение группы CH_3 . Применение классической механики дает на каждую дополнительную вращательную степень свободы

$$q_{\text{вн. вр}} = \frac{1}{\sigma h} \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\frac{p^2 \varphi}{2IkT} \right\} dp \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{\sigma_{\text{вн}}} \left(\frac{8\pi^2 I_{\text{вн}} kT}{h^2} \right)^{1/2}. \quad (\text{III}, 44)$$

Все же определение $q_{\text{вн. вр}}$ является не очень простым делом, так как вычисление $I_{\text{вн}}$ оказалось довольно громоздкой задачей классической механики. Расчет сумм по состояниям для внутренних вращательных степеней свободы представляет затруднения не с точки зрения принципов статистического расчета, а в связи со сложностью описывающих их механических моделей.

В сложных молекулах внутренние вращения по простым связям при интересующих нас температурах бывают чаще заторможенными, чем вполне свободными. Отталкивание валентно не связанных атомов приводит к тому, что поворот одной части молекулы относительно другой связан с преодолением потенциального барьера $u(\varphi)$. Качественная картина обычно бывает ясной из соображений, связанных с симметрией молекул. На рис. 6 показана зависимость $u(\varphi)$ для этана, где φ — угол поворота по связи $\text{C}-\text{C}$, а конфигурации C_2H_6 , отвечающие минимумам и максимумам на кривой $u(\varphi)$, и выбор значения $\varphi=0$ ясны из схем, приведенных на рис. 6.

Величины u_0 определяются из микроволновых спектров. Они имеют следующий порядок величин:



При $u_0 \ll kT$ в молекуле происходит свободное вращение по простой связи, при $u_0 \gg kT$ в молекуле совершаются крутильные колебания, тогда как при $u_0 \sim kT$ наблюдается заторможенное вращение.

До последнего времени источником сведений относительно u_0 служили не данные микроволновой спектроскопии, а сами статистические расчеты, в которых величина $u(\varphi)$ подбиралась таким образом, чтобы вычисленные значения энтропий и других термодинамических функций молекул совпали с найденными на

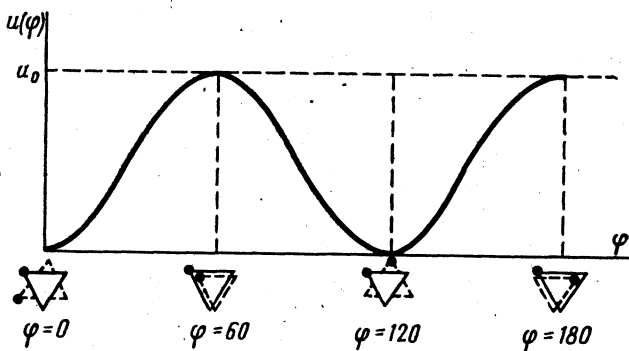


Рис. 6. Функция $u(\varphi)$ для этана

опыте. Сейчас u_0 определяются из спектров, и во многих случаях наблюдается согласие «статистических» и «микроволновых» значений u_0 . Однако вид функции $u(\varphi)$ до сих пор неизвестен. Одним из возможных аналитических выражений кривых $u(\varphi)$ такого типа, как это изображено на рис. 6, является соотношение

$$u = \frac{u_0}{2} (1 - \cos \sigma_i \varphi) \begin{cases} = 0 & \text{при } \sigma_i \varphi = 0, 2\pi, 4\pi \dots \\ = u_0 & \text{при } \sigma_i \varphi = \pi, 3\pi, 5\pi \dots \end{cases}$$

где σ_i — число симметрии для внутреннего вращения (для этана $\sigma_i = 3$).

В классической механике энергия заторможенного вращения записывается в виде суммы кинетической и потенциальной энергий

$$\epsilon_{\text{зат. вр}} = \frac{p_\varphi^2}{2I_{\text{пр}}} + \frac{u_0}{2} (1 - \cos \sigma_i \varphi),$$

а сумма по состояниям получится при интегрировании по всем значениям углового импульса p_φ и угла поворота φ

$$\begin{aligned} q_{\text{зат. вр}} &= \frac{1}{\sigma_i h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} \exp \left\{ -\frac{p_\varphi^2}{2I_{\text{пр}} kT} - \frac{u_0 (1 - \cos \sigma_i \varphi)}{2kT} \right\} dp_\varphi d\varphi = \\ &= \frac{(2\pi I_{\text{пр}} kT)^{1/2}}{h} \int_0^{2\pi} \exp \left\{ -\frac{u_0 (1 - \cos \sigma_i \varphi)}{2kT} \right\} d\varphi. \end{aligned} \quad (\text{III, 45})$$

При $u_0=0$ интеграл $\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$, соотношение (III,45) переходит в (III,46) и дает сумму по состояниям для свободного внутреннего вращения. При $u_0 > 0$ интеграл

$$\int_0^{2\pi} \exp \left\{ -\frac{u_0 (1 - \cos \sigma_i \varphi)}{2kT} \right\} d\varphi$$

является специальной функцией от $\frac{u_0}{kT}$ и σ_i . Значение этой функции приводится в таблицах. В так называемых вторых таблицах Питцера и Гвина приведены не сами значения $q_{\text{зат. вр}}$, а вычисляемые отсюда составляющие термодинамических функций — энтропии S , теплоемкости c_p , $\frac{F-U_0}{T}$, $\frac{H-U_0}{T}$ для различных значений параметров $\frac{2\pi I_{\text{пр}} kT}{\sigma_i h}$ и $\frac{U_0}{RT}$.

Все изложенное относилось к вращению молекул с постоянными межатомными расстояниями. Реальные молекулы не являются вполне жесткими по двум причинам. Во-первых, при вращении молекулы возникает центробежная сила, под действием которой увеличиваются межатомные расстояния, в связи с этим уменьшается энергия вращения. Для нежесткого двухатомного ротатора

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{вр}} &= \frac{h^2}{8\pi^2 I_0} J(J+1) - D' J^2(J+1)^2 + H' J^3(J+1)^3 \dots \equiv \\ &\equiv hc \{ B(J+1)J - D(J+1)^2 J^2 + H(J+1)^3 J^3 \dots \}, \end{aligned}$$

где постоянная $B = \frac{h}{8\pi^2 I_0 c}$ и значения коэффициентов D и H находятся из вращательных спектров молекул при малых значениях I , когда допустимо пренебрегать нежесткостью молекулы. Приведенное выражение формально является разложением в ряд по степеням $J(J+1)$, а теоретически его можно получить методом теории возмущений при решении квантовомеханических задач.

Вторая причина связана с колебаниями молекул. Зависимость потенциальной энергии от межатомного расстояния в молекуле изображена на рис. 7 (для двухатомной молекулы). Здесь уровни колебательной энергии изображены системой горизонтальных прямых, а пунктирная линия определяет средние по времени межатомные расстояния r_0 для различных значений колебательного значения квантового числа v . При малых v колебания яв-

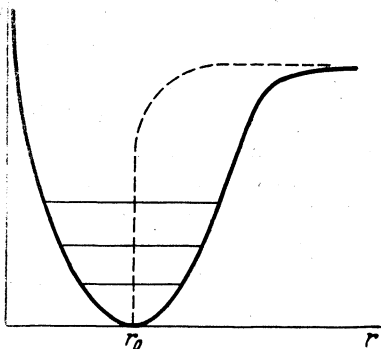


Рис. 7. Потенциальная энергия $u(r)$ для двухатомной молекулы

ляются гармоническими и r_0 постоянно, что позволяет вычислять вращательную сумму по состояниям независимо от колебательной. Для ангармонических колебаний (высокие значения квантовых чисел ν) средние межядерные расстояния в молекуле увеличиваются, и вращательные постоянные B , D и H становятся различными для разных ν . Энергия вращения в этом случае зависит не только от вращательного квантового числа J , но и от колебательного квантового числа ν

$$\epsilon_{\text{вр}}(J, \nu) = hc \{ B_{\nu}(J+1)J - D_{\nu}(J+1)^2 J^2 + H_{\nu}(J+1)^3 J^3 \dots \}.$$

В результате этого для колеблющегося ротатора сумма по состояниям приобретает весьма громоздкий вид

$$\begin{aligned} q_{(\text{кол. вр})} &= \sum_{\nu} \sum_J (2J+1) \exp \left\{ -\frac{\epsilon_{\text{кол}}(\nu) + \epsilon_{\text{вр}}(\nu, J)}{kT} \right\} = \\ &= \sum_{\nu} e^{-\frac{\epsilon_{\text{кол}}(\nu)}{kT}} \sum_J e^{-\frac{\epsilon_{\text{вр}}(J, \nu)}{kT}}. \end{aligned} \quad (\text{III, 46})$$

Первоначальные расчеты в этой области проводились путем непосредственного суммирования. В дальнейшем был разработан ряд приближенных методов. Джиок и Оверстрит разложили в ряды экспоненциальные выражения

$$\exp \left\{ -\frac{hcD_{\nu}(J+1)^2 J^2}{kT} \right\}, \quad \exp \left\{ -\frac{hcH_{\nu}(J+1)^3 J^3}{kT} \right\}$$

и от суммирования по J перешли к интегрированию с использованием соотношения Эйлера — Маклорена, а затем провели суммирование по всем значениям колебательного квантового числа ν .

Дальнейшая разработка методов расчета связана главным образом с выбором приближенных уравнений, выражающих зависимость вращательных постоянных B_{ν} , D_{ν} , H_{ν} от квантового числа. Описание различных вариантов расчета $q_{(\text{кол. вр})}$ можно найти в литературе.

Колебательная сумма по состояниям. В общем случае колебания в молекулах являются ангармоническими. Потенциал такого вида, как это изображено на рис. 7, можно описать, например, формулой Морзе

$$u(r - r_0) = D \{ 1 - \exp[-\beta(r - r_0)] \}^2, \quad (\text{III, 47})$$

где $r - r_0$ — смещение от положения равновесия. Уравнение (III,47) не очень хорошо описывает зависимость потенциальной энергии от межъядерного расстояния в молекулах, но оно имеет то преимущество, что для потенциальной энергии в форме (III,47) удастся точно решить уравнение Шредингера. Колебательная энергия в этом случае равна

$$\epsilon_{\text{кол}} = hc\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - hc\omega x \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\nu = 0, 1 \dots \infty),$$

где ν — колебательное квантовое число; $\nu = c\omega$ — частота колебаний, сек^{-1} (ω — волновое число, см^{-1}); x — фактор ангармо-

ничности колебаний. Величину ωx можно найти непосредственно из колебательных спектров. Обычно $\omega x \ll \omega$ и при малых x энергия осциллятора

$$\varepsilon_{\text{кол}} \cong hc\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{III}, 48)$$

что отвечает решению уравнения Шредингера для гармонического осциллятора, когда потенциальная энергия системы записывается в виде

$$u(r - r_0) = \frac{1}{2} K(r - r_0)^2. \quad (\text{III}, 49)$$

Частота гармонического осциллятора колебаний согласно классической механике составляет

$$\nu = \omega c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}},$$

где μ — приведенная масса; K — постоянная квазиупругой силы, входящая в уравнение (III,49). Колебательная энергия гармонического осциллятора в классической механике

$$\varepsilon_{\text{кол}} (\text{класс}) = \varepsilon_{\text{кин}} + \varepsilon_{\text{пот}} = \frac{p^2}{2} + \frac{K(r - r_0)^2}{2}. \quad (\text{III}, 50)$$

Из квантово-механического выражения для энергии (III,48) и общего определения суммы по состояниям получаем для одной колебательной степени свободы гармонического осциллятора сумму по состояниям

$$q_{\text{кол}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{hc\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right)}{kT} \right\} = e^{-\frac{hc\omega}{2kT}} \left(1 + e^{-\frac{hc\omega}{kT}} + e^{-\frac{2hc\omega}{kT}} + \dots \right) = \frac{e^{-\frac{hc\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{hc\omega}{kT}}}, \quad (\text{III}, 51)$$

так как выражение в скобках в правой части уравнения (III,51) представляет собой геометрическую прогрессию со знаменателем $e^{-\frac{hc\omega}{kT}}$. Полученное выражение переписывают также в виде

$$q_{\text{кол}} = \frac{1}{e^{\frac{hc\omega}{2kT}} - e^{-\frac{hc\omega}{2kT}}} \equiv \left[2Sh \left(\frac{hc\omega}{2kT} \right) \right]^{-1}$$

При вычислении термодинамических функций величины q всегда входят в виде $kT \ln q$. Благодаря этому энергию нулевых колебаний

$$\varepsilon_{\text{кол}}(v=0) = \frac{hc\omega}{2}$$

обычно включают в общую энергию системы при $T=0$ и записывают более простое выражение

$$q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\omega}{kT}}}. \quad (\text{III, 52})$$

В классической механике энергия выражается соотношением (III,50), а сумма по состояниям равна

$$\begin{aligned} q_{\text{кол}}(\text{класс}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{p^2}{2\mu kT} - \frac{Kx^2}{2kT}\right\} \frac{dpdx}{h} = \\ &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2\mu kT}} dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{Kx^2}{2kT}} dx = \frac{1}{h} (2\pi\mu kT)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{K}\right)^{1/2} = \\ &= \frac{kT}{h} 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{K}} = \frac{kT}{hc\omega}, \end{aligned} \quad (\text{III, 53})$$

так как $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$. Через x здесь обозначено смещение

от положения равновесия $x=r-r_0$.

Уравнения (III,52) и (III,53) совпадают только при $\frac{hc\omega}{kT} \ll 1$, когда при разложении экспоненциальной функции в ряд можно ограничиться приближением $e^{-y} \approx 1-y$

$$q_{\text{кол}}(v) \cong \frac{1}{1 - \frac{hc\omega}{kT}} \approx \frac{kT}{hc\omega} = q_{\text{кол}}(\text{класс}) \text{ при } \frac{hc\omega}{kT} \ll 1.$$

Для валентных колебаний обычно $\omega > 1000 \text{ см}^{-1}$, что отвечает

$$\Theta_{\text{кол}} = \frac{hc\omega}{k} \sim 1000^\circ$$

(численно величина ω , выраженная в см^{-1} , примерно равна $\Theta^\circ K$). Поэтому при комнатных и близких к ним температурах суммы по состояниям для валентных колебаний в простых молекулах близки к 1, а их составляющие в термодинамических

функциях, зависящие от $\ln q_{\text{кол}}$, очень малы. Для деформационных колебаний величины ω могут быть заметно меньшими, а некоторые из нормальных колебаний сложных молекул также характеризуются малыми значениями ω . В этом случае колебательные суммы по состояниям достаточно велики, а для сложных молекул полимеров колебания атомов заметно сказываются на общих значениях энергии, энтропии и теплоемкости даже при невысоких температурах.

Электронная сумма по состояниям. Кроме поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, возможно также их электронное возбуждение. При этом обычно происходит изменение основных параметров молекул — межатомных расстояний (влияющих на вращательные постоянные) и частот колебаний ω . Это приводит к тому, что колебательные и вращательные суммы по состояниям являются различными для разных электронных уровней.

Вычисление электронной суммы по состояниям проводится методом непосредственного суммирования

$$q_{\text{эл}} = \sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i(\text{эл})}{kT}} = g_0 + g_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + \dots, \quad (\text{III}, 54)$$

где g_i — статистический вес («вырожденность») i -го электронного состояния; ϵ_i — энергия i -го электронного уровня, отсчитанная от энергии основного состояния. При температуре

$$T \ll \frac{\epsilon_1}{k}$$

энергетически возбужденные электронные состояния встречаются с исчезающе малой вероятностью и в электронной сумме по состояниям остается только статистический вес основного состояния

$$q_{\text{эл}} \cong g_0 = 2j_0 + 1,$$

где j_0 — суммарное значение квантового числа момента количества движения электрона в основном состоянии.

§ 6. СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ Z ДЛЯ СИСТЕМЫ В ЦЕЛОМ

В тех случаях, когда энергию молекулы можно представить в виде суммы, каждое слагаемое которой зависит только от одного квантового числа (или от независимых переменных в классической механике), общая сумма по состояниям молекулы выражается произведением сумм по состояниям для отдельных степеней свободы. При

$$\epsilon = \epsilon_{\text{пост}} + \epsilon_{\text{кол}}(v) + \epsilon_{\text{вр}}(J) + \epsilon_{\text{эл}}(g_0^{\text{эл}}) + \epsilon_{\text{яд}}(g_0^{\text{яд}})$$

сумма по состояниям отдельной молекулы приобретает вид

$$q_{\text{мол}} = q_{\text{пост}}^t q_{\text{кол}}^v q_{\text{вр}}^r q_{\text{эл}} q_{\text{яд}}, \quad (\text{III, 55})$$

где соответствующие величины q определяются уравнениями (III,37) — (III,54). Если m — число атомов в молекуле, то пространственное движение ядер в молекуле характеризуется $3m$ степенями свободы. Следовательно, числа t , v и r связаны уравнением

$$3m = t + v + r. \quad (\text{III, 56})$$

Поступательное движение частиц в пространстве отвечает значению $t=3$, тогда как для адсорбционных слоев возможны $t=2, 1$ и 0 . Линейные молекулы имеют две вращательные степени свободы (для третьей $I=0$) и $r=2$, тогда как для жестких нелинейных молекул число вращательных степеней свободы $r=3$. По известным значениям m , t и r однозначно определяется число колебательных степеней свободы v . В сложных молекулах появление внутренних вращательных степеней свободы связано с исчезновением такого же числа колебательных степеней свободы.

Если система в целом содержит N одинаковых и независимо движущихся в пространстве молекул, то энергия системы равна сумме энергий отдельных молекул. Поскольку состояние одной молекулы не зависит от состояния другой, то, казалось бы, сумма по состояниям системы в целом должна равняться произведению N сомножителей — $q_{\text{мол}}$ — сумм по состояниям для отдельных молекул

$$Z_{\text{сист}} = q_{\text{мол}}^N.$$

Однако это не совсем так. В действительности величины $Z_{\text{сист}}$ и $q_{\text{мол}}$ связаны уравнением

$$Z_{\text{сист}} = \frac{q_{\text{мол}}^N}{N!}. \quad (\text{III, 57})$$

Появление множителя $N!$ объясняется неразличимостью элементарных частиц. В поступательной сумме по состояниям для системы, содержащей N частиц,

$$\sum_1^{\infty} \dots \sum_1^{\infty} \exp \left\{ - \frac{\hbar^2 (n_1^2 + \dots + n_N^2)}{8ml^2kT} \right\} \quad (\text{III, 58})$$

число состояний, по которым должно производиться суммирование, — это число различных волновых функций, совместимых с заданным значением поступательной энергии N молекул.

Перестановка двух частиц не дает нового микросостояния, однако в (III,58) перестановка двух троек квантовых чисел, описывающих три степени свободы для каждой из частиц, дает два равных по величине слагаемых. Для N частиц общее число перестановок равно $N!$, и столько раз в (III,58) повторяется каждое различимое микросостояние. Деление на $N!$ устраняет эту погрешность. Появление множителя $N!$ не влияет на расчет энергии, теплоемкости или давления — величин, зависящих от производных $\ln Z_{\text{сист}}$ по температуре и объему, однако при вычислении энтропии или химического потенциала отсутствие $N!$ в выражении для суммы по состояниям системы приводит к противоречию результатов расчета с опытными данными.

Для одноатомных газов

$$Z_{\text{сист}} N! = q_{\text{пост}}^{3N} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} v^N,$$

а энтропия S

$$S = k \ln Z_{\text{сист}} + kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{сист}}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + Nk \ln \frac{ve}{N} + \frac{3}{2} Nk, \quad (\text{III, 59})$$

$$\text{так как } N! \approx \left(\frac{N}{e} \right)^N.$$

Если в выражении для $Z_{\text{сист}}$ не производится деления на $N!$, то для энтропии S вместо правильного соотношения (III,59) получается

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + Nk \ln v + \frac{3}{2} Nk.$$

Различие состоит в том, что (III,59) в соответствии с опытными данными описывает зависимость энтропии и химического потенциала от концентрации $\frac{N}{v}$, тогда как в последнее соотношение входит только общий объем системы.

Между тем возможность достичь равновесие при химическом превращении в гомогенной системе определяется только зависимостью энтропии от концентраций компонентов, а не общим объемом системы. Поэтому деление на $N!$ использовалось в статистической термодинамике давно, хотя квантово-механическая природа этой операции была осознана значительно позже.

Деление на $N!$ производится для поступательной суммы по состояниям газов или жидкостей, так как перестановки молекул в пространстве связаны с их поступательным движением. В кристаллах молекулы фиксированы в узлах решетки и для них характерно только колебательное (редко — вращательное) движение. Положение молекулы задается координатами

соответствующих узлов решетки. В подобных системах не производится деления на $N!$ при вычислении суммы по состояниям в однокомпонентных кристаллах.

§ 7. ТЕОРЕМА РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ И «ЗАМОРАЖИВАНИЕ» СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

При вычислении энергии и теплоемкости с помощью сумм по состояниям в классической статистике была сформулирована, казалось бы, довольно общая теорема равнораспределения, которая тем не менее противоречила многим опытным данным. С появлением квантовой механики удалось установить причину расхождений и показать, что теорема равнораспределения — это лишь некоторый предельный закон.

В классической механике энергию частицы для широкого класса систем можно представить в виде квадратичной функции от импульсов p и координат q

$$\varepsilon_{\text{класс}} = \sum a_i p_i^2 + \sum b_j q_j^2. \quad (\text{III}, 60)$$

Поскольку классическое выражение для суммы по состояниям определяется значением интегралов вида

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ \frac{a_i p_i^2}{kT} \right\} dp_i = \sqrt{\frac{\pi kT}{a_i}}$$

или

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ \frac{b_j q_j^2}{kT} \right\} dq_j = \sqrt{\frac{\pi kT}{b_j}},$$

то величина $\ln q_{\text{мол}}$ всегда содержит $\ln T^{1/2}$ на каждое слагаемое в (III,60), или, как говорят, на каждый «квадратичный член», независимо от физической природы рассматриваемой системы. Благодаря этому в энергии системы

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{мол}}}{\partial T} \right) \nu$$

на каждое такое слагаемое появляется составляющая $1/2 kT$, а в теплоемкость входит $\frac{1}{2} k$. Это и есть теорема равнораспределения, согласно которой средняя энергия или теплоемкость системы определяются только числом слагаемых в выражении для энергии (III,60) и не зависит от природы изучаемых степеней свободы — поступательных, вращательных или колебательных. При этом на одну колебательную степень свободы приходится энергия kT и теплоемкость k , так как колебательная

энергия — это сумма кинетической и потенциальной энергии, т. е. одна колебательная степень описывается двумя «квадратичными членами». Отклонения от этого закона ожидалось в классической механике только для сложных видов колебаний, для которых потенциальная энергия пропорциональна $K(r-r_0)^n$, где $n \neq 2$.

Между тем опытные данные часто приводят к совершенно иным результатам. Например, молекула H_2 имеет три поступательные, две вращательные и одну колебательную степень свободы, но при комнатных температурах теплоемкость водорода близка к $\frac{5}{2}Nk$ вместо $\frac{7}{2}Nk$, а при низких температурах (ниже $-196^\circ C$) теплоемкость падает до $\frac{3}{2}Nk$. С точки зрения теоремы равномерного распределения это как бы говорит об отсутствии у молекулы водорода колебательной степени свободы при комнатной температуре и об исчезновении вращательных степеней свободы при температурах ниже $-196^\circ C$.

Причина отклонений от теоремы равномерного распределения состоит в том, что законы классической механики при вычислении сумм по состояниям дают те же результаты, что и квантово-механический расчет, только при температурах

$$T \gg \frac{\Delta \epsilon}{k} \text{ или } kT \gg \Delta \epsilon,$$

где $\Delta \epsilon$ — расстояние между соседними уровнями энергии. Для поступательного движения это выполняется практически всегда, для вращательного движения молекулы в целом ограничения возникают только для таких легких молекул, как водород при низких температурах, тогда как для колебаний простых молекул указанное условие обычно выполняется лишь при температурах, значительно более высоких, чем комнатная. Во всех случаях, когда

$$T \ll \frac{\Delta \epsilon}{k}, \tag{III, 61}$$

практически все молекулы находятся на первом уровне энергии, и соответствующая сумма по состояниям равна просто g_0 — «вырожденности» низшего энергетического уровня. Такие степени свободы называют замороженными и к ним не применима классическая статистика. До тех пор, пока выполняется условие (III,61), увеличение температуры в системе не приводит к переходу заметного числа молекул на высшие уровни, и наличие данной степени свободы не сказывается на средней энергии или теплоемкости. Сумма по состояниям остается постоянной и равной g_0 .

Интересная картина наблюдается при «размораживании» степеней свободы, когда теплоемкости при некоторых температурах могут превышать значения, даваемые классической механикой. Рассмотрим для примера заторможенное вращение. При

$$T \ll \frac{u_0}{k},$$

где u_0 — энергетический барьер внутреннего вращения, система совершает крутильные колебания, и для достаточно низких температур сумма по состояниям $q_{\text{зат. вр}} \approx 1$. При

$$T \gg \frac{u_0}{k}$$

происходит свободное вращение, чему соответствует «классическое» значение средней энергии $\frac{1}{2}kT$. Благодаря этому средняя энергия заторможенного вращения в зависимости от температуры должна иметь точку перегиба, так как от значения $u_{\text{зат. вр}}(T) = 0$ при $T > 0$ она должна перейти в линейную функцию $U_{\text{зат. вр}}(T) = \frac{1}{2}kT$. Составляющая теплоемкости, связанная с заторможенным вращением

$$c_{v \text{ зат. вр}} = \left(\frac{\partial U_{\text{зат. вр}}}{\partial T} \right)_v,$$

имеет максимум в точке перегиба кривой $u_{\text{зат. вр}}(T)$ (рис. 8), а постоянное значение $c_{v \text{ зат. вр}}$, согласующееся с результатами классической механики, достигается при

$$T \gg \frac{u_0}{k}.$$

Схематически это показано на рис. 8 и 9.

§ 8. ЭНТРОПИЯ В ТЕРМОДИНАМИКЕ И СТАТИСТИКЕ

Энтропия — координата состояния, соответствующая теплообмену. В термодинамике отмечают два ее свойства, которые делают ее аналогичной другим координатам состояния (объему, заряду, массе). К ним относятся «сохранение» энтропии при протекании обратимых процессов и аналогичность выражения для количества теплоты

$$dQ = TdS$$

и обобщенных работ различного типа

$$dA_k = P_k dx_k.$$

Вместе с тем энтропия отличается от остальных координат состояния. В общем случае для энтропии не соблюдается закон сохранения. В системах с постоянной энергией и объемом (замкнутых системах) энтропия может только возрастать

$$(dS)_{U, v} \geq 0,$$

а равновесию системы отвечает максимум S . Энтропия обладает необычной зависимостью от своей обобщенной силы — температуры

$$S(T) \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0.$$

Все эти особенности делают определение энтропии в термодинамике весьма формальным и достаточно бедным по содержанию.

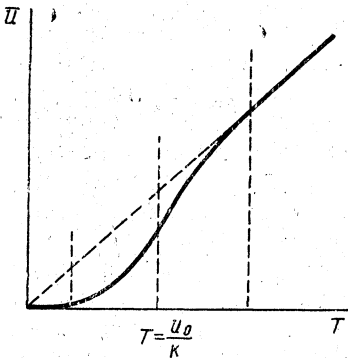


Рис. 8. Средняя энергия заторможенного вращения при различных температурах

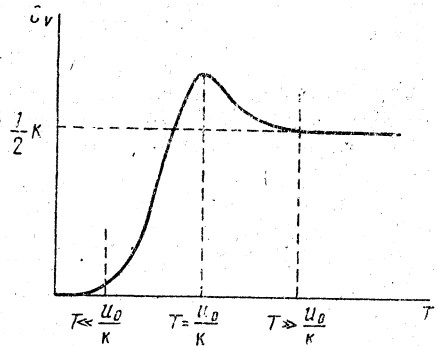


Рис. 9. Составляющая теплоемкости, зависящая от заторможенного вращения в молекуле

жанию, так как перечисленные свойства никак не объясняются. Другие определения энтропии, такие как «мера деградации» энергии или «мера вероятности состояния», чаще оказываются неправильными, ибо они относятся только к некоторым специально подобранным случаям. Статистические определения энтропии обладают тем преимуществом, что они позволяют установить причину появления тех или иных свойств энтропии и дать им истолкование в молекулярной теории.

Для вычисления энтропии в статистике используется уравнение, которое в общей форме имеет вид

$$S = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v = k \ln \Sigma \Omega_h e^{-\frac{E_h}{kT}} + \frac{U - U_0}{T}, \quad (\text{III, 62})$$

где Z — сумма по состояниям системы в целом; Ω_h — число состояний системы в целом, отвечающее ее энергии E_h , $u - u_0 = \bar{E}$ —

средний избыток энергии системы при температуре T над ее значением при $T=0$.

От (III,62) целесообразно перейти к приближенным соотношениям, которые имеют более простой физический смысл. Фактически в статистике используют два типа уравнений для энтропии и свободной энергии. Одни позволяют производить точные расчеты, а другие — анализировать физический смысл получаемых соотношений. Сумма по состояниям для системы в целом

$$Z(\text{сист}) = \sum_k \Omega_k e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (\text{III, 63})$$

обладает одной важной особенностью. Независимо от природы взаимодействия частиц в системе по мере увеличения числа входящих в нее молекул произведение $\Omega_k e^{-\frac{E_k}{kT}}$ с ростом k проходит через все более резкий максимум. Для поступательного и вращательного движения это наблюдается и для отдельных молекул (максимум на кривой распределения молекул по скоростям), но в макроскопических системах острота максимума настолько велика, что практически «распределения» уже нет — с подавляющей вероятностью система обладает средней энергией E , характеризуемой числом микросостояний Ω .

Величину Ω_k можно определить как число ячеек фазового пространства, пересекающее гиперповерхность $E=E_k$, или как частное от деления объема тонкого слоя, прилегающего к поверхности $E=E_k$ (толщина слоя определяется размером ячейки) на объем одной ячейки, равный h^{Nf} (Nf — число степеней свободы)

$$\Omega_k = \frac{\Delta\Gamma(E=E_k)}{h^{Nf}(N!)}$$

Деление на $N!$ проводится для систем, обладающих поступательным движением частиц. Величина $\Delta\Gamma_k$ растет вместе с ростом числа измерений Γ -пространства. Для макроскопических систем Ω имеет порядок 10^N . С другой стороны, средняя энергия системы растет вместе с числом частиц, это делает для системы доступными все более высокие уровни энергии E_k . Поскольку $e^{-\frac{E_k}{kT}}$ резко убывающая, а Ω — резко возрастающая функция от числа частиц, то их произведение проходит через максимум. Для макроскопических значений N это позволяет вместо $\ln Z$ вообще взять только логарифм наибольшего слагаемого в сумме по состояниям системы:

$$S \approx \frac{E}{T} + k \ln Z \approx k \ln \Omega(\bar{E}) e^{-\frac{E}{kT}} + \frac{E}{T} = k \ln \Omega. \quad (\text{III, 64})$$

Последнее связано и с тем, что в энтропийных единицах $k = \frac{R}{N}$ очень малая величина — порядка 10^{-23} , а $Z \sim 10^N$. Поэтому соотношение (III,64) в высшей степени нечувствительно к численному значению Z . Так, наибольшее слагаемое в (III,63), т. е. $\Omega(\bar{E}) \frac{E}{kT}$, всегда значительно меньше суммы всех остальных, но соотношение (III,64) все равно останется достаточно точным. Если вместо Z взять величину, отличающуюся от нее в 10^{10} или даже в 10^{10}^{10} раз, то ошибка останется ничтожной

$$k \ln Z = k \ln 10^{10^{10}} + k \ln \bar{Q} \approx k \Omega(E) + 10^{-13},$$

так как при $N=10^{23}$ и не слишком низких температурах $S = k \ln \Omega$ имеет порядок 1—100. Однако это не означает, что в молекулярных суммах по состояниям q можно делать такие же ошибки. Если, например, ошибиться вдвое при оценке q_0 (вырожденности основного состояния отдельной молекулы), то при вычислении $\Omega(E)$ ошибка составит 2^N (каждое состояние молекулы комбинируется с каждым состоянием остальных молекул), а погрешность вычисления энтропии окажется равной

$$k \ln 2^N \sim Nk.$$

Этой величиной уже нельзя пренебречь.

Соотношение (III,64) имеет следующий смысл. Когда рассматриваются уровни системы в целом и число микросостояний, реализующих эти состояния, то для систем, построенных из огромного числа молекул, энтропия с достаточной точностью определяется просто числом микросостояний, отвечающих средней энергии системы

$$S = k \ln \Omega(E) = k \ln \Delta \Gamma(E) + \text{const.} \quad (\text{III, 65})$$

Это знаменитое уравнение Больцмана, который величину $\Omega(\bar{E})$ называл *термодинамической вероятностью* системы. Нечувствительность формулы Больцмана к способу определения величины $\Omega(E)$ часто используется для оценочных расчетов и сравнения энтропий в различных состояниях системы. Это уравнение используется при обсуждении в молекулярно-статистической теории физического смысла энтропии. Однако применение для $\Omega(E)$ термина «термодинамическая вероятность» вместо более точного «числа микросостояний» приводит к неясностям при обсуждении свойств энтропии. Дело в том, что вероятность определена однозначно, тогда как $\Omega(E)$ в общем случае не является мерой вероятности системы.

Вероятность обнаружить молекулу в заданном состоянии пропорциональна

$$g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}},$$

а для макроскопической системы — величине

$$\Omega_i e^{-\frac{E_i}{kT}}.$$

Если сравниваются вероятности двух состояний макроскопической системы при одинаковой температуре T , то отношение вероятностей равно

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{\Omega_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}}{\Omega_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}}$$

откуда при $T = \text{const}$

$$\ln \frac{w_1}{w_2} = -(E_1 - kT \ln \Omega_1) + (E_2 - kT \ln \Omega_2) = F_2 - F_1,$$

где F — свободная энергия системы. Таким образом, в согласии с термодинамикой мерой «вероятности» состояния системы при постоянных температуре и объеме является взятая с обратным знаком свободная энергия

$$w_i \sim -F_i = -E_i + kT \ln \Omega(E_i),$$

а совсем не величина Ω_i , определяющая энтропию. И только когда сравниваются вероятности двух состояний замкнутой системы с одинаковой энергией ($E_1 = E_2$)

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2},$$

вероятность однозначно связана с энтропией. Это имеет тот смысл, что переход замкнутой системы в наиболее вероятное состояние означает попросту ее переход в то состояние, которое реализуется наибольшим числом различных способов (так как все микросостояния при постоянной энергии равноправны). Этим объясняется стремление энтропии замкнутой системы к максимуму.

В связи с тем, что замкнутые системы представляют для химии меньший интерес, чем изотермические системы, сопоставление энтропии с «вероятностью состояния» часто приводит к ошибкам.

Эти же соотношения позволяют понять свойства энтропии, связанные с теоремой Нернста. При достаточно низких температурах, как бы ни был мал интервал энергий между соседними уровнями, всегда можно выбрать настолько малую температуру T , чтобы выполнялось условие

$$Z(\text{сист}) = \sum \Omega_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = \Omega_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + \Omega_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots \approx \Omega_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

$$S \rightarrow k \ln \Omega_1,$$

где Ω_i — «вырожденность» или число микросостояний, отвечающее наименьшему уровню энергии системы в целом $E=E_1$. Если каждая молекула системы имеет единственное состояние с наименьшей энергией, то $\Omega_i=N$. При $N=10^{23}$

$$S = k \ln N \sim 10^{-21} \text{ кал/град} \cdot \text{моль},$$

что является величиной неизмеримо малой («нулем» в физической теории). Однако, если в основном состоянии $g_1=2$, то $\Omega=2^N$ и $S=kN \ln 2=1,37 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$. Наличие таких тел не согласуется с формулировкой Планка ($S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$), но не противоречит теореме Нернста (для всех процессов $\Delta S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$).

Следует также подчеркнуть, что теорема Нернста объяснима только в квантовой механике. Если энергия изменяется непрерывно, то при сколь угодно малой (но отличной от нуля) температуре всегда будет существовать набор возможных состояний вблизи энергии $\epsilon=kT$, и энтропия не будет равной нулю.

Используя результаты классической механики, ни при какой отличной от нуля температуре нельзя получить

$$S = 0,$$

тогда как квантово-механические уравнения для энергии могут определять интервалы между соседними уровнями, значительно превышающими kT , что соответствует близким к нулю составляющим энтропии, если основное состояние системы не вырождено. Соотношения (III,62) или (III,65) описывают в статистической теории все свойства энтропии. При этом не возникает необходимость в специальных допущениях, таких как теорема Нернста. Более того, (III,62) показывает не только почему выполняется теорема Нернста, но и определяет те случаи, когда она не выполняется. Поэтому с появлением обоснованной статистической теории теорема Нернста потеряла значение «третьего начала» термодинамики.

ГЛАВА IV

ГАЗЫ И ЖИДКОСТИ

§ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВ

Рассмотрим, как вычисляют термодинамические функции газов. Для этого достаточно разобрать расчет U , H и S , так как F и G , а также производные от термодинамических функций вычисляются по общим правилам.

Энергию системы U можно найти, интегрируя выражение для dU

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv = c_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv. \quad (\text{IV}, 1)$$

Теплоемкость $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ определяют калориметрически, а производную $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ можно вычислить по известному уравнению состояния газа или определить на опыте. $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ находят следующим образом. Из уравнения

$$dU = TdS - pdv$$

вытекает, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p, \quad (\text{IV}, 2)$$

так как из соотношений Максвелла (см. § 2, гл. II)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Теперь из уравнения состояния можно вычислить $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ и тем самым определить $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$.

Для определения энергии

$$U = U_0 + \int c_v dT + \int \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv$$

нужно знать теплоемкость газа и его уравнение состояния или непосредственно определить $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T$ при постоянном значении T .

В последнем случае используют опытные данные зависимости энергии газа от объема при постоянной температуре. Такие опыты впервые проводил Джоуль. В них определялось изменение температуры газа при его перепускании из заданного объема в предварительно откачанный сосуд, а система в целом оставалась изолированной, т. е. для нее $dU=0$.

Из (IV,1) видно, что при постоянной энергии

$$\alpha_U = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_U = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v} = \frac{p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)}{c_v},$$

Поскольку $c_v > 0$, из приведенного выражения следует, что изменение температуры в опытах Джоуля свидетельствует о неравенстве нулю производной $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T$. С другой стороны, если по опытным данным найдена зависимость α_U от температуры, то интегрированием полученного выражения можно найти уравнение состояния. Однако такие данные не очень точны и лучшие результаты дает изучение эффекта Джоуля — Томсона по адиабатическому дросселированию газов.

Дросселирование газа — это его прохождение через некоторое сопротивление, за счет которого по обе стороны устанавливаются различные давления (p_1 и p_2). Для потока газа через теплоизолированную трубку, т. е. когда $dQ=0$, уравнение баланса энергии имеет вид

$$U_2 - U_1 + A = 0.$$

В связи с тем, что $A = p_2 v_2 - p_1 v_1$, написанное уравнение эквивалентно условию постоянства энтальпии газа H при дросселировании

$$H_2 = U_2 + p_2 v_2 = U_1 + p_1 v_1 = H_1.$$

Аналогично предыдущему из выражения

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

следует, что для адиабатического дросселирования ($dH=0$) изменение температуры можно использовать для вычисления коэффициента Джоуля — Томсона α_H

$$\alpha_H = \left(\frac{dT}{dp} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{c_p}$$

Входящая сюда производная $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$ вычисляется так же, как и $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T$. Из уравнения

$$dH = TdS + vdp$$

получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + v = - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v, \quad (IV, 3)$$

так как соотношения Максвелла дают

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

Теперь для искомого коэффициента Джоуля — Томсона получится выражение

$$\alpha_H = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} \quad (IV, 4)$$

Поскольку теплоемкость $c_p > 0$, изменение температуры при адиабатическом дросселировании (т. е. $\alpha_H \neq 0$) означает, что энтальпия системы зависит от давления, а энергия — от объема. Описанные эффекты используются для получения низких температур. Из (IV,4) можно вычислить α_H , если известно уравнение состояния, или использовать их для построения уравнения состояния, если измерены α_H .

Уравнения (IV,2) и (IV,3) позволяют легко найти зависимость теплоемкостей c_v и c_p от объема и давления

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right) \quad (IV, 5)$$

и совершенно аналогично

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right) \quad (IV, 6)$$

Разность теплоемкостей, выраженная через соответствующие производные, равна

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \\ &= \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \right\} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}, \end{aligned}$$

так как

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

Найдем теперь энтропию газа как функцию v и T . Выражение для dS

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv$$

можно переписать в виде

$$dS = \left(\frac{c_v}{T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv,$$

поскольку

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \text{ и } \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Интегрирование полученного выражения дает нужное соотношение

$$S = S_0 + \int \frac{c_v}{T} dT + \int \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv. \quad (\text{IV, 7})$$

Чтобы вычислить энтропию, необходимо знать теплоемкость c_v и уравнение состояния, позволяющее вычислить $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$.

Энтропия газа как функция p и T определяется аналогично

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp.$$

Интегрирование этого выражения дает

$$S = S_0 + \int \frac{c_p}{T} dT - \int \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp.$$

Используя соотношения (IV,2)—(IV,8), можно получить многочисленные соотношения для остальных термодинамических функций газов.

§ 2. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Идеальным называют газ, описываемый уравнением состояния

$$pv = nRT, \quad (\text{IV}, 9)$$

где n — число молей; R — универсальная газовая постоянная. Это уравнение является предельным в том смысле, что оно относится также к свойствам всех реальных газов при достаточно низких давлениях и высоких температурах, когда потенциальной энергией взаимодействия можно пренебречь по сравнению со средней кинетической энергией частиц. Уравнение (IV,9) было получено при экспериментальном изучении свойств реальных газов и включает в себя ряд более частных эмпирических закономерностей.

Калорические свойства идеального газа можно найти, используя приведенные выше соотношения (IV,2)—(IV,5).

$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$, так как из (IV,9) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}.$$

Благодаря этому для идеального газа

$$dU = c_v dT$$

или

$$U = U_0 + c_v T,$$

а энтальпия

$$H = U_0 + (c_v + R) T = U_0 + c_p T.$$

Теплоемкости c_p и c_v для идеального газа не зависят от объема и давления

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right) = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) = 0 \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right) = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right) = 0,$$

а,

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{pv}{T} = nR. \quad (\text{IV}, 10)$$

Энтродия идеального газа $S(v, T)$ согласно (IV, 7) равна

$$S(v, T) = S(v, 0) + c_v \ln T + nR \ln v. \quad (\text{IV}, 11)$$

Энтропия идеального газа как функция давления и температуры имеет вид

$$S(p, T) = S(p, 0) + c_p \ln T - nR \ln p. \quad (\text{IV}, 12)$$

Величины F и G в расчете на 1 моль идеального газа

$$F = U_0 + c_v T - TS_0 - c_v T \ln T - RT \ln v; \quad (\text{IV}, 13)$$

$$G = U_0 + c_p T - TS_0 - c_p T \ln T + RT \ln p.$$

Химический потенциал однокомпонентного газа — это мольное значение F для заданного v или мольное значение G для заданного p . Наиболее удобно использовать второе определение

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln p,$$

где $\mu_0(T)$ — функция от температуры, вид которой ясен из (IV,13). Для расчета химических равновесий важно, что μ_0 содержит постоянную уровня отсчета энергии U_0 . Величины U_0 и теплоемкости c_p зависят от природы газа. Статистические методы расчета свойств идеальных газов излагаются в § 8 этой главы.

§ 3. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Силы межмолекулярного взаимодействия, которыми допустимо пренебречь при достаточно низких давлениях и высоких температурах, в общем случае приводят к такому усложнению свойств реальных газов, что ни одно из более чем трехсот предложенных уравнений состояния не может описать свойства всех реальных газов во всем диапазоне изменения переменных, т. е. до сжижения газов. Поскольку изучение свойств реальных газов дает один из методов изучения межмолекулярных сил, проблема уравнения состояния реальных газов приобрела в статистической термодинамике общее значение. Свойства реальных газов отличаются от идеальных следующим.

1. Изотермы реальных газов систематически отклоняются от уравнения (IV,9), причем для температур, лежащих ниже определенного предела

$$T < T_{\text{кр}},$$

возможно сжижение газа. Это явление целиком определяется отклонениями поведения газа от идеального. Изотермы приобретают вид, показанный сплошными линиями на рис. 10. Определение критических параметров упрощается благодаря эмпирическому правилу «прямолинейного диаметра».

$$\rho = \frac{1}{2}(\rho_{ж} + \rho_{г}) = a - bT,$$

где ρ — плотность; a и b — постоянные.

2. Зависимость произведения $p\nu$ от p при постоянной температуре имеет вид, показанный на рис. 11, т. е. сжимаемость газов не является величиной постоянной. Интересно, что в области экстремума функции $p\nu(p)$ (см. рис. 11) выполняется закон Бойля $p\nu = \text{const}$, но при этом обычно $p\nu \neq RT_1$.

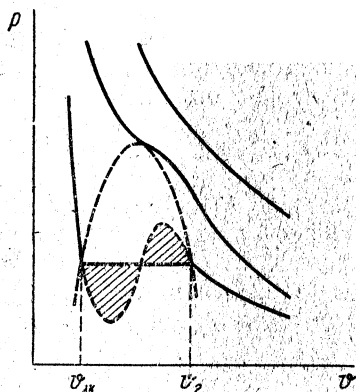


Рис. 10. Изотермы $p-\nu$ реальных газов

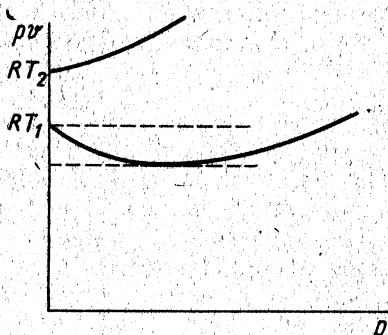


Рис. 11. Диаграмма Амага для реальных газов

3. В общем случае теплоемкость c_v зависит от объема, а величина c_p — от давления. Однако довольно часто первая из этих величин близка к нулю, в то время как другая $\frac{\partial c_p}{\partial p} \neq 0$.

Для нахождения уравнений состояния используют ряд методов. Простейший из них состоит в подборе функции $f(p, \nu, T)$. К недостаткам этого метода относится то, что найденные уравнения часто оказываются мало пригодными вне заданного интервала изменения параметров. Более того, передавая правильно соотношения между параметрами p, ν и T , они могут плохо передавать calorические свойства, зависящие от вторых и более высоких производных. Например, из соотношений

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) - p \text{ и } \left(\frac{\partial c}{\partial p}\right) = -T \left(\frac{\partial^2 \nu}{\partial T^2}\right)$$

видно, что уравнение, описывающее с достаточной точностью связь между давлением, объемом и температурой системы, менее точно определяет $\left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_T$ и может дать очень большую ошибку (даже ошибку в знаке) при вычислении зависимости теплоемкости от давления.

Поэтому подбор функций $f(p, v, T)$ стараются комбинировать с другими данными. Если известна зависимость α_H от температуры, то из соотношения (IV,4) в форме уравнения

$$\alpha_H = \frac{1}{c_p} \left\{ T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) - v \right\} = \frac{T^2}{c_p} \frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)_p}{\partial T}$$

видно, что

$$\frac{v}{T} = \int \frac{\alpha_H(T) c_p dT}{T^2} + f(p).$$

Неопределенную функцию $f(p)$ находят из предельного условия: при $\alpha=0$ $pv=nRT$, т. е. $f(p) = \frac{nR}{p}$.

Уравнение состояния в виде

$$\frac{v}{T} = \frac{nR}{p} + \int \frac{\alpha(T) c_p dT}{T^2} \quad (\text{IV, 14})$$

имеет тот недостаток, что оно может резко расходиться с опытом вне области температур, где определена функция α_H , а трудность проблемы состоит в том, что коэффициенты Джоуля—Томсона α_H обычно не известны в достаточно широком интервале температур.

Точно так же, если известна зависимость c_p от давления и температуры, уравнение состояния можно найти, дважды интегрируя соотношение

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right).$$

Входящие сюда две неизвестные функции от давления опять находятся из предельных условий: $v = \frac{nRT}{p}$ при $v \rightarrow \infty$ и $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) = \frac{nR}{p}$ при $v \rightarrow \infty$. Здесь приходится встречаться с теми же неудобствами, как и при использовании (IV,14). Причина этого — использование теоретически необоснованных экстраполяционных формул для теплоемкости $c_p(p, T)$ или коэффициента Джоуля—Томсона $\alpha_H(T, p)$, которые могут резко расходиться с опытом вне изучаемой области изменения давления и температуры.

§ 4. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Особое значение в физике имеют уравнения состояния, выражающие те или иные физические идеи относительно строения газов.

Первое из таких уравнений было предложено Дюпре (1864) в форме

$$p(v - b) = nRT,$$

где постоянная b определялась собственным объемом молекул.

При понижении температуры межмолекулярное взаимодействие приводит к образованию жидкости. Это эквивалентно появлению некоторого *внутреннего давления* Π , вызванного наличием межмолекулярных сил. Первоначально это давление Π учитывалось в общей форме (Гирн, 1867). Для одного моля

$$(p + \Pi)(v - b) = RT,$$

а затем в 1873 г. Ван-дер-Ваальс предложил свое знаменитое уравнение состояния

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (IV, 15)$$

Это уравнение сохранило свое значение до сих пор, несмотря на его относительно небольшую точность. С 1873 г. проводились многочисленные попытки его улучшить. Принципиальное значение уравнения Ван-дер-Ваальса определяется следующими тремя обстоятельствами:

1. Оно получено из модельных представлений о свойствах реальных газов и жидкостей, а не является итогом чисто эмпирических попыток подобрать в общем виде функцию $f(p, v, T)$.

2. Найденное уравнение оказалось предельным типом уравнения состояния реального газа. Большинство других уравнений состояния строится на его основе (кроме уравнений в вириальной форме, которые рассматриваются в § 6).

3. Поставлен вопрос об общем уравнении состояния для сжатых газов и жидкостей. В этом отношении уравнение Ван-дер-Ваальса имеет преимущества даже перед наиболее точными уравнениями состояния реальных газов — уравнениями с вириальными коэффициентами. Однако трудность этой проблемы связана с отсутствием статистической теории фазовых переходов. Здесь преимущества уравнения (IV,15) являются только качественными, так как ни одно из известных уравнений состояния пока не описывает с необходимой точностью фазовые переходы газа в жидкость.

Сам Ван-дер-Ваальс считал, что причиной отклонений от его уравнения является ассоциация молекул в газовой фазе, которую не удастся скомпенсировать учетом зависимости от объема и температуры параметров a и b в уравнении (IV,15), не вводя новых эмпирических постоянных. Всего Ван-дер-Ваальс предложил 7 вариантов своего уравнения, последнее из которых относится к 1911 г. и содержит 5 эмпирических постоянных. Два

варианта уравнения (IV,15) предложил Клаузиус и оба они связаны с усложнением постоянной a . Больцман, предложивший три уравнения типа (IV,15), изменял выражения для постоянной b . Сейчас известно около 150 уравнений типа (IV,15) с разным числом эмпирических постоянных, но главный вывод состоит в том, что ни одно из этих уравнений, содержащих меньше 5 параметров, не оказалось достаточно точным для реальных газов в широком диапазоне изменения параметров p , v , T и все они фактически непригодны в области конденсации газов.

Из простых уравнений с двумя индивидуальными постоянными наиболее точные результаты дает уравнение Дитеричи

$$e^{-\frac{a}{vRT}} p (v - b) \stackrel{!}{=} RT; \quad (\text{IV}, 16)$$

для малых давлений широко используется уравнение Даниэля — Бертло.

Найдем энергию, энтропию и химический потенциал для газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

Для вычисления энергии необходимо знать $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$. Используя уравнение (IV,2), находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{a}{v^2} > 0. \quad (\text{IV}, 17)$$

Интегрируя выражение

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv,$$

получаем энергию U как функцию T и v

$$U = U_0 + c_v T - \frac{a}{v}, \quad (\text{IV}, 18)$$

так как для газа Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}; \quad \frac{\partial c_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0.$$

Отличие от свойств идеального газа здесь проявилось в появлении слагаемого $\frac{a}{v}$, имеющего смысл средней энергии притяжения молекул газа.

Энтропию S легко найти из (IV,8), если использовать приведенное выше выражение для $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$. На 1 моль

$$S = S_0 + c_v \ln T + R \ln (v - b). \quad (\text{IV, 19})$$

Химический потенциал чистого вещества — это мольное значение свободной энергии F для данных значений T и v или мольное значение G для данных T и p . Наиболее просто необходимый результат можно получить, рассматривая $F(v, T)$. Из (IV,18) и (IV,19) следует, что для газа Ван-дер-Ваальса химический потенциал равен

$$\begin{aligned} \mu_0(T) &= U_0 - TS_0 + c_v(T - T \ln T) - \frac{2a}{v} + RT \ln (v - b) = \\ &= \mu_0(T) - \frac{2a}{v} + RT \ln (v - b), \end{aligned} \quad (\text{IV, 20})$$

где

$$\mu_0(T) = U_0 - TS_0 + c_v(T - T \ln T).$$

Для газа Ван-дер-Ваальса теплоемкость c_v не зависит от объема $\frac{\partial c_v}{\partial v} = 0$, но теплоемкость c_p зависит от давления

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \neq 0.$$

В связи с этим разность теплоемкостей $c_p - c_v$ зависит от мольного объема

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTv^3}(v-b)^2}.$$

§ 5. ТЕОРЕМА О СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса приобрело большое значение в термодинамике не только как первое уравнение состояния реальных газов, но и в связи с тем, что его исследование позволило высказать ряд общих суждений о свойствах реальных газов. Уравнение (IV,15) описывает семейство изотерм, изображенных на рис. 10.

Ниже критической температуры уравнение имеет три действительных корня, которые по Ван-дер-Ваальсу описывают равновесие пара и жидкости. Положение изотермы в двухфазной области (пунктир на рис. 10) определяется не из уравнения состояния, а из общего условия, что суммарная работа изотер-

мического цикла равна нулю, т. е. должны быть равны площади, заштрихованные на рис. 10.

Для дальнейшего важно то, что в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\text{кр}} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{\text{кр}} = 0.$$

Вместе с уравнением (IV,15) это дает три алгебраических уравнения; позволяющие исключить все три постоянные (IV,15): две индивидуальные постоянные a и b и универсальную постоянную R , и в общей форме выразить их через параметры критической точки — $T_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$ и $v_{\text{кр}}$

$$a = 3p_{\text{кр}} v_{\text{кр}}^2; \quad b = \frac{1}{3} v_{\text{кр}}; \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} \quad \text{или} \quad \frac{p_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = 0,375.$$

Если ввести приведенные параметры

$$\pi = \frac{p}{p_{\text{кр}}}, \quad \varphi = \frac{v}{v_{\text{кр}}} \quad \text{и} \quad \theta = \frac{T}{T_{\text{кр}}},$$

то вместо (IV,15) можно написать уравнение, общее для всех веществ, подчиняющихся уравнению состояния Ван-дер-Ваальса

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\theta, \quad (\text{IV}, 21)$$

Уравнение (IV,21) уже не содержит индивидуальных постоянных. Сопоставление с опытом показывает, что (IV,21) не является достаточно точным, а для критической точки обычно не выполняется соотношение

$$\frac{p_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = 0,375.$$

Из уравнения Дитерици (IV,16) таким же путем можно получить несколько более точное, чем (IV,21), приведенное уравнение состояния

$$\pi(2\varphi - 1) = \theta \exp\left\{2 + \left(1 - \frac{1}{\varphi^{\theta^{1/2}}}\right)\right\}.$$

Для критической точки здесь получается соотношение $\frac{p_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{RT} = 0,27$, находящееся в хорошем согласии с большим числом данных для неполярных газов. Анализ уравнения состояния в приведенных координатах позволяет в общем случае судить о том, можно ли вообще для реальных газов подобрать удовлетворительное уравнение состояния с двумя индивидуальными постоянными, кроме R .

В общем виде рассматриваемая проблема ставится так: пусть существует пока неизвестное уравнение состояния с тремя постоянными $F(p, v, T, a, b, R)$, хорошо описывающее поведение реальных газов. Тогда его всегда можно привести к виду универсального уравнения, если использовать три новые величины — критические параметры $v_{кр}$, $p_{кр}$, $T_{кр}$.

Система трех алгебраических уравнений

$$F(p, v, T, a, b, R) = 0, \quad (F')_{кр} = 0, \quad (F'')_{кр} = 0$$

всегда позволяет исключить индивидуальные постоянные a , b и R и получить в приведенных координатах уравнение

$$F(\pi, \varphi, \Theta) = 0$$

не содержащее индивидуальных постоянных.

Это и есть общая теорема о соответственных состояниях, согласно которой свойства всех газов описываются одинаковым уравнением в приведенных координатах, если уравнение состояния содержит не больше двух индивидуальных постоянных. Это позволяет судить о наиболее общих свойствах уравнения состояния.

Многочисленные опытные данные показывают, что изотермы реальных газов в приведенных параметрах совпадают только в пределах некоторых классов однопипных веществ, но они существенно отличаются при произвольном подборе веществ, например для спиртов и углеводородов. Это означает, что в общем случае уравнения с тремя постоянными недостаточны для описания свойств реальных газов. Интересная возможность проверки теоремы соответственных состояний возникает при исследовании в приведенных параметрах уравнения Клапейрона — Клаузиуса для испарения жидкостей

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ф. равн}} = \frac{\Delta S_{\text{исп}}}{v_{\text{г}} - v_{\text{ж}}},$$

где $\Delta S_{\text{исп}} = S_{\text{п}} - S_{\text{ж}}$.

Переходя к π , φ и Θ , это же уравнение переписывается в виде

$$\frac{d\pi_S}{d\Theta} = \frac{T_{кр} v_{кр}}{p_{кр}} \frac{\Delta S_{\text{исп}}}{\varphi_{\text{г}} - \varphi_{\text{ж}}} = \text{const} \frac{\Delta S_{\text{исп}}}{\varphi_{\text{г}} - \varphi_{\text{ж}}},$$

так как согласно теореме соответственных состояний всегда

$$\frac{T_{кр} v_{кр}}{p_{кр}} = \text{const}.$$

В двухфазной области p , $v_{\text{г}}$ и $v_{\text{ж}}$ являются однозначными функциями температуры. Если теорема соответственных состояний верна, то функции

$$\pi_S = f_1(\Theta);$$

$$\varphi_r = f_2(\Theta);$$

$$\varphi_{ж} = f_3(\Theta)$$

будут универсальными, так как все приведенные изотермы $\pi(\varphi)$ совпадают. Вид функций $f_2(\Theta)$ и $f_3(\Theta)$ ясен из рис. 11.

Тогда

$$\Delta S_{\text{исп}} = f_4(\Theta),$$

т. е. энтропия испарения для всех веществ окажется одинаковой функцией от приведенной температуры испарения Θ .

Частным случаем этой закономерности является правило Тругона

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{L_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}}} \approx 22 \text{ э. е.},$$

так как согласно опытным данным нормальная температура кипения часто соответствует $\Theta \approx \frac{2}{3}$.

Однако правило Тругона — это не закон термодинамики, а лишь эмпирическая правильность, которая приближенно выполняется только для неассоциированных органических соединений; а отклонения в обе стороны бывают очень большими.

§ 6. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ В ВИРИАЛЬНОЙ ФОРМЕ

Многочисленные попытки усовершенствовать уравнения Ван-дер-Ваальса не имели большого успеха, так как не удалось подобрать достаточно хорошего общего для всех газов уравнения с тремя и даже четырьмя индивидуальными постоянными.

Теорема о соответственных состояниях позволила осознать безуспешность таких попыток.

Каммерлинг-Оннес и Кизом первыми отказались от подхода Ван-дер-Ваальса и, не стремясь к введению минимального числа постоянных, стали использовать ряды вида

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{v} + \frac{B_3(T)}{v^2} + \dots + \frac{B_8(T)}{v^7}. \quad (\text{IV, 22})$$

Другим (Берлинским) вариантом этого уравнения является

$$\frac{pv}{RT} = 1 + C_2(T)p + C_3(T)p^2 + \dots,$$

где коэффициенты $B_i(T)$ и $C_i(T)$ однозначно связаны друг с другом. Здесь число подбираемых постоянных весьма велико.

На этом пути удалось добиться очень хорошего согласия с опытом, но более важным оказался тот факт, что разложение по степеням $\frac{1}{v}$ в уравнении состояния имеет теоретический смысл. Методами статистической термодинамики сейчас получают уравнения состояния реальных газов не в форме уравнения Ван-дер-Ваальса (его вывод был наглядным, но не статистическим), а в форме разложения в ряд по степеням $\frac{1}{v}$.

Коэффициенты $B_i(T)$ удается вычислить статистически, если известны размеры молекул и вид межмолекулярного потенциала. Уравнения типа (IV,22) называют *уравнениями состояния в вириальной форме*, а B_i — *вириальными* (т. е. силовыми, от vires — силы) *коэффициентами*. В § 9 показано, что $B_2(T)$ отражает роль парных взаимодействий; $B_3(T)$ — тройных взаимодействий частиц и т. п.

Определение вириальных коэффициентов производится следующим образом. Уравнение состояния (IV,22) можно переписать в виде

$$\left(\frac{pv}{RT} - 1\right)v = B_2(T) + \frac{B_3(T)}{v} + \dots$$

Из этого соотношения видно, что при данной температуре второй вириальный коэффициент можно найти, если определить предельное значение величины $\left(\frac{pv}{RT} - 1\right)$, при малых давлениях

$$B_2(T) = \lim_{v \rightarrow \infty} \left(\frac{pv}{RT} - 1\right)v \equiv \lim A.$$

Третий вириальный коэффициент находится из условия

$$B_3(T) = \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right) \text{ или } B_3(T) = \lim_{v \rightarrow \infty} \{A - B_2(T)\}v.$$

Отметим, что описанный метод позволяет находить коэффициенты $B_2(T)$ и $B_3(T)$, даже когда уравнение состояния представлено бесконечным рядом по степеням $\frac{1}{v}$. Эти ряды часто расходятся при значениях v , отвечающих жидкой фазе. Ограничение изложенного метода связано с очень высокими требованиями к точности определения сжимаемости газов при низких давлениях.

Если уравнение состояния записано в виде полинома

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{v} + \dots + \frac{B_n(T)}{v^{n-1}},$$

то коэффициенты $B_i(T)$ можно подобрать методом наименьших квадратов. Некоторая неточность здесь связана с произвольным выбором величины n . Ряд старых расчетов, выполненных с использованием опытных данных по сжимаемости газов при средних и высоких давлениях, оказались недостаточно точными из-за слишком малого числа учитываемых вириальных коэффициентов. Численные значения второго вириального коэффициента, а особенно третьего и следующих, оказались очень чувствительными к выбору числа слагаемых (величины n) в полиноме, описывающем уравнение состояния в вириальной форме.

Уравнение Ван-дер-Ваальса не сводится к какой-либо из частных форм уравнения с вириальными коэффициентами. Поэтому можно установить только приближенные соответствия между параметрами этих уравнений. При сопоставлении с результатами статистической теории уравнение Ван-дер-Ваальса удобно записать в виде

$$\left(p + \frac{N^2 a^*}{v^2}\right)(v - Nb^*) = NkT.$$

Здесь по определению $N^2 a^* = a$, $Nb^* = b$, где a и b — параметры уравнения (IV,15). Перепишем это уравнение в виде

$$pv + \frac{N^2 a^*}{v} - Nb^* p - \frac{N^2 a^* Nb^*}{v^2} = NkT.$$

Если заменить приближенно p на $\frac{NkT}{v}$, что допустимо при небольших давлениях, когда $Nb^* \ll v$, а $Nb^* p$ играет роль малой поправки, то вместо уравнения Ван-дер-Ваальса получается уравнение со вторым и третьим вириальными коэффициентами

$$\frac{pv}{NkT} = 1 + \left(Nb^* - \frac{Na^*}{kT}\right) \frac{1}{v} + \frac{N^2 a^* b^*}{v^2 kT},$$

откуда

$$B_2(T) = N \left(b^* - \frac{a^*}{kT} \right);$$

$$B_3(T) = \frac{N^2 a^* b^*}{kT};$$

$$B_i = 0 \quad i = 4, 5 \dots \quad (\text{IV, 23})$$

Для газа, подчиняющегося уравнению Дитеричи $p(v-b) = RT$, вириальные коэффициенты равны

$$B_2(T) = b - \frac{a}{RT}; \quad B_3(T) = b^2 - \frac{ab}{RT} + \frac{a^2}{2R^2 T^2}.$$

§ 7. ЛЕТУЧЕСТЬ

Свойства реальных газов значительно более сложны, чем свойства газа Ван-дер-Ваальса, так как их поведение в общем случае передается вириальным уравнением (IV,22) с коэффициентами $B_i(T)$, зависящими от температуры. Поскольку для реальных газов в общем случае теплоемкость c_v зависит от объема и температуры, а c_p — от давления и температуры, то вместо (IV,18)—(IV,20) получаются очень сложные выражения с таким большим числом постоянных, так что ими фактически не удается воспользоваться.

Однако не во всех случаях действительно необходимо полностью определять U , S , F или G . Для изотермических процессов задача упрощается и удобный метод ее решения предложил Льюис, указавший на способ проведения расчетов, которые дают возможность не рассматривать в явной форме уравнения состояния с большим числом эмпирических постоянных. Смысл этого метода состоит в следующем.

Химический потенциал для газа всегда можно записать в виде

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln f(p) \quad (\text{IV, 24})$$

или

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln \varphi(v),$$

где $f(p)$ — некоторая, пока неизвестная функция от давления; $\varphi(v)$ — связанная с $f(p)$, но также неизвестная функция объема и температуры. Для газа Ван-дер-Ваальса, например, легче найти $\varphi(v)$, чем $f(p)$

$$\varphi(v) = (v - b) e^{-\frac{a}{RTv}}.$$

Для более сложных уравнений состояния такие расчеты становятся очень громоздкими. Однако математическая сторона проблемы существенно упрощается, если поставить себе ограниченную задачу — рассматривать только изотермические процессы. Функцию $f(p)$ называют летучестью и вместо $f(p)$ пишут f . Естественно, что одним только определением новой функции — летучести, конечно, еще невозможно разрешить общие трудности термодинамики реальных газов, так как это дает только форму проведения расчетов. Но этот прием очень удобен, если опытные данные позволяют найти $f(p)$, не обращаясь к полному уравнению состояния.

Для вычисления $f(p)$ при данной температуре используется одно из соотношений Максвелла

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial v}{\partial n}\right)_{T, p} = \bar{V},$$

где \bar{V} — мольный объем. Используя определение лугучести (IV,24), получаем для изотермических условий

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{V}}{RT} \quad \text{или} \quad RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp = \Delta \mu(p). \quad (\text{IV}, 25)$$

Уравнение (IV,25) лежит в основе ряда методов определения лугучести.

Чтобы не обращаться к уравнению состояния в аналитической форме, чаще проводят графическое интегрирование уравнения (IV,25).

Лугучесть реального газа при данном давлении p можно найти по графику зависимости $v(p)$, если изотерма $v(p)$ известна до таких давлений p , когда в пределах ошибки опыта поведение реального и идеального газов заметно не отличается.

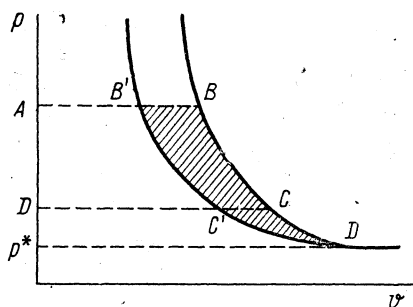


Рис. 12. Графическое определение лугучести.

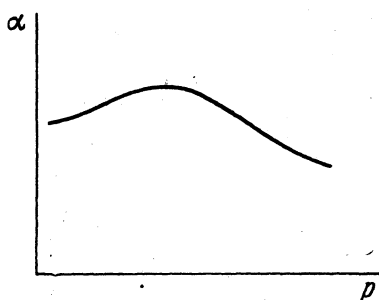


Рис. 13. Определение лугучести с помощью функции $\alpha(p)$

Рассмотрим в некотором интервале давлений изотермы $v(p)$ для реального и идеального газов (рис. 12). Для реального газа, согласно уравнению (IV,25),

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp = S_{AB'C'D},$$

где S — площадь.

Для идеального газа

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp = S_{ABCD}$$

По определению давление p^* выбирается таким, чтобы $p^* \approx f$, поэтому летучесть f при произвольном p

$$\ln f = \ln p - \Omega,$$

где Ω — площадь $BB'D'$ на рис. 12.

Если опытная изотерма реального газа $v(p)_T$ известна только в том интервале давлений, где летучесть не совпадает с давлением $f \neq p$, т. е. при наименьшем изученном давлении p газ еще нельзя рассматривать как идеальный, то абсолютную величину летучести определить не удастся. Можно найти только отношение летучестей для выбранных давлений p_1 и p^*

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1^*} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} - \Omega',$$

где Ω' — площадь $BB'C'C$ на рис. 12.

При этом нужно учитывать знак величины Ω , так как, например, для гелия и водорода при комнатных температурах и не слишком низких давлениях $f > p$ и $\Omega < 0$, хотя чаще приходится иметь дело с обратными соотношениями для этих величин.

Итак, для любого давления летучесть можно вычислить по экспериментальным данным — изотермам $\bar{v}(p)$.

Другой вариант того же метода определения летучести основан на рассмотрении функции $\alpha(p)$, определяющей отклонение свойств газа от идеальности

$$\alpha = \bar{V}_{\text{ид}} - \bar{V} = \frac{RT}{p} - \bar{V}, \quad (\text{IV, 26})$$

где \bar{V} — мольный объем реального газа. Из уравнения (IV, 25), написанного для реального и идеального газа, получаем

$$RT \ln f = RT \ln p - \int_0^p \alpha dp, \quad (\text{IV, 27})$$

так как величину Ω можно представить в виде

$$\Omega = \int_0^p \alpha dp.$$

При $p \rightarrow 0$ газы всегда ведут себя как идеальные, тогда $f = p$. Льюис обратил внимание на то, что график зависимости $\alpha(p)$ при $p \rightarrow 0$ часто имеет вид, показанный на рис. 13. Постоянство величины α при низких давлениях ($p \rightarrow 0$) в общем случае не противоречит тому, что для всех реальных газов при малых давлениях $\bar{v} \rightarrow v_{\text{ид}}$.

Обе переменные (v и $v_{\text{ид}}$) могут стремиться к бесконечности, сохраняя постоянную величину разности ($v - v_{\text{ид}}$). Если

(для низких давлений) $\alpha = \text{const}$ в интервале от 0 до p , то из (IV,27) получаем

$$RT \ln \frac{f}{p} = -\alpha p$$

или

$$\frac{f}{p} = e^{-\frac{\alpha p}{RT}} \approx 1 - \frac{\alpha p}{RT} = \frac{RT - \alpha p}{RT}.$$

По определению величины α

$$v_{\text{реальн}} = \frac{RT - \alpha p}{p},$$

благодаря чему найденное отношение $\frac{f}{p}$ можно представить в виде

$$\frac{f}{p} = \frac{\bar{v}_{\text{реальн}} p}{RT} = \frac{p}{p_{\text{ид. усл}}} \quad \text{или} \quad f = \frac{p^2}{p_{\text{ид. усл}}}, \quad (\text{IV, 28})$$

где $p_{\text{ид. усл}}$ — давление идеального газа при температуре и объеме реальной системы $v_{\text{реальн}}$.

Приближенное уравнение (IV,28) используют довольно часто. Чтобы найти изменение летучести с температурой (при данном p), можно воспользоваться общим соотношением

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_T.$$

Для чистого компонента

$$\frac{\partial S}{\partial n} = \Delta S = \frac{\Delta H}{T},$$

где ΔH — мольная теплота расширения. Тогда

$$\frac{\partial \ln f}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

и летучесть f можно определить для разных температур и давлений, если помимо изотерм реальных газов известны теплоты расширения газов. Величины f приводятся в термодинамических справочниках для разных давлений и температур.

Эти методы обработки данных опыта оказались особенно удобными в теории газовых смесей и жидких растворов.

§ 8. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Статистические теории газов, жидкостей и твердых тел состоят прежде всего в определении суммы по состояниям для молекулярной модели системы того или иного вида. С помощью Z вычисляют все термодинамические свойства.

Энергия молекулы в газовой фазе складывается из энергии межмолекулярного взаимодействия, кинетической энергии движения центра тяжести и внутренней энергии молекулы — ее колебательной, вращательной, электронной и ядерной энергии

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пот}} + \varepsilon_{\text{кин}} + \varepsilon_{\text{внутр.}}$$

В соответствии с этим сумму по состояниям для газа, содержащего N молекул, каждая из которых обладает f степенями свободы, всегда можно представить в виде

$$Z = \frac{1}{h^{Nf} N!} \left\{ \int \dots \int_{3N} e^{-\frac{u(r_{ij})}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots \dots dx_N dy_N dz_N \right\} Z_p Z_{\text{вн}} \equiv Z_v Z_p Z_{\text{вн}}, \quad (\text{IV, 29})$$

где величину Z_v называют конфигурационным интегралом

$$Z_v = \frac{1}{h^{Nf} N!} \int \dots \int_N e^{-\frac{U_{\text{пот}}}{kT}} dv_1, \dots, dv_N,$$

где $U(r_{i,j}) = U_{\text{пот}}$ — потенциальная энергия системы; $dv_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ — элемент объема для i -й молекулы.

При определении Z_v интегрирование проводится по всему объему системы.

Величина Z_p равна

$$Z_p = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}},$$

а «внутренняя» сумма по состояниям $Z_{\text{вн}}$ строится для каждой молекулы таким образом, как это показано в § 5 гл. III. В $Z_{\text{вн}}$ входят колебательные, вращательные, электронные и ядерные суммы по состояниям для каждой из N молекул.

Поскольку от общего объема системы v зависит только конфигурационный интеграл, то в теории уравнений состояния, т. е. при определении связи между p , v и T , с помощью уравнения

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z_v}{\partial v} \right)_T$$

достаточно рассмотреть только свойства Z_v . При определении энтропии или свободной энергии газа необходимо вычислить полную сумму по состояниям $Z = Z_0 Z_p Z_{\text{вн}}$. При определении теплоемкостей важна только зависимость Z от температуры. Поэтому расчет различных свойств газов требует различной полноты сведений о сумме по состояниям Z .

Свойства идеальных газов наиболее просты. При отсутствии межмолекулярного взаимодействия все $\epsilon(r_{ij}) = 0$,

$$Z_v = \int \dots \int_N dv_1, \dots, dv_N = v^N;$$

$$p = kT \frac{\partial \ln Z_v}{\partial v} = \frac{NkT}{v},$$

где v — общий объем; N — число кинетически независимых частиц в системе. Энергия, теплоемкость, энтропия и свободная энергия идеального газа определяются поступательным и внутренними движениями частиц. Поскольку поступательное движение частиц для любых идеальных газов вычисляется одинаково, а число внутренних степеней свободы и их характеристики отражают индивидуальные различия, то обычно выделяют поступательные и внутренние составляющие функций U , c_v , S и F . В соответствии с приведенными значениями Z_p и $Z_v = v^N$ для идеального газа

$$U = U_0 + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = U_0 + \frac{3}{2} NkT + U_{\text{вн}};$$

$$c_v = \frac{3}{2} Nk + c_{v \text{ вн}};$$

$$S = Nk \ln \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{ve}{N} \right\} + \frac{3}{2} Nk + S_{\text{вн}} =$$

$$= Nk \ln \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p} \right\} + \frac{5}{2} Nk + S_{\text{вн}};$$

$$F = U_0 - NkT \ln \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p} \right\} - \frac{5}{2} NkT - kT \ln Z_{\text{вн}}.$$

Поступательная энтропия в расчете на 1 *моль* идеального газа ($N_0 = 6 \cdot 10^{23}$) равна

$$S_{\text{пост}} = N_0 k \ln \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p} \right\} + \frac{5}{2} N_0 k =$$

$$= R \ln M^{3/2} T^{5/2} - R \ln p \text{ (ам)} - 2,31. \quad (\text{IV, 30})$$

Выражение (IV,30) представляет собой знаменитое уравнение Закура и Тетроде. Его значение определяется тем, что оно было

первым правильным уравнением для абсолютной энтропии идеального газа, и для простых молекул, для которых $S_{\text{пост}}$ — основная составляющая энтропии газа.

Расчет термодинамических величин для внутренних степеней свободы основан на методах расчета, приведенных в § 5 гл. III. Отметим, что эти вычисления производятся одинаково как для идеальных, так и для реальных газов, поскольку для всех газов с достаточной степенью точности энергию системы можно представить в виде суммы внутренней и поступательной энергии движения частиц и рассматривать независимо кинетическую энергию движения частиц и потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия, благодаря чему Z_p и $Z_{\text{вн}}$ определяются независимо от межмолекулярного взаимодействия частиц. Соответствующие им составляющие c_v , S или F являются одинаковыми, независимо от вида уравнения состояния.

Колебательная сумма по состояниям для одной степени свободы имеет вид

$$q_{\text{кол}} = \frac{e^{-\frac{hc\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{hc\omega}{kT}}} = \left[2sh\left(\frac{hc\omega}{2kT}\right) \right]^{-1},$$

где ω — волновое число; c — скорость света в пустоте. Это отвечает колебательной энергии в расчете на одну степень свободы

$$\varepsilon_{\text{кол}} = kT^2 \frac{\partial \ln q_{\text{кол}}}{\partial T} = \frac{hc\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{hc\omega}{2kT} = \frac{hc\omega}{2} \frac{e^{\frac{hc\omega}{2kT}} + e^{-\frac{hc\omega}{2kT}}}{e^{\frac{hc\omega}{2kT}} - e^{-\frac{hc\omega}{2kT}}}$$

и колебательной составляющей теплоемкости на одну степень свободы

$$c_{v \text{ кол}} = \frac{R}{4} \left(\frac{kT}{hc\omega} \right)^2 \left[sh^2 \left(\frac{hc\omega}{2kT} \right) \right].$$

Последнее выражение дает два предельных случая:

$$\text{при } T \gg \frac{hc\omega}{k} \quad c_{v \text{ кол}} \approx R;$$

$$\text{при } T \ll \frac{hc\omega}{k} \quad c_{v \text{ кол}} \approx R \left(\frac{kT}{hc\omega} \right)^2 e^{-\frac{kT}{hc\omega}}.$$

Для валентных колебаний характеристическая температура $\frac{hc\omega}{k}$ (численно она близка к ω в см^{-1}) обычно является величиной порядка тысячи градусов, но для деформационных и крутильных колебаний $\frac{hc\omega}{k}$ может оказаться ниже комнатной темпе-

ратуры. Поэтому для двухатомных и трехатомных молекул колебательные составляющие термодинамических функций при $T < 500^\circ \text{K}$ обычно невелики, но ими нельзя пренебрегать для многоатомных газов с низкими частотами колебаний.

Вращательные составляющие подсчитываются весьма просто, если можно пренебречь зависимостью момента инерции от колебательного возбуждения молекул, т. е. для не очень высоких температур. При этом каждой вращательной степени свободы отвечает сумма по состояниям

$$q_{\text{вр}} \approx \frac{1}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \right)^{1/2}$$

Составляющие энергии и теплоемкости на каждую степень свободы

$$\epsilon_{\text{вр}} = \frac{1}{2} kT \text{ и } c_{v \text{ вр}} = \frac{1}{2} k.$$

Заторможенное вращение и отвечающие ему термодинамические функции рассмотрены в § 5 гл. III.

§ 9. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Отличия свойств идеальных и реальных газов определяются различием свойств конфигурационных интегралов Z_v для обеих систем. Поэтому основная задача статистической термодинамики реальных газов — это разработка методов расчета Z_v .

При высоких температурах и низких давлениях поправки, связанные с неидеальностью, могут быть невелики, но вычисление таких поправок играет важную роль в теории строения вещества; так как они дают необходимые данные о межмолекулярных силах. Те же причины, которые вызывают при одних условиях небольшие отклонения газов от идеальности, при других p и T приводят к очень сильным изменениям уравнения состояния и к образованию жидкости. Для газов и для многих жидкостей можно принять, что энергия взаимодействия двух частиц зависит только от расстояния между ними и не изменяется в присутствии других частиц

$$\epsilon_{ij} = \epsilon(r_{ij}).$$

Тогда при вычислении полной потенциальной энергии системы речь идет об учете $\frac{N(N-1)}{2}$ независимых парных взаимодействий, так как в системе из N частиц можно выделить $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}$ пар частиц. Энергия парного взаимодействия как функция

расстояния имеет вид, показанный на рис. 14, а. На том же рисунке показаны упрощенные графики $\varepsilon(r)$, применяемые в теории реальных газов. Рис. 14, б отвечает приближению твердых сфер с диаметром σ , рис. 14, в — силовому центру отталкивания. Чаще других используется приближенная модель Сезерленда

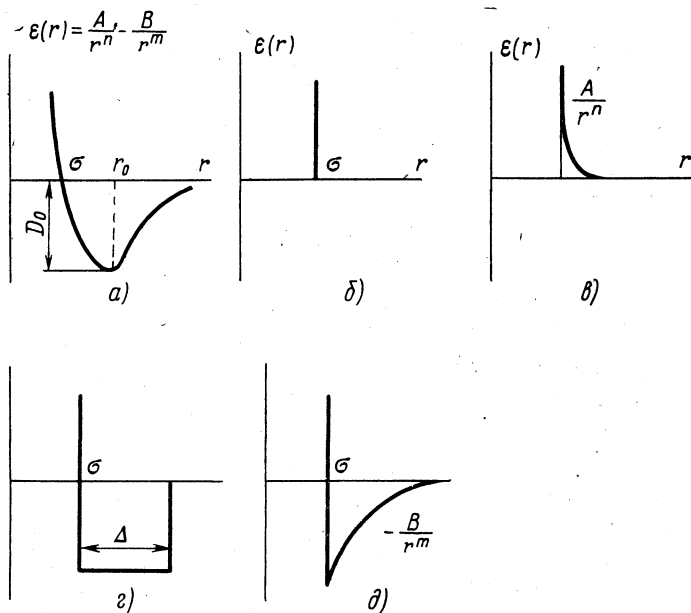


Рис. 14. Различные выражения для межмолекулярного потенциала:

а — общий случай; б — приближение твердых сфер; в — центр отталкивания; г — потенциальная яма; д — потенциал Сезерленда

ленда, показанная на рис. 14, д, — модель притягивающихся жестких сфер.

Отметим, что все межмолекулярные силы имеют электрическую природу, а их разделение на разнообразные составляющие — это полезный, но приближенный прием. В общем случае межмолекулярное взаимодействие определяется только мгновенным кулоновским взаимодействием всех положительных и отрицательных зарядов, а распределение электронной плотности определяется из квантовой механики. Если расстояния между частицами значительно больше внутриатомных расстояний, распределение электронной плотности постоянно. Здесь полезными оказываются приближенные выражения для энергии диполь — дипольного, квадрупольного и других взаимодействий.

Средняя энергия притяжения двух диполей $\mu = el$ на расстоянии r ($r \gg l$) при температуре T равна

$$\bar{\varepsilon}(\mu, \mu) = -\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3kTr^6} \quad (IV, 31)$$

Если поляризуемость обозначить через α , то энергия индуцированного диполь — дипольного взаимодействия вычисляется с помощью выражения

$$\epsilon_{\text{инд}} = - \frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{r^6}. \quad (\text{IV}, 32)$$

Энергия дисперсионного притяжения — энергия взаимодействия мгновенных диполей в молекулах — приближенно выражается соотношением

$$\epsilon_{\text{дисп}} = - \frac{3}{2} \frac{I_2 I_1}{I_2 + I_1} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}, \quad (\text{IV}, 33)$$

где I — потенциал ионизации.

Уравнения (IV,31)—(IV,33) достаточно точны для относительно больших межмолекулярных расстояний, но из-за отсутствия более точной теории их обычно используют при всех необходимых для расчетов значениях r . Если энергия отталкивания частиц на малых расстояниях аппроксимирована выражением $\frac{A}{r^n}$, то общую энергию межмолекулярного взаимодействия можно представить в виде

$$\epsilon(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}. \quad (\text{IV}, 34)$$

Такое уравнение не очень удобно, так как все его четыре параметра A , B , n и m не имеют простого физического смысла и отсутствуют точные методы их квантово-механического расчета. Поэтому вместо A и B обычно вводят однозначно связанные с ними величины D_0 и r_0 или σ , смысл которых ясен из рис. 14, *a*.

При $r=r_0$

$$\epsilon(r_0) = -D_0 \text{ и } \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0.$$

Это позволяет выразить A и B из уравнения (IV,34) через D и r_0

$$A = D_0 r_0^n \frac{m}{n-m}; \quad B = D_0 r_0^m \frac{n}{n-m}$$

и вместо (IV, 34) написать

$$\epsilon(r) = \frac{D}{n-m} \left[m \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - n \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right].$$

Часто принимают, в согласии с (IV,31)—(IV,33), что $m=6$. Во многих случаях n близко к 12. Тогда для 12:6 потенциала получается выражение

$$\epsilon(r) = \left[\frac{D_0}{6} \left[6 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 12 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \right]. \quad (\text{IV}, 35)$$

Эти формулы приобретают более простой вид, если вместо r_0 использовать параметр σ , показанный на рис. 14, *a*. При $r=\sigma$ $\epsilon(r)=0$, но $D_0 \neq 0$. Это дает

$$m \left(\frac{r_0}{\sigma} \right)^n = n \left(\frac{r_0}{\sigma} \right)^m,$$

откуда получается соотношение

$$\epsilon(r) = \frac{D_0}{n-m} m \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{n}{n-m}} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right\},$$

а для 12:6 потенциала

$$\epsilon(r) = 4D_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (\text{IV}, 36)$$

Эти выражения для $\epsilon(r)$ часто используют в теории газов и жидкостей.

Метод вычисления конфигурационного интеграла Z_v для газов предложен Урселлом и доведен до конца Майером. Расчет приводится для того случая, когда потенциальную энергию системы можно представить в виде суммы энергий $\frac{N^2}{2}$ независимых парных взаимодействий

$$U_{\text{пот}} = \sum_{\text{по всем парам}} \sum \epsilon(r_{ij}).$$

Формальное упрощение задачи достигается с помощью преобразования

$$\exp \left\{ -\frac{\epsilon(r_{ij})}{kT} \right\} \equiv f_{ij} + 1,$$

которое одновременно служит определением некоторой вспомогательной функции f_{ij} . Графики этих функций вместе с $e^{-\frac{u_{ij}}{kT}}$ показаны на рис. 15. Используя функцию f_{ij} , можно записать

$$\begin{aligned} \exp \left\{ -\frac{U_{\text{пот}}}{kT} \right\} &= \exp \left\{ -\sum \sum \frac{\epsilon(r_{ij})}{(kT)} \right\} = \\ &= \prod_{\text{по всем парам}} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum f_{ij} + \sum \sum f_{ij} f_{ke} + \dots \quad (\text{IV}, 37) \end{aligned}$$

Первоначально смысл сделанного преобразования видели в том, что использование первых двух членов в правой части уравнения (IV,37) позволяет легко провести интегрирование при расчете Z_v и построить приближенную теорию, которая оказалась теорией реальных газов со вторым вириальным коэффициентом. Однако впоследствии было найдено, что тот же метод позволяет получить гораздо более интересные результаты относительно свойств уравнений состояния реальных газов.

Правая часть уравнения (IV,37) представляет собой формальное разложение некоторой функции в ряд по степеням f_{ij} . Рассмотрим общий член этого ряда. По определению функции

f_{ij} , показанной на рис. 15, видно, что она отлична от нуля только для достаточно малых расстояний между молекулами i и j .
Условие

$$f_{ij} \neq 0$$

означает, что молекулы образуют некоторую пару. Произведение $f_{12}f_{23}$ отлично от нуля только для малых значений обеих величин r_{12} и r_{23} , благодаря чему говорят, что f_{12} , f_{23} относится к «тройке» частиц. Вместе с тем сразу нужно подчеркнуть, что не существует простого соответствия между числом сомножителей в произведении $\prod f_{ij}$ и групповыми взаимодействиями молекул.

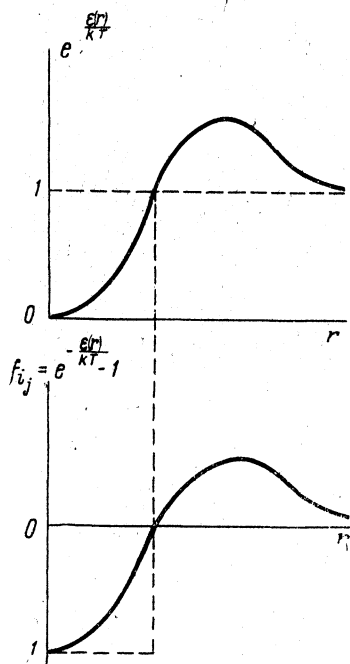
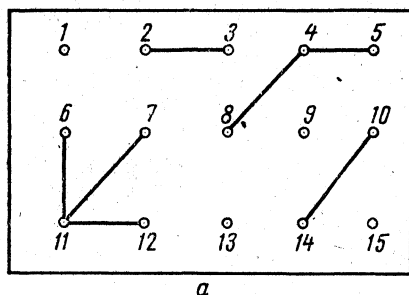
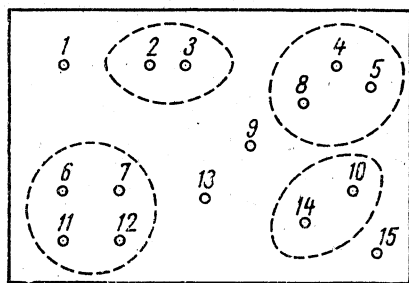


Рис. 15. Функции $f_{ij}(r_{ij})$



a



b

Рис. 16. Функция $\prod f_{ij}$ и ее физический смысл

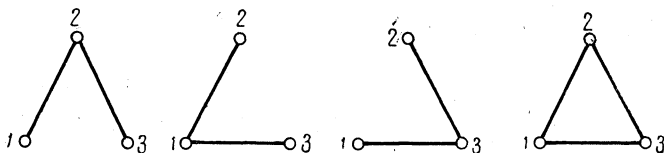
Так, например, для совокупности 15 частиц, показанных на рис. 16, а, произведение семи функций $f_{ij}: f_{2-3} f_{4-5} f_{4-8} f_{6-11} f_{7-11} f_{11-12} f_{14-10}$ отлично от нуля при следующем расположении частиц, показанном на рис. 15, б: четыре частицы (1, 9, 13 и 15) располагаются изолированно, четыре других образуют две независимые пары (2—3 и 10—14), частицы 11, 6, 7 и 12

образуют компактную четверку, а молекулы 4, 5 и 8 — тройку. Каждой черточке на рис. 16, а отвечает своя функция f_{ij} , а геометрическая картина для той же системы показана на рис. 16, б. Аналогичным образом легко показать, что произведение такого же числа сомножителей.

$$f_{1-2} f_{3-4} f_{5-9} f_{7-11} f_{8-12} f_{10-15} f_{13-14}$$

описывает совсем другую систему — семь соответствующих пар и одну изолированную частицу б.

Тройка частиц 1—2—3 описывается четырьмя слагаемыми



Переход от анализа ряда по степеням f_{ij} к рассмотрению реальных групп молекул, несмотря на кажущуюся сложность математического описания групповых взаимодействий с помощью Πf_{ij} , позволил найти наиболее общее решение для Z_v . Поэтому сгруппируем слагаемые в правой части (IV,37) не в ряд по возрастающему числу сомножителей, а разобьем их по признаку объединения молекул в некоторые группы — «рои» и подсчитаем для них «групповые интегралы», входящие в Z_v . Итак, вместо (IV,37) можно написать

$$\exp \left\{ -\frac{U_{\text{пот}}}{kT} \right\} = 1 + \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{парам} \\ \text{молекул}}} \Pi f_{ij} + \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{«тройкам»}}} \Pi f_{ij} + \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{«четверкам»}}} \Pi f_{ij} + \dots$$

Отсюда для конфигурационного интеграла получается выражение

$$Z_v = \frac{1}{h^{Nf} N!} \int \dots \int \left\{ 1 + \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{парам}}} \Pi f_{ij} + \sum_{\substack{\text{по} \\ \text{«тройкам»}}} \Pi f_{ij} + \right. \\ \left. + \sum_{\substack{\text{по} \\ \text{«четверкам»}}} \Pi f_{ij} + \dots \right\} dv_1 \dots dv_N,$$

где dv_i — элемент объема i -й молекулы, а интегрирование проводится по всему объему системы.

При расчете Z_v и вычислении групповых интегралов появляется одна общая закономерность: Она состоит в том, что Z_v всегда представляет собой ряд по степеням v , даже если численное значение групповых интегралов остается неизвестным.

При рассмотрении «роев» из n молекул координаты одной из частиц всегда можно считать независимыми, а положение в пространстве остальных $(n-1)$ определять относительно первой частицы, выбранной за независимую. Благодаря этому при N -кратном интегрировании по координатам N частиц для «двоек» $(N-1)$ интегрирование проводится по независимым координатам частиц, что приводит к появлению множителя v^{N-1} . Для «троек» независимые интегрирования можно провести по $(N-2)$ координатам, что дает множитель v^{N-2} и т. п. Это позволяет написать для Z_v в общем случае

$$Z_v = \frac{1}{h^{3N} N!} \{ v^N + C_1 v^{N-1} F(\beta_1) + C_2 v^{N-2} F(\beta_2) + \dots \}. \quad (IV, 38)$$

Коэффициенты C_i в (IV,38) и вид функций $F(\beta_i)$ зависят от способа разбиения частиц на двойки, тройки и более сложные «рои», а «неприводимые интегралы» β_i зависят от межмолекулярного взаимодействия в группах частиц.

Для «двоек»

$$\begin{aligned} \int \dots \int_N f_{12} dv_1, \dots, dv_N &= v^{N-2} \iint f_{12} dv_1 dv_2 = \\ &= v^{N-1} \int f(r) d^3 \bar{r} \equiv v^{N-1} \beta_1; \\ \beta_1 &\equiv \int f(r) d^3 \bar{r}, \end{aligned}$$

где r — расстояние от частицы 2 до частицы 1, положение которой выбрано в качестве начала координат, а интеграл β_1 можно вычислить, если известны параметры уравнения для межмолекулярного потенциала, т. е. если дано выражение $\varepsilon(r)$; $d^3 \bar{r}$ — элемент объема для вектора \bar{r} .

«Тройки» описываются произведением вида $f_{12}f_{23}$ и $f_{12}f_{23}f_{31}$. Первые выражаются через интеграл β_1

$$\begin{aligned} \int \dots \int f_{12} f_{23} dv_1 \dots dv_N &= v^{N-3} \iiint f_{12} f_{23} dv_1 dv_2 dv_3 = \\ &= v^{N-2} \int f(r_1) d^3 \bar{r}_1 \int f(r_3) d^3 \bar{r}_3 = v^{N-2} \beta_1^2, \end{aligned}$$

где \bar{r}_1 — расстояние между частицами 1 и 2, а \bar{r}_3 — расстояние r_{23} ; частица 2 принята за независимую. Однако интегрирование по $f_{12}f_{23}f_{31}$ дает новый неприводимый интеграл β_2

$$\begin{aligned} \int \dots \int_N f_{12} f_{23} f_{31} dv_1 dv_2 \dots dv_N &= v^{N-3} \iiint f_{12} f_{23} f_{31} dv_1 dv_2 dv_3 = \\ &= v^{N-2} \iint f_{12} f_{23} f_{31} d^3 \bar{r}_1 d^3 \bar{r}_2 \equiv 2v^{N-2} \beta_2; \end{aligned}$$

$$\beta_2 \equiv \frac{1}{2} \iint f_{12} f_{23} f_{31} d^3 \bar{r}_1 d^3 \bar{r}_3.$$

При интегрировании по «четверкам» появится новый групповой интеграл β_3 и т. д.

Поскольку функция f_{ij} быстро убывает до нуля при увеличении r_{ij} , а линейные размеры системы значительно превышают размеры групп молекул (для которых Πf_{ij} отлично от нуля), сами групповые интегралы β_i не зависят от объема системы v , хотя интегрирование формально проводится по всему объему v . Величина β_i зависит от вида межмолекулярного потенциала, температуры и, наконец, от состава «группы». Это означает, что явная зависимость Z_v от объема системы v определяется выражением вида (IV,38).

Дж. Майеру удалось в общем виде определить коэффициенты C_i и функции $F_i(\beta_i)$. Для наиболее вероятного состояния конфигурационный интеграл имеет вид

$$Z_v h^{3N} = \left\{ \frac{v}{N} \exp \left[\sum \left(\frac{\beta_k}{k+1} \frac{v}{N} \right)^{-k} \right] \right\}^N$$

или

$$\ln(Z_v N! h^{3N}) = N \left\{ \ln \frac{v}{N} + \sum_{k \geq 1} \frac{\beta_k}{k+1} \left(\frac{v}{N} \right)^{-k} + 1 \right\}.$$

Это дает общее уравнение состояния реального газа в виде

$$p = kT \frac{\partial \ln Z_v}{\partial v} = \frac{NkT}{v} \left\{ 1 - \sum \frac{k}{k+1} \beta_k \left(\frac{v}{N} \right)^{-k} + 1 \right\}. \quad (\text{IV, 39})$$

Таким образом оказалось, что коэффициенты вириального уравнения являются однозначными функциями неприводимых групповых интегралов для двоек, троек, четверок и других «роев» молекул. Благодаря этому наибольшее значение в теории реальных газов приобрели вириальные уравнения состояния, которые, как казалось вначале, не имели больших преимуществ перед другими эмпирическими уравнениями, ибо для описания опытных данных хорошие результаты часто давали уравнения, содержащие гораздо меньшее число постоянных.

Расчет высших вириальных коэффициентов с помощью неприводимых групповых интегралов до сих пор остается весьма трудной задачей, которая решается обычно численным интегрированием соответствующих функций. Поэтому для иллюстрации статистических теорий реальных газов обычно ограничиваются анализом уравнения со вторым вириальным коэффициентом. Из (IV,39) в этом случае получаем $k=1$

$$p = \frac{NkT}{v} \left(1 - \frac{\beta_1}{2} \frac{N}{v} \right),$$

и задача сводится к вычислению β_1 . Расчет β_1 зависит от использованного выражения для межмолекулярного потенциала. Его можно провести для всех приближенных случаев, показанных на рис. 14, б, в, г и д. Из них последняя модель достаточно проста и лучше других соответствует реальному положению дел.

При рассмотрении «двоек» обозначим расстояние между парой частиц через r , а функцию $f(r_{ij})$ — через $f(r)$. График (см. рис. 14, д) описывается следующими уравнениями:

$$r \leq \sigma; \quad \varepsilon(r) = \infty; \quad f(r) = -1,$$

$$r \geq \sigma; \quad \varepsilon(r) = -D_0 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6; \quad f(r) \approx \frac{D_0}{kT} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad \text{для} \quad \frac{\varepsilon}{kT} \ll 1.$$

Поскольку энергия взаимодействия зависит только от r , элемент объема dv можно представить в виде $4\pi r^2 dr$ и для β_1 написать, проведя отдельно интегрирование по области $r \leq \sigma$ и $r \geq \sigma$.

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \int_0^{\infty} f(r) 4\pi r^2 dr = - \int_0^{\sigma} 4\pi r^2 dr + \int_0^{\sigma} 4\pi \frac{D_0}{kT} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 r^2 dr = \\ &= -\frac{4\pi\sigma^3}{3} + \frac{4\pi D_0 \sigma^3}{3kT} = -8v_0 + \frac{8v_0 D_0}{kT}, \end{aligned}$$

где $v_0 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$ — объем сферической частицы диаметром σ .

Это позволяет записать уравнение состояния в виде уравнения со вторым вириальным коэффициентом

$$p = \frac{NkT}{v} \left\{ 1 + \frac{N}{v} \left(4v_0 - \frac{4D_0 v_0}{kT} \right) \right\}. \quad (\text{IV}, 40)$$

Второй вириальный коэффициент полезно выразить через постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса

$$B_2(T) \cong N \left(b^* - \frac{a^*}{kT} \right);$$

$$pv = NkT \left[1 + \frac{N}{v} \left(b^* - \frac{a^*}{kT} \right) \right]. \quad (\text{IV}, 41)$$

Сопоставляя (IV,40) и (IV,41), находим постоянные a^* и b^*

$$b^* = 4v_0;$$

$$a^* = 4D_0 v_0.$$

Возможность (хотя бы принципиальная) теоретически вычислить вириальные коэффициенты по известному выражению для энергии взаимодействия пары молекул $\varepsilon(r)$ позволяет

сделать интересные выводы о природе межмолекулярного потенциала. Все вириальные коэффициенты зависят от параметров функции $\varepsilon(r)$, а таких параметров четыре: D_0 , r_0 (или σ), n и m . Поэтому в общем случае вириальные коэффициенты должны зависеть по крайней мере от четырех индивидуальных постоянных. Однако относительно n и m можно было бы думать, что они одинаковы для широкого круга веществ, что позволяет сохранить только две индивидуальные постоянные.

Для несферических молекул энергия межмолекулярного взаимодействия описывается более сложными выражениями, благодаря чему в уравнения состояния в общем случае входят больше четырех индивидуальных постоянных.

Неточность теоремы о соответственных состояниях даже для относительно простых молекул означает, что уравнения состояния газов должны содержать больше двух индивидуальных постоянных. Отсюда вытекает, что 12:6 и им аналогичные потенциалы не являются универсальными для газов и что любая функция типа

$$\varepsilon(r) = 4D \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

недостаточна для описания межмолекулярных взаимодействий в газах, так как если бы для $\varepsilon(r)$ указанное соотношение было бы точным, то в уравнении состояния газа в принципе достаточно только двух индивидуальных постоянных.

§ 10. КОРРЕЛЯТИВНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Метод Урселла — Майера, основанный на подсчете групповых взаимодействий частиц, становится малоприменимым при тех плотностях, какие характерны для жидкостей. Наиболее общий метод статистической теории жидкостей — метод коррелятивных функций распределения — разработан Кирквудом, Боголюбовым, Борном и Грином. В последовательной статистической теории все сведения о структуре и термодинамических свойствах жидкости должны быть получены на основе известных данных о виде межмолекулярного потенциала $u(r)$. Однако общей теории жидкостей до сих пор нет. Существующие приближенные теории недостаточно точны и слишком сложны.

Значительно большие успехи достигнуты в решении важной, но частной задачи — определении термодинамических свойств жидкостей на основе известных данных о ее строении. В этом параграфе рассматривается метод расчета термодинамических свойств жидкости с помощью бинарной функции распределения, а в следующем — на основе решеточной модели жидкости.

Для системы взаимодействующих частиц вероятность некоторой заданной конфигурации, когда каждая из N -частиц располагается в пространстве в элементе объема dv_i , определенном положением радиуса вектора \bar{r}_i , равна

$$d\omega = \frac{e^{-\frac{U(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_N)}{kT}} dv_1 \dots dv_N}{\int \dots \int e^{-\frac{U(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_N)}{kT}} dv_1 \dots dv_N} = \frac{e^{-\frac{U(\bar{r})}{kT}} dv_1 \dots dv_N}{Z_v^*},$$

где Z_v^* — конфигурационный интеграл с точностью до $N!h^{Nf}$; N — полное число частиц [для краткости здесь и в дальнейшем $U(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_N)$ записано как $U(\bar{r})$].

Вероятность того, что частицы 1 и 2 располагаются в элементах объема dv_1 и dv_2 на расстоянии \bar{r}_{12} независимо от расположения остальных ($N-2$) частиц, получается интегрированием написанного выражения для $d\omega$ по координатам ($N-2$) частиц, при неизменном расположении частиц 1 и 2

$$\begin{aligned} d\omega(\bar{r}_{12}) &= \frac{dv_1 dv_2 \int \dots \int e^{-\frac{U(\bar{r})}{kT}} dv_3 \dots dv_N}{Z_v^*} = \\ &= P(\bar{r}_{12}) dv_1 dv_2. \end{aligned} \quad (\text{IV, 42})$$

Функцию $P(\bar{r}_{12})$, определением которой служит уравнение (IV,42), называют *бинарной функцией распределения*. Она является важнейшей из серии коррелятивных функций распределения, которые аналогичным образом определяются для одной, двух, трех и более крупных совокупностей частиц. Особая роль $P(\bar{r}_{12})$ состоит в том, что через нее, с одной стороны, можно выразить все термодинамические свойства, а с другой, — ее можно определить из опытных данных по рассеянию электронов и рентгеновских лучей жидкостями. Правда, опыт дает возможность вычислять не просто $P(\bar{r}_{12})$, а связанную с ней радиальную функцию распределения $g(r)$, которая определяет корреляции в расположении относительно первой частицы любой из N частиц на расстоянии r независимо от пространственного расположения вектора \bar{r}_{12} .

Вероятность обнаружить данную частицу в элементе объема dv для любой изотропной среды равна $\frac{dv}{v}$. Вероятность обнаружить определенные две взаимодействующие частицы в элементах объема dv_1 и dv_2 в точках, определяемых положением векторов \bar{r}_1 и \bar{r}_2 , можно определить как величину

$$d\omega(\bar{r}_{12}) = \frac{dv_1}{v} \frac{dv_2}{v} g(\bar{r}_{12}).$$

При отсутствии взаимодействия $U(\bar{r}_{12})=0$ и функция $g(\bar{r}_{12})=1$. Отличие $g(\bar{r}_{12})$ от единицы служит указанием на взаимное влияние — корреляцию — расположения частиц. Вероятность найти любую из $(N-1)$ частиц на расстоянии r от некоторой выбранной частицы получается из (IV,42) умножением на $(N-1) \approx N$ и интегрированием по координатам первой частицы и всем ориентациям вектора \bar{r}_{12}

$$dw(r) = N \int dw(\bar{r}_{12}) = \frac{N}{v} g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (\text{IV, 43})$$

Функцию $g(r)$, определяемую уравнением (IV,43), называют *радиальной функцией распределения*. Ее находят из опытных данных по рассеянию рентгеновских лучей или электронов. Эти функции связаны между собой следующим образом:

$$g(\bar{r}_{12}) = v^2 P(\bar{r}_{12});$$

$$g(r) = vP(\bar{r}_{12}).$$

Теперь задача состоит в том, чтобы выразить термодинамические свойства системы (газа или жидкости) через величину $g(r)$, которую можно считать известной из опыта функцией, определяемой строением изучаемой системы. Рассмотрим расчеты энергии, давления и химического потенциала.

Для средней потенциальной энергии системы можно написать следующее выражение:

$$U(\bar{r}) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_v}{\partial T} \right)_v = \frac{\int \dots \int U(\bar{r}) e^{-\frac{U(\bar{r})}{kT}} dv_1 \dots dv_N}{Z_v^*}.$$

Если потенциальная энергия системы — это энергия

$$\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}$$

независимых парных взаимодействий $U(\bar{r}) = \sum u(\bar{r}_{ij})$, то средняя энергия — это сумма $\frac{N^2}{2}$ одинаковых составляющих. Используя также определения функций $P(\bar{r}_{12})$ и $g(r)$, можно написать для средней потенциальной энергии системы

$$\begin{aligned} U(\bar{r}) &= \frac{N^2}{2} \frac{\int \dots \int u(\bar{r}_{12}) e^{-\frac{U(\bar{r})}{kT}} dv_1 \dots dv_N}{Z_v^*} = \\ &= \frac{N^2}{2} \int \int u(\bar{r}_{12}) P(\bar{r}_{12}) dv_1 dv_2 = \frac{N^2}{2v} \int u(\bar{r}) g(r) 4\pi r^2 dr; \end{aligned}$$

$$U(\bar{r}) = \frac{N^2}{2v} \int_0^{\infty} u(\bar{r}) g(r) 4\pi r^2 dr \equiv Nu_{ij}. \quad (\text{IV, 44})$$

Соотношение (IV,44) имеет следующий простой смысл: при плотности $\frac{N}{v}$ на расстоянии от r до $r+dr$ от выбранной частицы располагается $\frac{N}{v} 4\pi r^2 dr$ соседних частиц с энергией взаимодействия с выбранной частицей, равной $u(\bar{r})$. Интегрирование по всем r дает удвоенную среднюю энергию u_{ij} , приходящуюся на одну частицу в газе или жидкости, поскольку энергия взаимодействия — это энергия двух частиц, а u_{ij} определяется как «вклад», приходящийся на одну частицу.

Расчет остальных составляющих внутренней энергии жидкости, зависящих от поступательного, вращательного и колебательного движения, производится независимо от межмолекулярного потенциала по общим правилам, рассмотренным в гл. III.

Чтобы получить уравнение состояния, необходимо вычислить производную от Z_v^* по объему

$$\frac{p}{kT} = \left(\frac{\partial \ln Z_v^*}{\partial v} \right) = \frac{1}{Z_v^*} \frac{\partial Z_v^*}{\partial v}.$$

Удобный вспомогательный прием состоит в следующем. От декартовых координат при определении объемов $dv_i = dx_i dy_i dz_i$ временно перейдем к относительным координатам x', y', z' , введение которых позволяет достаточно просто осуществить необходимые дифференцирования по объему. После этого вновь вернемся к исходным переменным. По определению

$$x'_i = \frac{x_i}{v^{1/3}}; \quad dx_i = dx'_i v^{1/3},$$

тогда

$$dv_1 \dots dv_N = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N = v^N dx'_1 \dots dz'_N$$

и конфигурационный интеграл приобретает вид

$$Z_v^* = v^N \int_0^1 \dots \int e^{-\frac{U(\bar{r})}{kT}} dx'_1 \dots dz'_N.$$

Давление p вычисляется с помощью написанного выражения для Z_v^* .

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \frac{1}{Z_v^*} \frac{\partial Z_v^*}{\partial v} = \frac{1}{Z_v^*} \left\{ N v^{N-1} \int \dots \int e^{-\frac{U(\bar{r})}{kT}} dx'_1 \dots dz'_N - \right. \\ &\quad \left. - \frac{v^N}{kT} \int \dots \int \frac{\partial U}{\partial v} e^{-\frac{U(\bar{r})}{kT}} dx'_1 \dots dz'_N \right\} = \\ &= \frac{N}{v} - \frac{v^N}{kTZ_v^*} \int \dots \int \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right) e^{-\frac{U(\bar{r})}{kT}} dx'_1 \dots dz'_N. \quad (\text{IV}, 45) \end{aligned}$$

Теперь остается определить $\frac{\partial \bar{U}(r_1 \dots r_N)}{\partial v}$. Если энергия системы $U(\bar{r})$ — сумма энергий парных взаимодействий, каждое из которых зависит только от расстояния r_{ij} (т. е. на u_{ij} не влияет присутствие остальных частиц), то нужная производная находится достаточно просто при использовании координат x'_i, y'_i, z'_i .

$$\begin{aligned} \text{При } U(\bar{r}) &= \sum u(r_{ij}) \equiv \sum u_{ij} \\ \frac{\partial U}{\partial v} &= \sum \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial v} = \sum \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}}{3v}, \end{aligned}$$

так как для r_{ij} всегда можно написать

$$\begin{aligned} r_{ij} &= [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2} = \\ &= v^{1/3} [(x'_i - x'_j)^2 + \dots]^{1/2}; \end{aligned}$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial v} = \frac{1}{3} v^{-2/3} [(x'_i - x'_j)^2 + (y'_i - y'_j)^2 + (z'_i - z'_j)^2]^{1/2} = \frac{r_{ij}}{3v}.$$

Используя найденное выражение $\frac{\partial U}{\partial v}$, получаем вместо (IV,45) следующее выражение:

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{v} - \frac{v^N}{kTZ_v^*} \int \dots \int \sum \frac{r_{ij}}{3v} \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} e^{-\frac{U(\bar{r})}{kT}} dx'_1 \dots dz'_N.$$

Теперь можно вернуться к исходным переменным. Учитывая также, что при вычислении средних значений встречается $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}$ одинаковых слагаемых для каждой из пар молекул, получаем уравнение состояния, определяемое через функцию $P(\bar{r}_{12})$ или через $g(r)$ в виде

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \frac{N}{v} - \frac{N^2}{6vkTZ_v^*} \int \dots \int r_{12} \frac{du_{12}}{dr_{12}} e^{-\frac{U(\bar{r})}{kT}} dv_1 \dots dv_N = \\ &= \frac{N}{v} - \frac{N}{6vkT} \iint r_{12} \frac{du_{12}}{dr_{12}} P(r_{12}) dv_1 dv_2 = \\ &= \frac{N}{v} \left(1 - \frac{N}{6vkT} \int g(r) \frac{du}{dr} 4\pi r^3 dr \right). \end{aligned} \quad (\text{IV, 46})$$

Для разреженных газов $g(r) \simeq e^{-\frac{U(r)}{kT}}$. Тогда (IV,46) переходит в уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом. В этом случае $B_2(T)$ равно

$$B_2(T) = -\frac{N}{6kT} \int_0^\infty \frac{du}{dr} e^{-\frac{u(r)}{kT}} 4\pi r^3 dr. \quad (\text{IV, 47})$$

Для жидкостей $g(r)$ — сложная периодическая (затухающая) функция от r .

Развитый метод в равной мере применим к газам и жидкостям; с помощью $g(r)$ можно получить принципиально правильное уравнение состояния жидкости. Более того, если известна зависимость $g(r)$ от температуры, можно вычислить и другие термодинамические функции, например химический потенциал. Однако этот метод вычисления μ связан со слишком большими неточностями и для определения μ предложен самостоятельный метод.

Для однокомпонентной системы химический потенциал равен

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, v} = N_0 \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, v},$$

где N_0 — число Авогадро; N — число молекул в системе. В молекулярной теории $\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, v}$ рассматривается как изменение F при изменении состава системы на одну молекулу при $T, v = \text{const}$. Используя соотношения, определяющие свободную энергию и сумму по состояниям

$$F = U_0 - kT \ln Z$$

и

$$Z = q_{\text{вн}}^N q_p^N \frac{Z_v^*}{N! h^{Nf}},$$

можно написать следующее выражение для химического потенциала:

$$\frac{\mu}{N_0 kT} = \ln \frac{Z(N)}{Z(N-1)} = \ln \frac{Z_v^*(N)}{Z_v^*(N-1)} + \ln \frac{q_p q_{\text{вн}}}{h^f} + \ln N, \quad (\text{IV}, 48)$$

где $Z(N)$ обозначает сумму по состояниям для N молекул. Вычисление $\ln \frac{Z_v^*(N)}{Z_v^*(N-1)}$ можно провести с помощью параметра включения взаимодействия.

Пусть энергия взаимодействия i -й и j -й молекул изменяется от нуля до заданной величины u_{ij} . Этому можно сопоставить изменение параметра ξ от 0 до 1 и определить энергию в зависимости от ξ с помощью уравнения

$$u(r_{ij}, \xi) = u(r_{ij}) \xi_i.$$

Для совокупности молекул возможность «включать», т. е. рассматривать или не рассматривать взаимодействие первой молекулы с остальными с помощью параметра ξ , можно записать так:

$$U(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_N, \xi_1) = \sum_{j=2}^N \tilde{u}_{1j} \xi_1 + \sum_{2 \leq k < l < N} u_{kl},$$

где первая сумма в правой части равенства определяет взаимодействие молекулы 1 с каждой из оставшихся. Тогда производная

$$\frac{\partial U}{\partial \xi_1} = \sum_2^N u_{1j} \quad (\text{IV}, 49)$$

— полная, т. е. «включенная» энергия взаимодействия первой молекулы со всеми остальными молекулами. $U(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_N, \xi_1)$ в зависимости от численного значения ξ_1 дает либо полную энергию взаимодействия N частиц (при $\xi_1 = 1$), либо энергию системы $(N-1)$ частиц при $\xi_1 = 0$. Благодаря этому конфигурационный интеграл можно записать в виде функции от ξ , что позволяет переходить от $Z_v^*(N)$ к $Z_v^*(N-1)$

$$Z_v^*(\xi) = \int \dots \int e^{\frac{-U(\bar{r}, \xi)}{kT}} dv_1 \dots dv_N \begin{cases} \rightarrow Z_v^*(N) \text{ (при } \xi = 1) \\ \rightarrow Z_v^*(N-1) \text{ (при } \xi = 0). \end{cases}$$

Необходимое для вычисления химического потенциала выражение $\ln \frac{Z_v^*(N)}{Z_v^*(N-1)}$ можно с помощью ξ_1 записать следующим образом:

$$\ln \frac{Z_v^*(N)}{Z_v^*(N-1)} = \ln \frac{v Z_v^*(\xi=1)}{Z_v^*(\xi=0)} = \ln v + \int_0^1 \frac{\partial \ln Z_v^*}{\partial \xi_1} d\xi_1. \quad (\text{IV}, 50)$$

Производную $\frac{\partial \ln Z_v^*}{\partial \xi_1}$ можно выразить через бинарную функцию распределения. Используя также (IV,49), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z_v^*}{\partial \xi} &= -\frac{1}{Z_v^* kT} \int \dots \int \frac{\partial U(\bar{r}, \xi)}{\partial \xi_1} e^{-\frac{U(\bar{r}, \xi)}{kT}} dv_1 \dots dv_N = \\ &= -\frac{N-1}{kT} \iint u_{12} P(\bar{r}_{12}, \xi) dv_1 dv_2 \cong -\frac{N}{vkT} \int u(r) g(r, \xi) 4\pi r^2 dr. \end{aligned}$$

Подставляя найденное выражение $\frac{\partial \ln Z_v^*}{\partial \xi}$ в (IV,50), находим с помощью (IV,48) искомое выражение для химического потенциала

$$\mu = -N_0 kT \ln \frac{q_{\text{вн}} q_p N}{h^f v} + \frac{N_0 N}{v} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\xi=0}^1 u(r) g(r, \xi) 4\pi r^2 dr d\xi.$$

По определению активности a химический потенциал равен

$$\mu = \mu_0(T) + N_0 k T \ln a = \mu_0(T) + N_0 kT \ln \frac{N}{v} \gamma.$$

Тогда для коэффициента активности γ получается выражение

$$\ln \gamma = \frac{N}{vkT} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\xi=0}^1 u(r) g(r, \xi) 4\pi r^2 dr d\xi.$$

§ 11. МЕТОД ЯЧЕЕК И РЕШЕТОЧНЫЕ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ

Ближний порядок, т. е. способ расположения соседних частиц в жидкостях вблизи температуры плавления, имеет много общего с расположением частиц в решетке кристалла. Об этом говорят как прямые методы исследования структуры (рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях и кристаллах), так и косвенные данные, например, близость удельных объемов, теплоемкостей, сжимаемостей и термических коэффициентов термодинамических функций для кристаллов и жидкостей вблизи температуры плавления. В некоторых случаях после осторожного

расплавления монокристалла возникающий после охлаждения жидкости кристалл сохраняет прежнюю ориентацию кристаллографических осей. Это говорит о возможности выделить в жидкости относительно устойчивые квазикристаллические области — небольшие ячейки, в которых частицы упакованы по типу кристаллической решетки.

Вместе с тем нельзя слишком буквально понимать квазикристаллическость структуры жидкости. Вдали от температуры плавления ближний порядок и характер движения частиц в жидкостях и кристаллах различается очень сильно. Для несферических молекул ближний порядок в кристалле и жидкости бывает близким только для сравнительно узкой области температур (вблизи $T_{пл}$). При более высоких температурах свободное вращение молекул в жидкости приводит к возникновению высокосимметричных ячеек, которые не имеют себе аналогов среди кристаллических структур. Возможность выделять в жидкости примерно одинаковые по своим свойствам ячейки — это в первую очередь следствие высокой плотности жидкости, когда движение каждой молекулы ограничено присутствием близко расположенных соседних частиц. При достаточно высокой температуре среднее по времени силовое поле является сферически симметричным.

Метод ячеек основан на том, что в жидкости каждая молекула как бы заключена в некотором относительно небольшом объеме, ограниченном близко расположенными соседними частицами. В этом приближении жидкость рассматривается как набор однотипных ячеек, в связи с чем для системы в целом конфигурационный интеграл записывается в виде:

$$Z_v^* = \int \dots \int e^{-\frac{U(\bar{r}, \bar{r}_N)}{kT}} dv_1 \dots dv_N = \left(\int e^{-\frac{U(r) - U(0)}{kT}} dv \right)^N e^{-\frac{Nu(0)}{2kT}} = \left(v_f e^{-\frac{u(0)}{2kT}} \right)^N, \quad (IV, 51)$$

где v_f — конфигурационный интеграл для одной ячейки с объемом $v^* = \frac{v}{N}$, v — общий объем системы; $u(0)$ — энергия молекулы в центре ячейки.

В большинстве практически важных случаев для расчета уравнения состояния, вычисления критических параметров и при использовании в теории растворов достаточно ограничиться простым вариантом теории ячеек, когда число ячеек принимается равным числу молекул. Кроме того, принимая, что все ячейки одинаковы, мы с самого начала исключаем из рассмотрения флуктуации. Использование метода ячеек означает также, что поведение каждой молекулы в своей ячейке рассматривается по отношению к среднему по времени сферически симметричному расположению окружающих частиц. Все это делает метод ячеек более или менее пригодным для расчета равновесных свойств жидкостей, но не их кинетических свойств, флуктуаций или явлений

переноса в жидкостях. Все же несмотря на то, что метод ячеек теоретически нестрог и можно сформулировать много ограничивающих условий, результаты, полученные с помощью метода ячеек, оказались неожиданно хорошими, и этот метод до сих пор остается одним из наиболее полезных для практических расчетов и особенно важным в теории жидких растворов.

Используя (IV,51) для составляющих термодинамических функций, зависящих от конфигурационного интеграла, получаем

$$F_v = N \frac{u(0)}{2} - NkT \ln v_f;$$

$$U_v = N \frac{u(0)}{2} - NkT^2 \frac{\partial \ln v_f}{\partial T};$$

$$S_v = Nk \ln v_f + NkT \frac{\partial \ln v_f}{\partial v};$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right) = - \frac{1}{N} \left(\frac{\partial F}{\partial v^*} \right) = - \frac{1}{2} \frac{\partial u(0)}{\partial v^*} + kT \frac{\partial \ln v_f}{\partial T}, \quad (\text{IV, 52})$$

где

$$v_f = \int_{\text{по ячейке}} e^{-\frac{u(r) - u(0)}{kT}} dv;$$

$u(0)$ — энергия молекулы в центре ячейки; $v^* = \frac{v}{N}$ — объем, приходящийся на одну молекулу в жидкости. Для того чтобы соотношения (IV,52) приобрели практическое значение, необходимо найти v_f , т. е. вычислить конфигурационный интеграл для ячейки жидкости. Такой расчет оказался довольно громоздким.

Рассмотрим среднюю по времени конфигурацию сферически симметричной ячейки. Пусть молекула в ячейке имеет κ соседей (для плотной упаковки $\kappa=12$). Проведем усреднение по всем положениям молекулы в ячейке, используя средний по времени потенциал, т. е. попросту принимая, что все молекулы, ограничивающие ячейку, закреплены в своих средних положениях, только одна, центральная молекула в ячейке движется. Учтем сначала взаимодействие центральной молекулы с одной из окружающих молекул. Полная энергия молекулы в ячейке будет в κ раз больше. Обозначим через r смещение молекулы от центра ячейки, а через a расстояние между центром ячейки и «закрепленной» молекулой (т. е. a — это параметр квазирешетки в жидкости). Тогда фактическое расстояние d между рассматриваемыми частицами составит (рис. 17)

$$d^2 = a^2 + r^2 - 2ar \cos \theta.$$

Энергию взаимодействия, отвечающую расстоянию d , можно представить в виде

$$\varepsilon(d) = \varepsilon_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{d} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{d} \right)^6 \right\},$$

где ε_0 — максимальная энергия притяжения для парного взаимодействия молекул. При вычислении v_f энергию $\overline{U(r)}$ лучше всего выразить в виде функции одной переменной — смещения r от центра ячейки. Поэтому найдем сначала среднее значение $\varepsilon(d)$ при данном r . Для этого необходимо усреднить энергию взаимодействия двух частиц по всем углам Θ от 0 до π при $r = \text{const}$

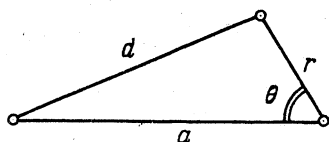


Рис. 17. К расчету элементарной ячейки в жидкости

$$\begin{aligned} \overline{\varepsilon} &= \frac{\int_0^\pi \varepsilon(d) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta} = \frac{\varepsilon_0}{2} \int_0^\pi \left\{ \left(\frac{r_0}{a^2 + r^2 - 2ar \cos \theta} \right)^{12} - \right. \\ &\quad \left. - 2 \left(\frac{r_0}{a^2 + r^2 - 2ar \cos \theta} \right)^6 \right\} \sin \theta d\theta = \\ &= \frac{\varepsilon_0}{2} \left\{ \frac{r_0^{12}}{10a^{11}r} \left[\left(1 - \frac{r}{a} \right)^{-10} - \left(1 + \frac{r}{a} \right)^{-10} \right] - \frac{r_0^6}{2a^5r} \left[\left(1 - \frac{r}{a} \right)^{-4} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \left(1 + \frac{r}{a} \right)^{-4} \right] \right\} = \varepsilon_0 \left\{ \left(\frac{v^{**}}{v^*} \right)^4 [l(y) + 1] - 2 \left(\frac{v^{**}}{v^*} \right) [m(y) + 1] \right\}, \end{aligned}$$

где $\frac{v^{**}}{v^*} = \frac{r_0^3}{a^3}$ — отношение объема молекулы и объема ячейки (объем ячейки пропорционален a^3); $y \equiv \frac{r^2}{a^2}$ — квадрат смещения в относительных единицах.

Функции $l(y)$ и $m(y)$ по определению равны:

$$l(y) = (1 + 12y + 25,2y^2 + 12y^3 + y^4) (1 - y)^{-10} - 1;$$

$$m(y) = (1 + y) (1 - y)^{-4} - 1.$$

$l(0) = 0$ и $m(0) = 0$. Энергия в центре ячейки

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_0 = \left\{ \left(\frac{v^{**}}{v^*} \right)^4 - 2 \left(\frac{v^{**}}{v^*} \right)^2 \right\},$$

что, впрочем, вытекает и из приведенного исходного выражения для $\varepsilon(d)$ при $d=a$ (т. е. $r=0$), получаем

$$\varepsilon(d) = \varepsilon_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{a} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{a} \right)^6 \right\}.$$

Необходимая для вычисления v_f величина $\bar{\varepsilon}^\ominus - \varepsilon(0)$ равна

$$\bar{\varepsilon}^\ominus(r) - \varepsilon(0) = \varepsilon_0 \left\{ \left(\frac{v^{**}}{v^*} \right)^4 l(y) - \left(\frac{v^{**}}{v^*} \right)^2 m(y) \right\}.$$

В каждой ячейке молекула имеет κ соседей, поэтому общая энергия будет в κ раз больше. Энергия молекулы в ячейке как функция от r (выраженная через y) будет

$$u(y) = u(r) - u(0) = \kappa \varepsilon_0 \left[\left(\frac{v^{**}}{v^*} \right)^4 l(y) - \left(\frac{v^{**}}{v^*} \right)^2 m(y) \right].$$

Теперь можно вычислить искомую величину свободного объема v_f

$$v_f = \int_0^{a/2} e^{-\frac{u(r) - u(0)}{kT}} 4\pi r^2 dr.$$

Интегрирование по ячейке связано с интегрированием по r от 0 до $\frac{a}{2}$, если a — среднее расстояние между молекулами в жидкости. В связи с тем, что $u(r) - u(0)$ имеет вид функции от y , перейдем к интегрированию по y

$$r = ay^{1/2}; \quad dr = \frac{a}{2} y^{-1/2} dy; \quad r^2 dr = \frac{a^3}{r} y^{1/2} dy;$$

$$\int_0^{\frac{a}{2}} e^{-\frac{u(r) - u(0)}{kT}} 4\pi r^2 dr = 2\pi a^3 \int_0^{\frac{1}{4}} y^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{u(y)}{kT}} dy = 2\pi a^3 g\left(\frac{v^{**}}{v^*}, \frac{\kappa \varepsilon_0}{kT}\right).$$

В результате для v_f получаем:

$$v_f = 2\pi \frac{v}{N} C g\left(\frac{v^{**}}{v^*}, \frac{\kappa \varepsilon_0}{kT}\right). \quad (\text{IV, 53})$$

Поскольку величина a^3 всегда пропорциональна объему на одну молекулу в жидкостях $\frac{v}{N}$, то $a^3 = C \frac{v}{N}$. Функция $g\left(\frac{v^{**}}{v^*}, \frac{\kappa \varepsilon_0}{kT}\right)$ приводится в специальных таблицах. Она вычисляется через вспомогательные функции $l(y)$ и $m(y)$.

Уравнение состояния, полученное с помощью соотношений (IV,51) и (IV,53), имеет вид

$$\frac{pv}{kT} = \frac{1}{2} \frac{\partial u(0)}{\partial v} + kT \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v} \right) =$$

$$= 1 + \frac{2\chi\varepsilon_0}{kT} \left[\left(\frac{v^{**}}{v^*} \right)^4 \left(1 + 2 \frac{g_l}{g} \right) - \left(\frac{v^{**}}{v^*} \right)^2 \left(1,2 + 2 \frac{g_m}{g} \right) \right], \quad (\text{IV, 54})$$

где вспомогательные функции g_l и g_m равны

$$g_l = \int_0^{1/4} l(y) y^{1/2} e^{-\frac{u(y)}{kT}} dy;$$

$$g_m = \int_0^{1/2} m(y) e^{-\frac{u(y)}{kT}} dy$$

и также приводятся в таблицах для различных значений $\frac{v^{**}}{v^*}$ и $\frac{\chi\varepsilon_0}{kT}$. Уравнение состояния, получаемое из (IV,54), имеет s-образный вид при температурах ниже некоторого критического значения, определяемого из условия

$$\frac{\chi\varepsilon_0}{kT_{\text{кр}}} = 9, \quad \text{т. е.} \quad T_{\text{кр}} = \frac{\chi\varepsilon_0}{9k}.$$

Для таких жидкостей, как жидкий аргон, это позволило найти критическую температуру с неожиданно большой точностью (ошибка всего несколько процентов), хотя критическое давление при этом вычисляется с заметной ошибкой.

Метод ячеек, в котором движение каждой молекулы в жидкости как бы ограничено в объеме $\frac{v}{N}$, естественно дает заниженное значение для энтропии, поскольку фактически в жидкости движение является в значительной мере свободным. При $u(r) \rightarrow 0$ или при $T \rightarrow \infty$ метод ячеек дает для Z_v выражение

$$Z_v = \left(\frac{v}{N} \right)^N$$

вместо правильного (см. стр. 82)

$$Z_v = \frac{v^N}{N!} = \left(\frac{v}{N} \right)^N e^N,$$

что приводит к ошибке в энтропии, равной Nk . Поскольку мольная энтропия плавления близка к R , в статистической

термодинамике был введен даже специальный термин «коллективная энтропия», и в результаты метода ячеек вносилась соответствующая поправка. Однако из сказанного ясно, что необходимость рассматривать специальную «коллективную энтропию» возникает только при использовании заведомо неточной модели жидкости. В более точных теориях жидкости вводить такие поправки не приходится, поэтому нет оснований использовать и специальные понятия типа «коллективной энтропии». Коллективная энтропия — это не свойство вещества (жидкости), а только результат использования недостаточно точного метода расчета. Поэтому нет необходимости сохранять этот термин.

Вычисление энтропии можно провести более точно даже при использовании метода ячеек, если допустить, что число ячеек больше числа молекул, т. е. что некоторые ячейки остаются незаполненными.

ГЛАВА V

РАСТВОРЫ

§ 1. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И УРАВНЕНИЕ ГИББСА — ДЮГЕМА

Термодинамические переменные делятся на два больших класса — *экстенсивные* и *интенсивные* величины. Первые прямо пропорциональны общей массе системы при постоянных значениях интенсивных параметров, а вторые — не зависят от массы. К экстенсивным величинам относятся U, H, F, G , все координаты состояния, теплоемкости. Интенсивными являются T, p и остальные обобщенные силы, производные по массе от экстенсивных величин и т. п.

Для гомогенных смесей веществ (растворов) экстенсивные свойства зависят также от состава системы. Термодинамика позволяет установить некоторые общие закономерности для изменения термодинамических свойств растворов. Одно из основных уравнений теории растворов — это уравнение Гиббса — Дюгема.

Пусть Z — некоторая экстенсивная величина $Z(n_1, n_2, \dots, T, p)$, где n_i — число молей i -го компонента в растворе. Тогда при постоянных T и составе раствора

$$dZ = \sum_1^n \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, \text{состав}} dn_k = \sum_1^n \bar{Z}_k dn_k, \quad (\text{V}, 1)$$

где величину, определяемую как

$$\bar{Z}_k \equiv \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, \text{состав}}$$

называют *парциальной мольной величиной* \bar{Z}_k компонента k . Химический потенциал — это парциальная мольная величина G при постоянных T, p и составе раствора. Парциальные мольные величины Z зависят от состава, но не от количества раствора. Они определяют удельный «вклад» данного компонента в тер-

модинамические свойства раствора. Интегрирование (V,1) по количеству раствора данного состава при постоянном давлении и температуре дает

$$Z = \sum_{k=1}^n \bar{Z}_k n_k,$$

т. е. определяет величину Z в зависимости от состава раствора и парциальных мольных величин \bar{Z}_k . Согласно (V,1) при постоянных T и p общее приращение Z можно записать в виде

$$dZ = \sum_{k=1}^n \bar{Z}_k dn_k + \sum_{k=1}^n n_k d\bar{Z}_k.$$

Вычитая отсюда (V,1), получаем одно из основных общих уравнений теории растворов

$$\sum n_k d\bar{Z}_k = 0, \quad (p, T = \text{const}), \quad (\text{V}, 2)$$

называемое *уравнением Гиббса — Дюгема*.

Рассмотрим раствор, содержащий в сумме 1 моль различных компонентов. Тогда каждая из величин n_k будет одновременно равна мольной доле x_k

$$x_k = \frac{n_k}{n_1 + \dots + n_n} = n_k,$$

хотя $dx_k \neq dn_k$, поскольку

$$dx_k = \frac{1-x_k}{\sum n_i} dn_k = (1-x_k) dn_k.$$

Приведенные выше уравнения переписутся в виде

$$Z_x = \sum \bar{Z}_k x_k$$

$$0 = \sum x_k d\bar{Z}_k.$$

Парциальные мольные величины \bar{Z}_k как функции состава раствора можно найти, если известна зависимость общей величины Z от состава раствора. Рассмотрим для простоты бинарный раствор. Задача состоит в том, чтобы вычислить \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 , если из опытных данных известна функция $Z(x_1, x_2)$. Пусть она имеет вид, показанный на рис. 18. Из определения Z через \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 следует

$$Z = \bar{Z}_1 x_1 + \bar{Z}_2 x_2.$$

Из графиков такого типа, как на рис. 18, можно также найти производную $\frac{\partial Z}{\partial x_2}$. Она равна

$$\frac{\partial Z}{\partial x_2} = \bar{Z}_2 - \bar{Z}_1 + (1 - x_2) \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x_2},$$

поскольку $x_1 = (1 - x_2)$, а сумма двух последних слагаемых в правой части равна нулю.

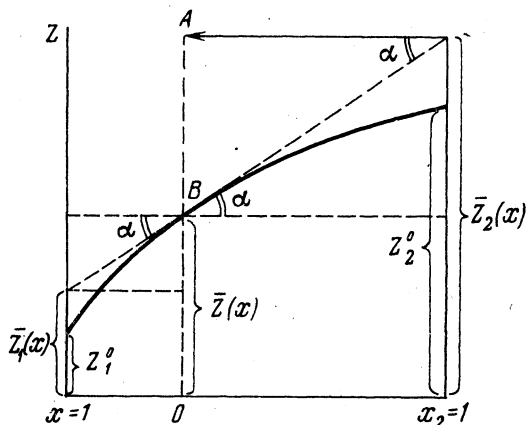


Рис. 18. Расчет парциальных величин для бинарного раствора

Это дает два уравнения с двумя неизвестными, позволяющие выразить \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 через определяемые на опыте значения \bar{Z} и $\frac{\partial Z}{\partial x_2}$

$$\bar{Z}_2 = Z + (1 - x_2) \frac{dZ}{dx_2}; \quad (V, 3)$$

$$\bar{Z}_1 = Z - x_2 \frac{dZ}{dx_2}. \quad (V, 4)$$

Соотношения (V,3)–(V,4) лежат в основе простого графического метода определения Z_1 и Z_2 в зависимости от состава раствора. Из рис. 18 видно, что $\frac{dZ}{dx_2} = \text{tg } \alpha$, а $OB = Z$. Соотношения

$$\bar{Z}_2 = OB + BA \quad \text{и} \quad \bar{Z}_1 = OB - BC$$

совпадают с (V,3) и (V,4). Это позволяет определить \bar{Z}_2 и \bar{Z}_1 как отрезки, отсекаемые касательной к кривой $Z(x_2)$ на осях

$x_2=0$ и $x_2=1$. Поэтому касательная к кривой $Z(x_1, x_2)$ в данной точке a отсекает на осях ординат отрезки, отвечающие величинам \bar{Z}_2 и \bar{Z}_1 для заданного состава. На рис. 18 Z_1^0 и Z_2^0 — мольные значения Z для чистых компонентов 1 и 2.

Если на опыте удастся найти зависимость парциальной мольной величины для одного компонента от состава раствора, то для второго компонента парциальную молярную величину определяют исходя из уравнения Гиббса — Дюгема. Пусть, например, известна величина $Z(x_1)$ (рис. 19).

Из $x_1 d\bar{Z}_1 + x_2 d\bar{Z}_2 = 0$ следует, что

$$\int d\bar{Z}_2 = - \int \frac{1-x_2}{x_2} d\bar{Z}_1.$$

Интегрирование обычно проводят от состава $x_2=1$ (когда $x_1=0$, т. е. $\frac{1-x_2}{x_2} = 0$ и $\bar{Z}_2 = \bar{Z}_2^0$ до некоторого произвольного состава a , как это показано стрелкой 1 на рис. 19).

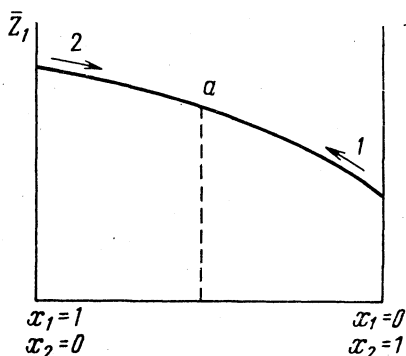


Рис. 19. Определение парциальных величин бинарного раствора

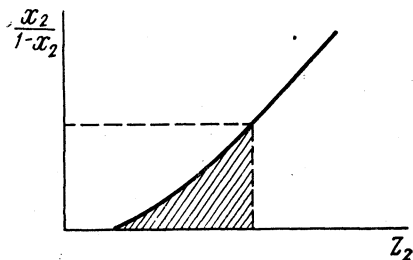


Рис. 20. Метод расчета парциальных величин

$$\bar{Z}_2(a) - Z_2^0 = \int_{\bar{Z}_1}^{\bar{Z}_2(a)} \frac{1-x_2}{x_2} dZ_1.$$

Удобство выбранного пути (для $N_2 \rightarrow 1$) интегрирования 1 состоит в том, что постоянная Z_2^0 имеет ясный смысл — это мольное значение \bar{Z}_2 для чистого второго компонента, которое может быть получено независимо от свойств изучаемых растворов, тогда как постоянная интегрирования может остаться неизвестной величиной, если использовать другой путь, показанный стрелкой 2 на рис. 19. Однако в описанном случае необходимо знать предельную величину $\bar{Z}_1(x_2 \rightarrow 1)$, так что каждый

из путей интегрирования, показанных на рис. 19 стрелками 1 или 2, связан с использованием предельных значений $\{ \bar{Z}_1(x_2 \rightarrow 1) \text{ или } \bar{Z}_2(x_2 \rightarrow 1) \}$ и практически используется тот, для которого может быть найдена одна из этих величин.

При графическом интегрировании вместо рис. 19 удобнее пользоваться рис. 20. Здесь \bar{Z}_1 откладывается как функция $\frac{x_1}{x_2} = \frac{1-x_2}{x_2}$ и тогда заштрихованная площадь равна $\bar{Z}_2 - Z_2^0$

$$Z = x_2 \int \bar{Z}_1 d \frac{1-x_2}{x_2} = -x_2 \int \frac{\bar{Z}_1}{x_2} dx_2.$$

Если из независимых источников известно \bar{Z}_2^0 , то можно найти полную величину $Z = \bar{Z}_1 x_1 + \bar{Z}_2 x_2$.

Вторая область использования уравнения Гиббса — Дюгема — это нахождение предельных значений $\bar{Z}_1(x_2 \rightarrow 1)$ и $\bar{Z}_2(x_2 \rightarrow 0)$ и производных от этих величин по составу. Для этого уравнение Гиббса — Дюгема записывается в виде

$$\frac{\frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_2}}{\frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x_2}} = -\frac{x_2}{1-x_2}, \quad (\text{V}, 5)$$

где индексом 1 отмечен растворитель, а 2 — растворенное вещество.

Пусть, например, график зависимости мольного объема имеет вид, показанный на рис. 21, т. е. для растворителя выполняется предельное условие

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2} \right) = 0,$$

причем, как и в остальных случаях,

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{V}_1 = V_1^0.$$

В этом случае, поскольку $\frac{x_2}{1-x_2} \rightarrow 0$, для растворенного вещества предельные значения парциальных мольных величин будут другими. Здесь согласно (V,5) всегда должно соблюдаться неравенство

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2} \right) \neq 0,$$

причем $\lim \bar{V}_2 \neq V_2^0$.

Из (V,5) следует также, что для величин \bar{V}_1 и \bar{V}_2 должно сохраняться соответствие случаев а и б, показанное на рис. 21. Это связано с тем, что по уравнению (V,5) производные $\frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_2}$ и $\frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x_2}$ всегда имеют разные знаки.

Парциальная мольная энтропия растворенного вещества стремится к $+\infty$ при $x_2 \rightarrow 0$, так как энтропия пропорциональна логарифму мольного объема, а эта величина стремится к бесконечности при $x_2 \rightarrow 0$

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{S}_2}{\partial x_2} \right) = +\infty$$

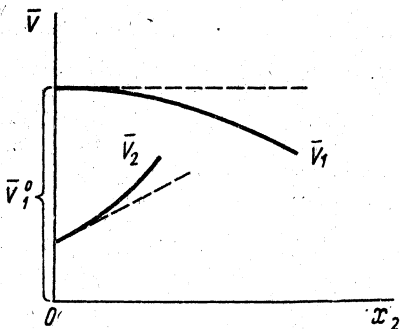


Рис. 21. Парциальные объемы компонентов бинарного раствора

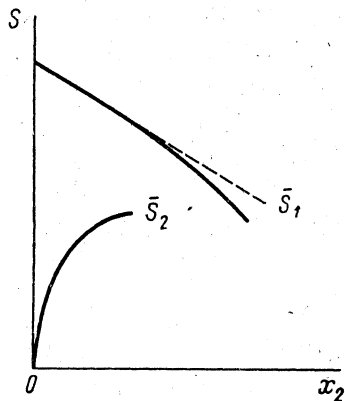


Рис. 22. Парциальные энтропии компонентов бинарного раствора

Благодаря этому для энтропии растворителя в соответствии с (V,5) должно выполняться предельное условие (рис. 22)

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{S}_1}{\partial x_2} \right) \neq 0.$$

§ 2. СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Простейшим классом растворов являются смеси идеальных газов.

Уравнение состояния. Для каждого компонента в смеси идеальных газов

$$p_i = n_i \frac{RT}{v}, \quad (V, 6)$$

где p_i — парциальное давление, т. е. та часть давления, которая для смеси газов связана с присутствием i моль i -го газа в объеме v при температуре T . Общее давление газовой смеси p является суммой парциальных давлений

$$p = \sum p_i = \sum n_i \frac{RT}{v}$$

или

$$pv = nRT,$$

где $n = \sum n_i$.

При постоянной температуре и общем объеме отсюда вытекает соотношение

$$p_i = n_i \frac{RT}{v} = \frac{n_i}{\sum n_i} P = x_i P, \quad (V, 7)$$

$$\text{так как } \frac{RT}{v} = \frac{P}{\sum n_i}.$$

Энергия и энтальпия. В общем случае

$$U = \sum n_i \bar{U}_i,$$

где \bar{U}_i — парциальная мольная энергия i -го компонента в смеси заданного состава. Для идеальных газов

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = 0,$$

и поэтому \bar{U}_i не зависит от присутствия других компонентов, т. е. от состава смеси, и равна мольной энергии компонента i

$$\bar{U}_i = U_i^0 + c_v T.$$

Энергия смеси газов $U = \sum n_i \bar{U}_i$. При смешении газов при постоянной температуре не происходит изменения энергии $\Delta U_{\text{смеш}} = 0$.

Энтальпия

$$\bar{H}_i = \bar{U}_i + pv = \bar{U}_i + n_i RT;$$

$$\bar{H}_i = \bar{U}_i(T) + RT = U_i^0 + c_p T, \quad (V, 8)$$

так как для идеальных газов

$$c_v + R = c_p.$$

Энтальпия идеальных газов не зависит от давления и при постоянной температуре

$$\Delta H_{\text{смеш}} = 0. \quad (\text{V}, 9)$$

Энтропия. Для n_i молей идеального газа при температуре T и объеме v энтропия вычисляется так, как это показано в гл. IV.

$$S_i = n_i(S_{0,i} + R \ln v),$$

где

$$S_{0,i} = S_{0,i}(v = 1; T = 0) + \int_0^T \frac{c_v}{T} dT.$$

В смеси идеальных газов отдельные компоненты независимы, поэтому энтропия смеси является суммой энтропий компонентов при данной температуре T и общем объеме системы v

$$S_{\text{смеси}} = \sum n_i(S_{0,i} + R \ln v). \quad (\text{V}, 10)$$

Найдем изменения энтропии при смешении газов, взятых при одинаковом давлении p и температуре T , т. е. когда перед смешением газы занимают различные объемы v_i ,

$$v_i = \frac{n_i RT}{p},$$

а после смешения общий объем системы увеличился до значения

$$v = \sum v_i = \sum n_i \frac{RT}{p}.$$

До смешения энтропия для i -го компонента равна

$$S_i = n_i(S_{0,i} + R \ln v_i),$$

а всех компонентов

$$\sum n_i(S_{0,i} + R \ln v_i).$$

Вычитая эту величину из (V,10), получим энтропию смешения при постоянной температуре и давлении

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{смеш}} &= S_{\text{смеси}} - \sum S_i (\text{отд. компон}) = \\ &= \sum n_i \ln \frac{v}{v_i} = - \sum n_i R \ln x_i \geq 0, \end{aligned} \quad (\text{V}, 11)$$

так как при постоянных давлении и температуре

$$v_i = n_i \frac{RT}{p}, \quad \frac{v_i}{v} = \frac{n_i}{\sum n_i} = x_i, \quad x_i \leq 1.$$

Смысл соотношения (V,10) состоит в том, что энтропию смеси газов можно вычислять по законам аддитивности, если учитывать, что каждый компонент смеси занимает полный объем системы v . Парциальная молярная величина \bar{S}_i не зависит от наличия других компонентов и определяется только значением v и T , но для смеси газов при постоянном давлении за счет увеличения объема, доступного для молекул газа каждого типа, суммарная энтропия возрастает в соответствии с уравнением (V,11). Энтропия смеси газов в объеме v всегда больше суммы энтропий отдельных компонентов, каждый из которых до смешения занимает объем v_i ($v = \sum v_i$).

Согласно (V,11), энтропия смешения идеальных газов является универсальной функцией от состава, если общее число молей в газовой смеси сохраняется постоянным. На рис. 23 представлена кривая зависимости $\Delta S_{\text{смеш}}$ от молярной доли одного из компонентов бинарного раствора, когда $x_1 + x_2 = 1$.

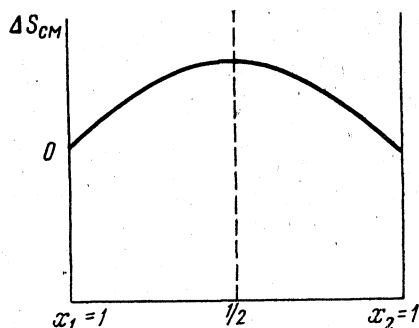


Рис. 23. Энтропия смешения идеального раствора

Для практических расчетов неудобно использовать уравнение, выражающее энтропию S через общий объем v . Состояние смеси проще описывать, используя состав (величины x_i) и общее давление P . Естественно, что выражение для энтропии смешения — $\sum n_i \ln x_i$ не зависит от метода его вывода.

Остается теперь выразить через p молярные доли n_i и энтропии отдельных компонентов газовой смеси. Молярную энтропию чистого i -го компонента при давлении p обозначим через $S_{0,i}$, где

$$\begin{aligned} S_{0,i}(p, T) &= S_{0,i}(T=0, p) + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT = \\ &= S_{0,i}^0(T=0, p=1) + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT - R \ln p. \end{aligned}$$

Найдем теперь энтропию смеси, если до смешения все газы находились при одинаковом давлении p , равном давлению в газовой смеси. Из определения энтропии смешения следует, что

$$\begin{aligned} S_{\text{смеси}} &= \sum S_{i \text{ исх. комп}} + \Delta S_{\text{смеш}} = \sum n_i S_{0,i}(p, T) - \sum n_i R \ln x_i = \\ &= \sum n_i \{S_{0,i}(p=1, T) - R \ln p - R \ln x_i\} = \\ &= \sum n_i \{S_{0,i}(p=1, T) - R \ln p_i\}, \end{aligned} \quad (\text{V}, 12)$$

где p_i — парциальное давление i -го компонента после смешения.

Свободная энергия, свободная энтальпия и химический потенциал. Зная энергию и энтропию смеси газов, можно написать выражения для F и G и вычислить химические потенциалы μ_i . Свободную энтальпию газов при постоянном общем давлении найдем из (V,8) и (V,12):

$$\begin{aligned} G_{\text{смеси}}(T, p) &= \sum n_i \{U_i^0(T) + RT - TS_i^0(p=1, T) + \\ &\quad + RT \ln x_i p\}, \end{aligned} \quad (\text{V}, 13)$$

$$\text{где } U_i^0(T) + RT - TS_i^0(p=1, T) = G_i^0.$$

Изменение величины G при смешении отдельных газов, каждый из которых взят при давлении p и температуре T так, чтобы общее давление p осталось постоянным (т. е. при $p, T = \text{const}$), определяется энтропией смешения, так как энергия при этом не изменяется

$$-T\Delta S_{\text{смеш}} = \Delta G_{\text{смеш}} = RT \sum n_i \ln x_i \leq 0. \quad (\text{V}, 14)$$

Если рассматривается 1 моль смеси $\sum n_i = 1$, то $n_i = x_i$ и

$$\Delta G_{\text{смеш}} = RT \sum x_i \ln x_i. \quad (\text{V}, 15)$$

Здесь $\Delta G_{\text{смеш}}$ также является универсальной функцией от состава, график которой для бинарного раствора приведен на рис. 24.

Химический потенциал i -го компонента легко вычислить как производную от величины G для смеси по количеству этого компонента при постоянном составе, давлении и температуре

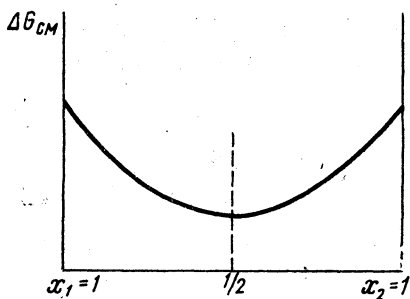


Рис. 24. Свободная энергия смешения идеального раствора

$$\begin{aligned} \mu_i &= \bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, \text{состав}} = G_i^0(p_i = 1, T) + RT \ln x_i p = \\ &= G_i^0(p_i = 1, T) + RT \ln p_i. \end{aligned} \quad (\text{V}, 16)$$

§ 3. ИДЕАЛЬНЫЕ ЖИДКИЕ РАСТВОРЫ

В прошлом веке для жидких растворов (главным образом растворов органических веществ) был обнаружен ряд эффектов, которые удается объяснить термодинамически, если принять, что химические потенциалы компонентов раствора зависят от состава, так же как и для смесей идеальных газов. Поэтому идеальными были названы растворы, для которых

$$\mu_i = \mu_{0,i}(T, p) + RT \ln x_i.$$

Это одновременно означает, что для идеальных растворов энергия смешения $\Delta U_{\text{смеш}} = 0$, а энтропия смешения является универсальной функцией состава (V,11). Вместе с тем отсюда совсем не следует, что для идеальных растворов обязательно выполняется уравнение состояния идеальных газов.

Ни при каких условиях жидкости или твердые тела не описываются уравнением состояния идеальных газов, но для них могут выполняться термодинамические соотношения (V,8) и (V,11). Условия этого рассматриваются в главе IX. Растворы, по своим свойствам достаточно близкие к идеальным, найдены как для газообразных, так и для жидких и твердых смесей.

Давление пара. Для бинарных смесей органических веществ, близких по своей химической природе, Рауль экспериментально нашел, что парциальное давление p_i компонента i в газовой фазе связано с мольной долей x_i этого вещества в растворе линейным соотношением, которое теперь называют *законом Рауля*

$$p_i = p_{0,i} x_i, \quad (\text{V}, 17)$$

где $p_{0,i}$ — упругость пара i -го компонента в виде чистой жидкости при данной температуре.

В бинарном растворе

$$x_1 = (1 - x_2);$$

$$p_1 = p_{0,1} x_1 = p_{0,1} (1 - x_2),$$

поэтому относительное понижение упругости пара бинарного раствора можно представить в виде

$$\frac{p_{0,1} - p_1}{p_{0,1}} = \frac{\Delta p_1}{p_{0,1}} = x_2. \quad (\text{V}, 18)$$

Эти соотношения можно получить из теории, если предположить, что пар — смесь идеальных газов, а жидкость — идеальный раствор. Однако исторический ход мысли был обратным: исходя из найденных на опыте соотношений (V,17) и (V,18) были вычислены термодинамические свойства жидких растворов. Оказалось, что они описываются такими же уравнениями, как и для смесей идеальных газов.

Условием равновесия жидкости и пара является равенство химических потенциалов для каждого компонента раствора

$$\mu_{i(ж)} = \mu_{i(п)}$$

или

$$\mu_{i(ж)}^0 + RT \ln x_i = \mu_{i(п)}^0 + RT \ln p_i.$$

Отсюда получаем

$$RT \ln p_i = RT \ln x_i + \mu_{i(ж)}^0 - \mu_{i(п)}^0.$$

Чтобы выразить слагаемое $(\mu_{i(ж)}^0 - \mu_{i(п)}^0)$ через измеряемые на опыте величины, рассмотрим равновесие i -го компонента, взятого в виде чистой жидкости и пара. Условие равновесия в этом случае записывается аналогично предыдущему

$$\mu_{i(ж)} = \mu_{i(п)}$$

или, поскольку для чистого компонента $x_i = 1$, а упругость пара равна $p_{0,i}$ — упругости пара i -й жидкости при данной температуре T ,

$$\mu_{i(ж)}^0 = \mu_{i(п)}^0 + RT \ln p_{0,i}.$$

Отсюда получаем нужное выражение для $\mu_{i(ж)}^0 - \mu_{i(п)}^0$

$$\mu_{i(ж)}^0 - \mu_{i(п)}^0 = RT \ln p_{0,i}.$$

Это дает искомый результат

$$RT \ln p_i = RT \ln p_{0,i} + RT \ln x_i,$$

что и является законом Рауля в форме уравнения (V, 17)

$$p_i = p_{0,i} x_i.$$

Закон Рауля выглядит достаточно простым, но с молекулярной точки зрения он часто вызывал недоумения: можно ли допустить, что относительное понижение упругости пара зависит только от мольной доли, но не от природы второго компонента, когда размеры молекул обоих компонентов сильно отличаются? Однако ответ здесь также прост: смеси веществ, сильно

различающихся по размеру молекул, не обладают свойствами идеальных растворов, и для них закон Рауля никогда не выполняется.

К этому типу соотношений относится и закон Генри: мольная доля x_i для газа, растворенного в жидкости, пропорциональна парциальному давлению газа над жидким раствором

$$x_i = k p_i. \quad (V, 19)$$

Для идеальных растворов коэффициент k не зависит от природы растворителя.

Осмотическое давление. В период возникновения теории растворов большую роль сыграло обсуждение данных по осмотическому давлению. Для растворов, разделенных полупроницаемой перегородкой, роль которых обычно играют пленки, проницаемые для воды, но не для молекул растворенных веществ, равновесие устанавливается только в том случае, если раствор находится под некоторым давлением p , превышающем давление над растворителем p_0 на величину π (рис. 25).

$$\pi = p - p_0.$$

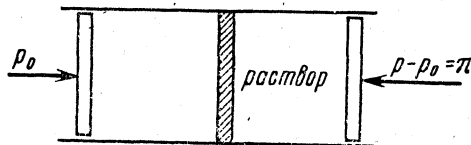


Рис. 25. Определение осмотического давления

Опытные данные Пфейффера для растворов сахарозы в воде Вант-Гофф выразил уравнением

$$\pi_i = C_i RT, \quad (V, 20)$$

где C_i — молярная концентрация сахарозы. Это соотношение по внешнему виду напоминает уравнение состояния идеальных газов.

Для чистого растворителя, обозначенного индексом 1, химический потенциал равен

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p),$$

тогда как для растворителя в бинарном растворе

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1 = \mu_1^0 + RT \ln(1 - x_2).$$

Отсюда видно, что данная система не может находиться в равновесии при одинаковом давлении, так как для раствора всегда

$$RT \ln(1 - x_2) \neq 0 \quad \text{при } x_2 > 0.$$

Однако равновесие окажется возможным, если давление с двух сторон мембраны будет различным, так как химические потенциалы зависят не только от концентрации, но и от давления и температуры. При $T = \text{const}$ условие осмотического равновесия, при котором не происходит переноса растворителя через мембрану, запишется так:

$$\mu_1 \text{ (чистый растворитель под давлением } p_0) = \mu_1 \text{ (раствор под давлением } p).$$

Для бинарного раствора это уравнение имеет вид

$$\mu_1^0(T, p_0) = \mu_1^0(T, p) + RT \ln(1 - x_2).$$

В правой части равенства $\mu_1^0(T, p)$ можно записать как

$$\mu_1^0(T, p) = \mu_1^0(T, p_0) + \Delta\mu(\pi),$$

где $\Delta\mu(\pi)$ — изменение химического потенциала растворителя за счет избыточного давления π ; p_0 — давление над растворителем. Величину $\Delta\mu(\pi)$ можно вычислить следующим образом:

$$\Delta\mu(\pi) \cong \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \pi = \bar{V}_1 \pi,$$

так как соотношения Максвелла позволяют записать

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \cong \frac{\partial \sigma}{\partial n_1} = \bar{V}_1,$$

где \bar{V}_1 — парциальный мольный объем растворителя в растворе заданного состава. Сократив слагаемое $\mu_1^0(T, p_0)$, условие осмотического равновесия можно переписать в виде

$$-RT \ln(1 - x_2) = \bar{V}_1 \pi \cong V_1^0 \pi.$$

Это соотношение выполняется для идеальных растворов любой концентрации, однако оно еще не является уравнением Вант-Гоффа (V,20). Только при $x_2 \ll 1$, когда допустимо принять, что

$$-\ln(1 - x_2) \approx x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1},$$

это уравнение при $n_2 + n_1 = 1$ переписывается в виде

$$V_1^0 \pi = n_2 RT$$

или

$$\pi = \frac{n_2}{V_1} RT = C_2 RT,$$

где C_2 — молярная концентрация растворенного вещества.

Отсюда ясно, что уравнение Вант-Гоффа даже для идеальных растворов пригодно только в области сильно разбавленных растворов.

Аналогия между соотношением (V, 20) и уравнением состояния идеальных газов, сыгравшая большую роль при разработке термодинамической теории растворов, не имеет в действительности глубокого смысла. Речь идет только о том, что избыточное давление, которое нужно создать над раствором, чтобы выравнять химические потенциалы растворителя, для очень разбавленных идеальных растворов вычисляется по такому же уравнению, как и давление идеального газа при одинаковой мольной концентрации, но отсюда нельзя делать никаких выводов о свойствах молекул в газе и жидкости или о виде уравнения состояния жидкости.

Однако именно эта случайная аналогия уравнений (V, 6) и (V, 20) вместе с законом Рауля послужила в прошлом веке существенным толчком к развитию термодинамической теории идеальных жидких растворов.

Изменение температуры плавления. Понижение химического потенциала растворителя в растворе, приводящее к осмотическим эффектам, вызывает также изменение температуры замерзания растворов. Если из раствора выпадают кристаллы чистого растворителя, то речь идет о понижении температуры плавления. Этот эффект используется для определения молекулярного веса растворенных веществ, так как в разбавленных растворах ΔT — понижение температуры плавления — оказывается пропорциональным мольной доле растворенного вещества.

Итак, криоскопический эффект состоит в том, что чистый растворитель, плавящийся при температуре T_0 , из раствора выделяется при более низкой температуре T .

Условием равновесия для бинарного раствора и кристаллов растворителя при температуре T является равенство химических потенциалов растворителя в обеих фазах

$$\mu_{\text{ТВ}}^0(T) = \mu_{\text{ж}}^0(T) + RT \ln(1 - x_2).$$

При $x_2 \ll 1$ это соотношение можно переписать так:

$$RTx_2 = \mu_{\text{ж}}^0(T) - \mu_{\text{ТВ}}^0(T) = \Delta\mu^0(T),$$

где величину $\Delta\mu^0(T)$ предстоит выразить через измеряемые на опыте величины.

Для этого рассмотрим плавление чистого растворителя, которое происходит при некоторой температуре T_0 . Условие равновесия при плавлении чистого растворителя имеет вид

$$\mu_{\text{ТВ}}^0(T_0) = \mu_{\text{Ж}}^0(T_0).$$

Однако для раствора при температуре $T < T_0$ величины μ^0 для растворителя в обеих фазах не равны, так как отличаются их производные по температуре, равные мольным энтропиям растворителя в жидкой и твердой фазе.

$$\frac{\partial \mu_{\text{Ж}}^0}{\partial T} = -S_{\text{Ж}}^0;$$

$$\frac{\partial \mu_{\text{ТВ}}^0}{\partial T} = -S_{\text{ТВ}}^0.$$

Эти соотношения графически изображены на рис. 26, откуда следует, что рассматриваемую величину $\Delta\mu^0(T)$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta\mu^0(T) &\cong \Delta\mu^0(T_0) + \frac{\partial \Delta\mu^0}{\partial T}(T - T_0) = \\ &= (S_{\text{Ж}}^0 - S_{\text{ТВ}}^0)(T_0 - T) = \frac{\lambda_{\text{пл}}}{T_0} \Delta T, \end{aligned}$$

где по определению $\Delta T = T_0 - T$; $\lambda_{\text{пл}} = T_0(S_{\text{Ж}}^0 - S_{\text{ТВ}}^0) > 0$ (энтропия чистой жидкости всегда больше, чем для кристаллической формы того же вещества). В общем случае

$$\lambda(T) = \lambda(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT,$$

однако в малом интервале температуры обычно принимают, что

$$\lambda(T) \approx \lambda(T_0),$$

так как Δc_p и $T_0 - T$ невелики.

Теперь искомое выражение запишется в виде

$$RT x_2 = \frac{\lambda_{\text{пл}}}{T_0} \Delta T$$

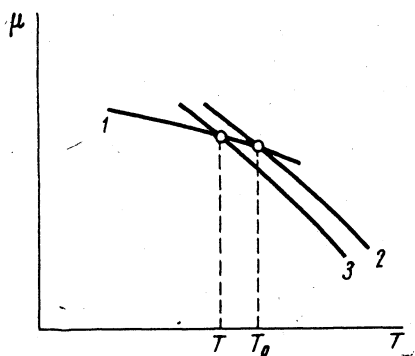


Рис. 26. Понижение температуры плавления для идеального раствора: 1 — $\mu(T)$ для кристалла; 2 — $\mu(T)$ для чистой жидкости; 3 — $\mu(T)$ — для раствора

или

$$\Delta T = \frac{RTT_0}{\lambda_{пл}} x_2. \quad (V, 21)$$

Это соотношение в форме $\Delta T = kx_2$ широко используется для определения молекулярных весов растворенных веществ. Величину k называют *криоскопической постоянной* растворителя. Для разбавленных неидеальных растворов понижение температуры плавления также пропорционально мольной доле растворенного вещества, но криоскопическая постоянная растворителя уже не вычисляется с помощью (V,16). Поэтому при определении молекулярных весов эту постоянную обычно находят из опытных данных.

Если в равновесии с жидким раствором находится твердый раствор, то при $x_{2(ТВ)} > x_{2(Ж)}$ происходит не понижение, а повышение температуры плавления. Аналогично предыдущему получим

$$\frac{\lambda_{пл}}{RTT_0} = - \ln \frac{(1-x_2)_{ж}}{(1-x_2)_{ТВ}} \approx x_{2(Ж)} - x_{2(ТВ)}. \quad (V, 22)$$

Понижение парциальных упругостей пара компонентов в растворе, осмотические явления и криоскопический эффект сыграли большую роль в развитии теории растворов. Общий термодинамический смысл этих явлений состоит в том, что все они связаны с уменьшением химического потенциала растворителя на величину

$$\Delta\mu(x_2) = RT \ln(1 - x_2).$$

При равновесии системы химический потенциал выбранного компонента в другой части системы изменяется на такую же величину либо за счет снижения упругости пара в газовой фазе, либо в связи с увеличением давления над раствором на величину π , либо в результате изменения температуры замерзания раствора на ΔT . Для идеальных растворов это в первом случае приводит к закону Рауля. Во втором и третьем случаях получаются уравнение Вант-Гоффа (V,20) и соотношение (V,21), пригодные только для разбавленных идеальных растворов, когда $-\ln(1-x_2) \approx x_2$. Вывод уравнений, точных для идеальных растворов всех концентраций, не представляет затруднений, но в них обычно нет необходимости.

Опытные данные чаще всего не удается описать с помощью соотношений типа (V,17) и (V,20) или (V,21). В большинстве реальных растворов, как и следовало ожидать, химические потенциалы компонентов связаны с их концентрациями гораздо более сложным образом, чем в смесях идеальных газов.

§ 4. НЕИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ И МЕТОД АКТИВНОСТЕЙ

Для равновесных систем можно определить все термодинамические свойства, если для компонентов раствора известны значения химических потенциалов. Для определения химических потенциалов используют различные методы. Можно из опытных данных вычислить энергию и энтропию системы в некотором диапазоне изменения термодинамических параметров и для того же интервала рассчитать любые другие свойства растворов. Ту же задачу можно поставить как проблему отыскания общего уравнения состояния. Однако последний способ неудобен, так как даже для реальных газов с известными уравнениями состояния при расчете свободной энергии получаются очень громоздкие, практически бесполезные выражения, а для жидкостей этот путь до последнего времени оставался безнадежно трудным. И, наконец, из статистического расчета можно попробовать оценить вид и свойства функции $\mu(T, p, x_i)$ для различных моделей системы.

Наибольшее практическое значение приобрел метод активностей, вполне аналогичный методу летучестей для газовых смесей. Для парциальной мольной величины $G(T, p, \dots x_i \dots)$, по определению функции $a(T, p, x)$, можно написать

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p, \dots x_i \dots) &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \text{состав}} = \\ &= \mu_i^0(T, p) + RT \ln a(T, p, x_i \dots), \end{aligned}$$

где $a(T, p, \dots x_i)$ — некоторая (чаще всего — весьма сложная) функция температуры, давления и состава раствора. Ее называют *активностью* и сокращенно пишут a вместо $a(T, p, \dots x_i)$. Для систем, рассматриваемых при постоянной температуре, достаточно учесть зависимость активности от состава раствора. Обычно бывает удобно представить функцию $a(\dots x_i \dots)$ в виде произведения концентрации на коэффициент активности $f(\dots x_i \dots)$, который и выражает суммарно степень отклонения раствора от идеальности. В зависимости от выбора единиц концентрации можно написать несколько тождественных выражений

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_{0,i}(T, p) + RT \ln a_i = \mu'_{0,i} + RT \ln \gamma_x x_i = \\ &= \mu''_{0,i} + RT \ln \gamma_m m_i = \mu_{0,i} + RT \ln \gamma_c c_i, \end{aligned} \quad (V, 23)$$

где коэффициенты активности при данной температуре γ_x , γ_m , γ_c остаются неизвестными функциями от состава раствора; x_i — мольная доля; m_i — моляльность, т. е. число молей на 1000 г растворителя; c_i — молярность — число молей раство-

ренного вещества на 1 л раствора. В разбавленных растворах концентрации в разных единицах пропорциональны друг другу. В этом случае коэффициенты активности γ можно принять одинаковыми, а постоянные переходные множители включить в μ_{0i}' , μ_{0i}'' и $\mu_{0,i}'''$.

Запись активности в виде

$$a_i = \gamma_x x_i$$

является определенным допущением о свойствах функции $a(T, p, x)$, но оно широко оправдывается на опыте. Дело здесь в следующем. Уравнения состояния жидкостей — это одна из наиболее сложных и неясных проблем современной физики, но одно здесь бесспорно: ни для одной жидкости не может выполняться уравнение состояния, аналогичное уравнению идеальных газов. Само появление жидкости из газа обусловлено отклонениями газа от идеальности. И тем не менее существует довольно много идеальных жидких растворов, т. е. растворов, для которых зависимость химического потенциала от состава (но, не зависимость μ от температуры) будет такой же, как и для смесей идеальных газов. Более того, идеальные растворы образуют жидкости достаточно сложного строения. Об этом говорит выполнимость закона Рауля для смесей изотопных молекул, образующих жидкость с весьма сложной структурой. Появление жидких идеальных растворов возможно только в том случае, когда вид функции $a_i(\dots x_i \dots)$ определяется не абсолютной структурой раствора, которая обычно неизвестна и во всяком случае достаточно сложна, а лишь изменением этой структуры при изотермическом изменении состава раствора. Именно поэтому свойства растворов во многих случаях оказались более простыми, чем этого можно было ожидать из общих соображений и известных данных о строении жидкостей. Таким образом вопрос о теоретическом смысле функций γ_i связан не столько с общим строением жидкости, сколько с учетом изменений типа взаимодействия молекул i -го компонента с себе подобными и остальными молекулами.

В настоящее время коэффициенты активности γ — это не просто некоторые функции от состава, которые определяются и табулируются по опытному данным, — это величины, которые рассчитываются или оцениваются теоретически в статистической термодинамике.

Из выражения

$$\mu_i = \mu_{0,i}(T, p) + RT \ln a_i$$

следует, что $\mu_i = \mu_{0,i}$ при $a_i = 1$. Такое состояние называют *стандартным*, а вопрос об изменении μ_i с изменением состава раствора сведется к определению вида функции $a_i(\dots x_i \dots)$

через коэффициенты активности $\gamma(\dots x_i \dots)$. Выбор стандартного состояния — это способ определения величины $\mu_{0,i}(T, p)$, т. е. выбор удобной начальной точки отсчета для последующего вычисления зависимости химического потенциала от состава раствора. В этой области нет универсального или обязательного во всех случаях способа определения стандартного состояния. Для разных типов растворов удобными оказались различные типы стандартных состояний. Основными являются следующие два.

Для смесей веществ с неограниченной взаимной растворимостью за стандартные состояния удобно принять чистые жидкости. Здесь по определению

$$a_i = 1 \text{ при } x_i = 1.$$

Это также означает, что при указанном выборе стандартного состояния

$$\gamma_i = 1 \text{ при } x_i = 1.$$

При этом свойства компонентов определяются с помощью функции

$$\mu_0(T, p),$$

а для растворов при постоянной температуре изменение i -го химического потенциала при образовании раствора из чистых жидкостей составит

$$\mu_i - \mu_{0,i} = \Delta\mu_i = RT \ln a_i.$$

Для растворов твердых тел в жидкостях такой способ не удобен. Предельным условием для определения стандартного состояния служит следующее выражение для коэффициентов активности. Принимается, что в бесконечно разбавленном растворе

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ при } m_i \text{ или } C_i \rightarrow 0.$$

Со структурной точки зрения это означает, что изменения свойств жидкой смеси, связанные со взаимодействием растворителя с растворенным веществом, учитываются при определении величины $\mu_i^0(T, p)$, которая здесь относится к раствору, а взаимодействие молекул растворенного вещества между собой определяет вид зависимости коэффициента активности от концентрации. Таким образом единственное общее условие в этом случае относится к коэффициенту активности ($\gamma = 1$ в бесконечно разбавленном растворе).

Само по себе введение активностей — это удобная постановка, но еще не решение задачи об описании термодинамических свойств растворов. Активности a_i или коэффициенты активности γ_i нужно находить из статистической теории или из опытных данных. Для определения активностей компонентов подходят любые термодинамические свойства, зависящие от состава раствора. Преимущество термодинамики здесь определяются тем, что, определив, например, в бинарной смеси одним методом $\gamma_1(x_1)$, мы получаем возможность вычислить $\gamma_2(x_2)$ и все остальные термодинамические свойства рассмотренной системы.

§ 5. РАСЧЕТ АКТИВНОСТЕЙ ПО ДАВЛЕНИЯМ ПАРА РАСТВОРА

Активности можно вычислить исходя из различных свойств растворов — упругости пара компонентов, изменения температур замерзания или кипения растворов, осмотических или электрохимических явлений в растворах.

Для смесей летучих веществ активности вычисляются наиболее просто, если известны парциальные давления пара компонентов. Здесь используется то, что при равновесии химические потенциалы компонентов одинаковы во всех фазах. Наиболее простым является тот случай, когда газовая фаза ведет себя как смесь идеальных газов. Обобщения на случай пара — смеси неидеальных газов достаточно просты, поскольку вместо упругости пара p_i войдут летучести f_i , определяемые независимыми методами.

Условие равновесия пара (смеси идеальных газов) и неидеального жидкого раствора запишется так:

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i(n)$$

или

$$\mu_{i(\text{ж})}^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0(n) + RT \ln p_i, \quad (\text{V}, 24)$$

где p_i — упругость пара i -го компонента над раствором заданного состава. Для чистого компонента $a_i=1$ при $x_i=1$, когда одновременно $p_i=p_{0,i}$, где $p_{0,i}$ — упругость пара i -го вещества в виде чистой жидкости. Это дает дополнительное уравнение, позволяющее исключить величины μ_i^0 из соотношения (V, 24). Условия равновесия чистой жидкости и пара запишутся в виде

$$\mu_{i(\text{ж})}^0 = \mu_i^0(n) + RT \ln p_{0,i},$$

что и позволяет вместо (V, 24) написать соотношение

$$RT \ln a_i = RT \ln \frac{p_i}{p_{0,i}}$$

или

$$a_i = \frac{p_i}{p_{0,i}}. \quad (V, 25)$$

Если пар не является смесью идеальных газов, такое же рассмотрение приводит к соотношению

$$a_i = \frac{f_i}{f_{0,i}}, \quad (V, 26)$$

так как единственное отличие будет связано с тем, что для i -го компонента в газовой фазе

$$\mu_{i,(n)} = \mu_{i,(n)}^0 + RT \ln f_i.$$

Для идеального раствора всегда $a_i = x_i$ и уравнение (V, 25) переходит в закон Рауля. Для неидеального раствора закон Рауля не выполняется и (V, 25) служит для вычисления активности компонентов по значениям p_i и $p_{0,i}$.

Если через $p_{i \text{ ил}}$ обозначить упругость пара над идеальным раствором i -го компонента, когда $p_i = p_{0,i} x_i$, то из (V, 25) легко получить следующее выражение для коэффициента активности

$$\gamma_{x_i} = \frac{p_{i \text{ (фактич)}}}{p_{i \text{ ил}}}, \quad (V, 27)$$

где $p_{i \text{ (фактич)}}$ находят на опыте; $p_{i \text{ ил}}$ вычисляют или находят графически из закона Рауля, как это показано на рис. 27—29.

Стоит отметить, что уравнение (V, 25) выражает только способ расчета активностей компонентов раствора по значениям парциальных давлений компонентов в газовой фазе. Распространенное определение: активность — это относительная летучесть [см. уравнение (V, 26)] не следует понимать слишком буквально. Активность — это некоторая функция от состава раствора, определением которой служит уравнение (V, 23) и для вычисления которой можно использовать различные термодинамические свойства. С равным успехом ее можно определить через относительное понижение давления пара и через понижение температуры замерзания, осмотические или любые другие свойства растворов. Никаких специальных преимуществ, кроме простоты уравнений (V, 25) — (V, 27), определение активности через упругости пара не имеет, поэтому (V, 25) отражает не физический смысл понятия активности, а дает только один из многих возможных способов расчета этой величины.

Однако для жидких смесей этот метод достаточно удобен, и обсуждение свойств неидеальных растворов обычно начинают с рассмотрения наблюдаемых на опыте отклонений от

закона Рауля, так же как изучение идеальных жидких растворов — с обсуждения закона Рауля.

Рассмотрим три основных типа неидеальных растворов. Положительные отклонения изображены на рис. 27, здесь фактические давления пара превышают вычисляемые по закону Рауля при одинаковом составе раствора

$$\gamma_i = \frac{P_i \text{ (фактич)}}{P_{i \text{ ид}}} > 1.$$

Интересно, что смеси такого типа образуют, казалось бы, близкие по строению вещества. Например, смеси жидкого азота и кислорода. Для таких растворов теплоты смешения положительны

$$\Delta U_{\text{смеш}} > 0,$$

т. е. при переходе молекулы из раствора в газовую фазу затрачивается меньшая энергия, чем при испарении чистой жидкости.

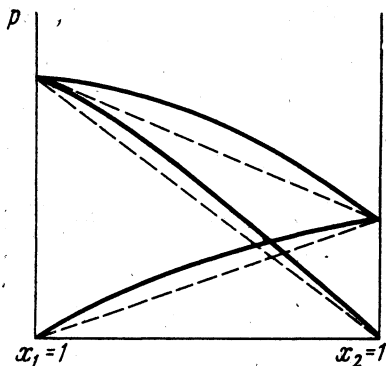


Рис. 27. Положительные отклонения от закона Рауля

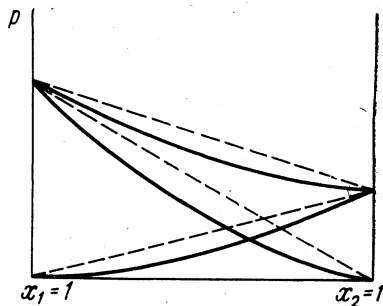


Рис. 28. Отрицательные отклонения от закона Рауля

Отрицательные отклонения графически показаны на рис. 28. В этом случае

$$P_i \text{ (фактич)} < P_{i \text{ ид}}, \quad \text{т. е. } \gamma_i < 1.$$

При образовании такого раствора теплота выделяется, и энергия смешения отрицательна

$$\Delta U_{\text{смеш}} < 0.$$

При этом молекулы в растворе связаны более прочно, чем для чистых компонентов.

В более сложных случаях знак отклонения от закона Рауля изменяется с составом раствора. На рис. 29 схематически показана зависимость давления пара пиридина в смесях с водой. На графике (для пиридина) есть области составов, где коэффициенты активности отличаются от 1 в обе стороны. Наиболее важно здесь то, что всегда коэффициенты активности точно определяются из опытных данных, если известно число частиц (молей) в растворе. Для растворов диссоциирующих веществ фактически определяется произведение коэффициента активности на степень диссоциации, благодаря чему либо степень диссоциации, либо коэффициент активности следует искать из независимых данных.

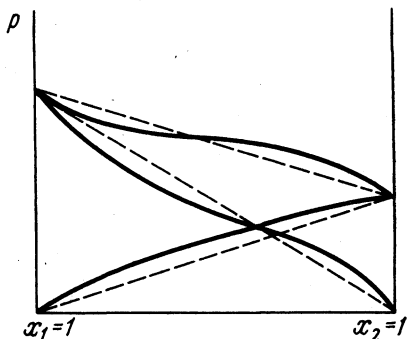


Рис. 29. Давление пара для системы пиридин — вода

§ 6. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ

При переходе от стандартного состояния к раствору произвольной концентрации изменение химического потенциала равно

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i = RT \ln C_i \gamma_i.$$

Для идеального раствора переходу между теми же состояниями отвечает изменение химического потенциала

$$\Delta\mu_i (\text{ид}) = RT \ln C_i.$$

Отсюда следует, что коэффициент активности i -го компонента в растворе заданной концентрации можно определить из соотношения

$$RT \ln \gamma_i = \Delta\mu_i (\text{реальн}) - \Delta\mu_i (\text{ид}),$$

где обе величины $\Delta\mu$ определены однотипно. Поскольку μ — парциальное мольное значение G , некоторые сведения о природе неидеальных растворов можно получить, изучая вопрос о том, с какой из составляющих (H или TS) связаны неидеальные свойства раствора, т. е. за счет чего выполняется неравенство

$$\Delta\mu_i (\text{реальн}) \neq \Delta\mu_i (\text{ид}).$$

Если используется первый способ определения стандартного состояния, когда $a_i=1$ для $x=1$, речь идет об изменении термодинамических функций при смешении компонентов раствора, взятых в виде чистых жидкостей. Это дает удобный способ классификации неидеальных растворов.

Растворы называют *регулярными*, если $\Delta U_{\text{смеш}} \neq 0$, но $\Delta v_{\text{смеш}} = 0$, $\Delta S_{\text{реальн}} = \Delta S_{\text{(ид)}}$. Это означает, что для регулярных растворов

$$RT \ln \gamma_i = \Delta \bar{H}_i (\text{смеш}),$$

где $\Delta \bar{H}_i$ — парциальная мольная энтальпия смешения.

Этот класс растворов не так широк, как предполагалось первоначально при введении понятия о регулярных растворах, но такие растворы встречаются чаще, чем этого можно ожидать из общих соображений. Дело в том, что изменение энергии взаимодействия частиц при образовании раствора не может не повлиять на способ распределения молекул в пространстве, а это приводит к отклонениям энтропии смешения от величин, характерных для идеальных растворов. Поэтому казалось бы, что регулярные растворы невозможны. Однако это не так. При вполне ощутимых на опыте значениях

$$\Delta H_{\text{смеш}} \neq 0,$$

при достаточно высоких температурах довольно часто оказывается, что

$$S_{\text{(ид)}} \simeq S_{\text{(реальн)}}$$

или

$$\Delta \bar{S}_i (\text{реальн}) = \Delta \bar{S}_i (\text{ид}).$$

Этому отвечает класс регулярных растворов.

Неидеальные растворы называются *атермальными*, если при образовании раствора

$$\Delta U = 0,$$

но происходит заметное изменение энтропии по сравнению с идеальным раствором такого же состава

$$\Delta \bar{S}_i (\text{реальн}) \neq \Delta \bar{S}_i (\text{ид}),$$

где $\Delta \bar{S}_i (\text{смеш})$ — парциальная мольная энтропия смешения. При этом обычно $\Delta v \neq 0$. Примерами здесь могут служить растворы молекул полимерных веществ в растворителях близкой им химической природы (например, растворов полимеров в гидрированном мономере).

Для атермальных растворов

$$R \ln \gamma_i = \Delta \bar{S}_{(\text{реальн})} - \Delta \bar{S}_{(\text{ид})}.$$

В общем случае, как, например, для растворов электролитов

$$\Delta U \neq 0; \quad S_{\text{реальн}} \neq S_{\text{ид}}$$

$$RT \ln \gamma_i = \Delta H_i - T \Delta S_i.$$

Для неидеальных растворов часто бывает удобным выделить область предельно разбавленных растворов. В дополнение к общему условию $\gamma_i \rightarrow 1$ при $x_i \rightarrow 0$ они удовлетворяют условию

$$\lim \frac{d\gamma_i}{dC_i} = 0 \text{ при } C_i \rightarrow 0.$$

В статистической теории растворов широко используется метод ячеек, изложенный в гл. IV § 11. Для жидкости, состоящей из N частиц, сумма по состояниям Z в приближении метода ячеек имеет вид

$$Z = (q_{\text{пост}} q_{\text{вр}} q_{\text{кол}} q_{\text{эл}} q_{\text{яд}})^N v_f^N \exp \left\{ - \frac{Nu(0)}{2kT} \right\},$$

где

$$v_f = \int_0^{1/2a} e^{-\frac{u(r) - u(0)}{kT}} 4\pi r^2 dr = 2\pi C \frac{v}{N} g \left(\frac{v^{**}}{v^*} \cdot \frac{x\epsilon_0}{kT} \right);$$

$$g = \int_0^{1/4} y^{1/2} \exp \left\{ - \frac{x\epsilon_0}{kT} \left[\left(\frac{v^{**}}{v^*} \right)^4 l(y) - 2 \left(\frac{v^{**}}{v^*} \right) m(y) \right] \right\} dy;$$

$y = \frac{r^2}{a^2}$, а среднее расстояние между молекулами жидкости

$$a^3 = C \frac{v}{N}.$$

Если молекулы чистой жидкости и раствора обладают одинаковыми суммами по состояниям $q_{\text{пост}}$, $q_{\text{вр}}$, $q_{\text{кол}}$, $q_{\text{эл}}$ и $q_{\text{яд}}$, то для ΔF , ΔU и ΔS , используя обычные соотношения статистической термодинамики для бинарной смеси, содержащей N_A молекул А и N_B молекул В, получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT} (\Delta F - \Delta F_{\text{ид}}) &= x_A \left(\frac{u_A^0 - u_{AA}^0}{2kT} - \ln \frac{v_{f,A}}{v_{f,AA}} \right) + \\ &+ x_B \left(\frac{u_B^0 - u_{BB}^0}{2kT} - \ln \frac{v_{f,B}}{v_{f,BB}} \right); \end{aligned}$$

$$\frac{1}{kT} \Delta U = \frac{x_A}{2} (u_A^0 - u_{AA}^0) + \frac{x_B}{2} (u_B^0 - u_{BB}^0);$$

$$\Delta S - \Delta S_{ид} = x_A \ln \frac{v_{f,A}}{v_{f,AA}} + x_B \ln \frac{v_{f,B}}{v_{f,BB}},$$

где одним и двойным индексом отмечены соответствующие величины данного компонента в смеси ($v_{f,A}$, $v_{f,B}$, u_A^0) и в виде чистых жидкостей ($v_{f,AA}$, u_{AA}^0 . . .),

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}.$$

Отсюда можно сделать некоторые общие выводы о природе жидких растворов. Раствор окажется идеальным, если для чистой жидкости и раствора одинаковы величины $q_{пост}$. . . $q_{яд}$, v_f и u^0 . При этом очень важно, что v_f может сколь угодно сильно отличаться от $\frac{v}{N}$ и возможны любые значения $u^0 \neq 0$. Иными словами, уравнение состояния и все «абсолютные» свойства системы могут быть любыми, и при этом для раствора будут выполняться такие же уравнения, как для смесей идеальных газов, если при образовании раствора не изменяется свободный объем v_f и энергия u^0 . Поэтому свойства идеальных растворов при любом строении жидкости имеют смеси изотопных молекул и смеси близких веществ.

Раствор является регулярным, если свободные объемы v_f для раствора и чистых компонентов близки, а $\Delta u^0 \neq 0$. Поскольку функции $g\left(\frac{v^*}{v^{**}}, \frac{\chi \epsilon_0}{kT}\right)$ приведены в соответствующих таблицах, выполнимость условий регулярности раствора можно проверить расчетом. Оценка $\frac{v^*}{v^{**}}$ — отношения объемов молекулы и ячейки в жидкости проводится по известной плотности и свойствам частиц в газовой фазе (r_0). Величины $\chi \epsilon_0$ для обычных компонент вычисляются по их теплотам испарения. Некоторая неопределенность связана с оценкой энергий взаимодействия разноименных молекул. Часто используют приближенное соотношение

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA} \epsilon_{BB}},$$

достаточно точное для дисперсионных сил. В этом случае можно непосредственно вычислить v_f для раствора. Такая оценка показывает, что свойства, близкие к свойствам регулярных растворов, проявляет гораздо более широкий круг смесей неэлектролитов, чем это можно было ожидать на основании общих соображений об упорядочении молекул в системе под влиянием сил межмолекулярного взаимодействия.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

§ 1. ПРАВИЛО ФАЗ

Фазой называют гомогенную часть системы, для которой удельные значения координат состояния — энтропии, объема, а также концентрации компонентов являются непрерывными функциями геометрических координат или остаются постоянными. Например, в окружающей нас атмосфере удельные значения S , v и концентрации компонентов кислорода, азота, аргона и других непрерывно изменяются в пределах одной газовой фазы. Такие изменения являются результатом действия внешних сил (в данном случае — силы тяжести). Если системы многофазны, они разделены некоторыми поверхностями раздела, на которых удельные координаты состояния или их производные изменяются скачкообразно, тогда как обобщенные силы при равновесии имеют одинаковое значение во всей системе. Если система находится в поле внешних сил, постоянство сохраняют полные потенциалы.

Задачей термодинамической теории является описание условий стабильности отдельных фаз и областей, отвечающих их сосуществованию. В общем случае нет никаких ограничений для числа фаз, возможных в данной системе. Например, для воды известно шесть типов льда. Для углерода известны две твердые фазы, но жидкий углерод до сих пор не получен — этому отвечают пока экспериментально недостижимые значения температур и давлений. Однако при равновесии в системе число одновременно существующих фаз не является произвольным. Оно определяется *правилом фаз Гиббса*.

Пусть к компонентом распределено между f фазами. Состояние каждой фазы определяется однозначно, если заданы температура, давление и состав каждой фазы, для чего достаточно определить концентрацию $k-1$ компонентов в каждой из фаз.

Это дает полное число переменных

$$2 + (k - 1) f.$$

Не все из них независимы. Равенство химических потенциалов является условием равновесия для каждого из компонентов во всех фазах. Но химический потенциал — функция температуры, давления и состава, поэтому условие равновесия для каждого из компонентов

$$\mu'_i(T, p, \text{состав}) = \mu''_i(T, p, \text{состав}) \quad (i = 1 \dots k) \quad (\text{VI}, 1)$$

является некоторым уравнением связи между рассматриваемыми переменными. Здесь индекс i относится к компонентам, а штрихи — к фазам. Число таких уравнений равно

$$k(\phi - 1),$$

так как для каждого из k компонентов достаточно написать $(\phi - 1)$ уравнений типа (VI, 1), а все остальные окажутся следствиями первых.

Например, для двухфазной системы необходимо и достаточно одного уравнения для каждого из компонентов, т. е. всего k уравнений типа

$$\mu'_i = \mu''_i \quad (i = 1 \dots k).$$

Для трехфазной системы таких уравнений будет $2k$

$$\mu'_i = \mu''_i; \quad \mu''_i = \mu'''_i \quad (i = 1 \dots k),$$

тогда все равенства вида $\mu'_i \rightleftharpoons \mu'''_i$ окажутся тривиальными следствиями первых двух соотношений.

Таким образом, если k компонентов распределены между ϕ фазами, то число независимо выбранных переменных из общего числа $2 + \phi(k - 1)$ определяется разностью между числом переменных и числом уравнений и составляет

$$f = 2 + \phi(k - 1) - k(\phi - 1) = k - \phi + 2. \quad (\text{VI}, 2)$$

Число переменных, которые могут принимать независимые значения без изменения числа фаз в системе, называют *числом степеней свободы*. Соотношение (VI, 2) и есть знаменитое правило фаз Гиббса.

Теперь можно дать более точные определения k , f и ϕ в духе правила фаз.

Число компонентов k здесь определяется несколько более формально, чем в теории растворов. Условность в определении этой величины связана с тем, что при выводе правила фаз речь идет о любом уравнении связи между параметрами системы. Если в многофазной системе происходят химические превращения, то уравнениями связи служат также стехиометрические уравнения для соответствующих реакций. При выводе правила

фаз необходимо знать только число уравнений, связывающих значения выбранных параметров, а не их характер. Поэтому, чтобы не изменять каждый раз способа написания уравнения (VI, 2), число компонентов определяют как минимальное количество веществ, необходимых для построения системы минус число реакций между ними.

Число степеней свободы — это количество термодинамических переменных (T , p или концентраций компонентов), которые можно изменить независимо друг от друга (например, одновременно) без изменения числа фаз в системе.

Фаза — это однородная часть гетерогенной системы с одинаковыми или непрерывно изменяющимися от точки к точке значениями удельных координат состояния. Величина f , входящая в уравнение (VI, 2), дает число фаз, которые могут находиться в равновесии при данных условиях. Некоторая условность в определении числа фаз связана с тем, что величина f в уравнении (VI, 2) никак не связана с относительными количествами отдельных фаз. Например, в точке плавления чистого вещества система не имеет степеней свободы и $f=3$ независимо от того, что при охлаждении жидкости точно до температуры плавления кристаллы могут в заметных количествах не образоваться. Точно так же при нагревании твердого тела до температуры плавления количество жидкости может быть исчезающе малым. Уравнение (VI, 2) означает только то, что в точке плавления чистого вещества не может находиться одновременно больше трех фаз, если система равновесна. Для таких состояний принимается $f=3$ даже в тех случаях, когда одну из фаз нельзя обнаружить в ощутимых количествах.

§ 2. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Рассмотрим фазовые равновесия в однокомпонентной системе. Согласно правилу фаз при $k=1$ и $f=2$ система имеет одну степень свободы $f=1$. Это означает, что одну из величин — температуру или давление — можно изменять произвольным образом, но другая величина при этом окажется функцией первой. Другими словами, при $k=1$ в равновесной двухфазной системе давление является однозначной функцией температуры. Зависимость давления от температуры в двухфазной системе выражается некоторой линией $p(T)$ на графике в координатах $p-T$. Возникающей здесь новой термодинамической проблемой является составление дифференциального уравнения кривой. Необходимо найти $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{ф.п}$ по линии фазового перехода и выразить эту производную через измеряемые на опыте свойства системы.

Проще всего это сделать, используя одно из соотношений Максвелла

$$-\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial v} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T.$$

Поскольку в разбираемом случае давление является функцией только температуры, оно не зависит от взятого количества вещества, т. е. от объема и энтропии соответствующих фаз, то вместо $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)$ следует писать $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ф. п}}$, причем $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ф. п}}$ зависит только от температуры. Искомое соотношение получается путем интегрирования по S и v при постоянной температуре, когда $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ф. п}}$ является величиной постоянной. Это дает знаменитое уравнение Клапейрона — Клаузиуса

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ф. п}} = \frac{\Delta S_{\text{ф. п}}}{\Delta v_{\text{ф. п}}} = \frac{T \Delta S_{\text{ф. п}}}{T \Delta v_{\text{ф. п}}} = \frac{\Delta H_{\text{ф. п}}}{T \Delta v_{\text{ф. п}}}, \quad (\text{VI, 3})$$

поскольку теплоту фазового перехода $L_{\text{ф. п}}$ можно записать в виде

$$\Delta H_{\text{ф. п}} = H'' - H' = T(S'' - S') = T \Delta S_{\text{ф. п.}}$$

Условие фазового равновесия в однокомпонентной системе имеет вид

$$\mu' = \mu'',$$

где штрих относится к различным фазам. В однокомпонентной системе μ — это мольное значение G . Благодаря этому приведенное уравнение переписывается в виде

$$H' - TS' = H'' - TS'',$$

что и дает приведенное выражение для теплоты фазового перехода $\Delta H_{\text{ф. п}} = T \Delta S_{\text{ф. п.}}$

В уравнении Клапейрона — Клаузиуса теплота фазового перехода может быть отнесена к любому количеству вещества, но такому же, как и изменение объема Δv .

Чтобы проинтегрировать (VI, 3) по температуре, нужно знать величину Δv как функцию температуры и зависимость теплоты фазового перехода от температуры. Для фазовых переходов с участием газовой фазы в области, далекой от критической точки,

$$\Delta v = v_{\text{г}} - v_{\text{конд}} \approx v_{\text{г}}.$$

Удельный объем вещества в газовой фазе можно найти по уравнению состояния. Например, если давление невелико, газ можно рассматривать как идеальный, и для 1 моль $v = \frac{RT}{P}$.

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона для сублимации твердых тел или испарения жидкости имеет вид

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}, \quad (\text{VI, 4})$$

где $L = H_{\text{газ}} - H_{\text{конд}} > 0$ — теплота испарения или теплота сублимации.

В общем случае

$$L(T) = L(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT,$$

где Δc_p — разность изобарных теплоемкостей сосуществующих фаз. При $L = \text{const}$ это дает приближенное, но широко применяемое уравнение для давления пара жидкостей и твердых тел

$$p = \text{const} e^{-\frac{L}{RT}}. \quad (\text{VI, 5})$$

Уравнение (VI, 5) используется либо для расчета давления пара по известным теплотам испарения, либо для вычисления теплот по давлению пара вещества. Здесь обычно строится график зависимости $\ln p$ от $\frac{1}{T}$, наклон которого соответствует теплоте фазового перехода. Вычисление же по формулам для двух значений давления p и температуры T обычно предъявляет слишком высокие требования к точности эксперимента и является менее надежным. При сублимации твердых тел и испарении жидкостей переход в газовую фазу связан с преодолением энергии межмолекулярного взаимодействия в конденсированной фазе. Поэтому $L = H_{\text{г}} - H_{\text{конд}} > 0$ и давление пара в соответствии с (VI, 5) растет с температурой.

Точно так же в процессе плавления переход к жидкой фазе всегда связан с поглощением некоторого количества теплоты

$$L_{\text{пл}} > 0.$$

Теплота сублимации превышает теплоту испарения, так как в тройной точке они связаны соотношением, вытекающим из закона Гесса

$$L_{\text{субл}} = L_{\text{исп}} - L_{\text{пл}}.$$

Из общих термодинамических соображений можно показать, что переход от фазы, устойчивой при низких температурах (обозначим ее индексом 1), к фазе, устойчивой в области более высоких температур (отметим ее индексом 2), всегда сопровождается поглощением теплоты. Отмеченная область устойчивости фаз при постоянном давлении может быть описана тремя уравнениями: в области 1

$$p_1(T) < p_2(T);$$

в области фазового перехода при температуре T_0

$$\mu_1(T_0) = \mu_2(T_0);$$

области 2

$$\mu_1(T_0) > \mu_2(T).$$

Эти соотношения выполняются только в том случае, если для фаз 1 и 2 зависимость химического потенциала от температуры имеет вид, показанный на рис. 30, когда кривые $\mu(T)$ пересекаются в точке $T = T_0$

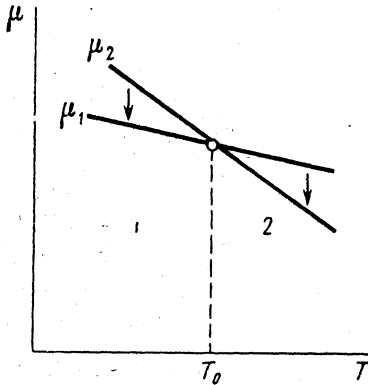


Рис. 30. Химические потенциалы компонентов при фазовых переходах первого рода

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{T=T_0} < \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{T=T_0}.$$

Помня, что

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right) = -\bar{S}_1; \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right) = -\bar{S}_2,$$

где \bar{S}_1 и \bar{S}_2 — мольные энтропии, получаем искомым результат:

$$S_1 < S_2 \text{ или } L_{12} = T_0 S_2 - T_0 S_1 > 0.$$

Фазовые переходы в конденсированных системах описываются исходным дифференциальным уравнением (VI, 3), и в этом случае нет возможности пренебречь объемом одной из фаз.

Из уравнения (VI, 3) видно, что наклон кривой $p(T)$, выражающей зависимость температуры плавления от давления, определяется только знаком величины $\Delta v_{пл}$, так как теплота плавления всегда положительна ($L_{пл} > 0$). Обычно удельный объем жидкости больше, чем твердого тела, $\Delta v_{пл} > 0$, и температура плавления повышается с ростом давления. Однако, например, лед I обладает большим удельным объемом, чем жидкая вода, и температура плавления воды понижается с увеличением давления в той области температур и давлений, где существует лед I. При более высоких давлениях появляются другие модификации льда — лед II, III, . . . VI, — плотности которых выше, чем жидкой воды, и тогда температура плавления возрастает с давлением. Фазовая диаграмма воды схематически показана на рис. 31. На соответствующих местах этой диаграммы в кружочках показано число степеней свободы — число параметров, которые можно изменять независимо, без изменения числа фаз в системе.

Уравнения (VI, 3) — (VI, 5), описывающие условия равновесия двух фаз, применимы для описания метастабильных равно-

весий. Например, жидкость можно охладить ниже температуры плавления, а давление пара переохлажденной жидкости по-прежнему определяется соотношением (VI, 5). Это давление можно найти экстраполяцией кривой $p(T)$ из области стабильного существования жидкости, как показано пунктиром на рис. 31.

Объяснение того факта, что жидкости можно получать в переохлажденном состоянии, а твердые тела не удается «перегреть», не относится к области термодинамики. Если бы уда-

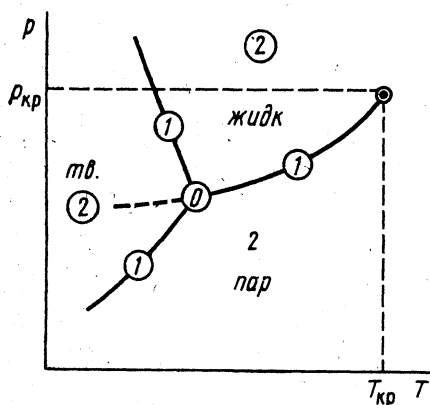


Рис. 31. Диаграмма p — T воды

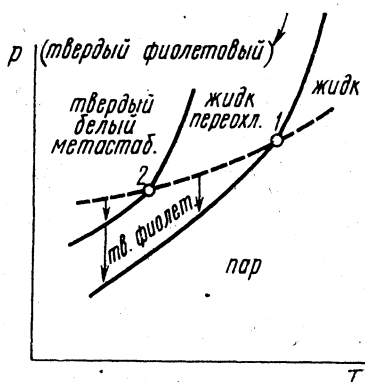


Рис. 32. Диаграмма p — T фосфора

лось получить перегретый кристалл, то давление пара определялось бы совершенно аналогично. Из термодинамики вытекает только то, что если две фазы находятся в равновесии, а третья — более устойчивая по каким-то причинам не возникла (см. гл. VII), то условия метастабильного равновесия выражаются с помощью обычных соотношений термодинамики для имеющейся в наличии системы. Частичные, или метастабильные равновесия широко распространены в природе, и к ним с успехом применяется термодинамический метод рассмотрения.

На рис. 32 схематически показана диаграмма состояния фосфора. Ее интересная особенность состоит в том, что одна из твердых модификаций фосфора — белый фосфор — при всех температурах обладает более высоким давлением пара, чем фиолетовый фосфор, т. е. химический потенциал белого фосфора всегда больше, чем фиолетового. Белый фосфор относится к метастабильно существующим фазам. Из рис. 32 ясно, что белый фосфор можно получить из переохлажденного жидкого фосфора (метастабильное равновесие в точке 2), но переход белого фосфора в фиолетовый при фиксированной температуре необратим. Такое превращение называют *монотропным* или

односторонним, чтобы подчеркнуть, что непосредственный переход от фиолетового фосфора к белому при $T = \text{const}$ невозможен. Из переохлажденной жидкости можно получить как одну, так и другую модификации фосфора. Это связано с тем, что химический потенциал фосфора в переохлажденной жидкости больше химического потенциала фосфора в каждой из твердых фаз. В этом случае оба перехода термодинамически допустимы, и это позволяет направить процесс по любому из путей. Например, можно использовать подходящие кристаллические «затравки».

§ 3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА И УРАВНЕНИЯ ЭРЕНФЕСТА

Вопрос о том, какие термодинамические величины испытывают скачкообразное изменение при фазовом переходе, зависит от типа фазового перехода. Наиболее простыми свойствами обладают переходы 1-го рода, при которых изменяются удельные значения всех координат состояния (S, v, \dots). На рис. 33—35 показана зависимость от температуры различных величин при постоянном давлении $p = \text{const}$. На этих графиках, построенных для $p = \text{const}$, при $T < T^*$ устойчива одна фаза, а при $T > T^*$ —

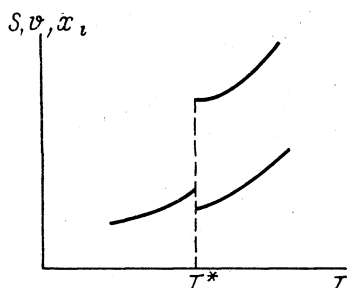


Рис. 33. Зависимость координат состояния от температуры в области фазового перехода первого рода

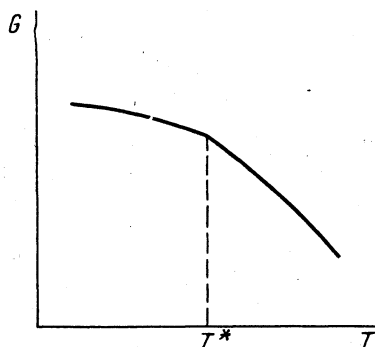


Рис. 34. Изменение изобарного потенциала с температурой в области фазового перехода первого рода

другая. Фазовое равновесие наблюдается при $T = T^*$. При фазовом переходе 1-го рода энтальпия изменяется на теплоту перехода $\Delta H_{ф.п} \neq 0$, величины G в точке $T = T^*$ равны для двух фаз, а скачок испытывают первые производные от G (рис. 34)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \mu_i}\right)_{T,p} = x_i.$$

При фазовом переходе 1-го рода теплоемкость имеет особую точку. В ряде случаев вблизи температуры T^* наблюдается возрастание и падение теплоемкостей.

Фазовыми переходами 2-го рода называются такие переходы, когда скачкообразно изменяются не первые, а вторые производные от G (или первые производные от координат состояния). Для фазового перехода 2-го рода по определению $\Delta S=0$; $\Delta v=0$; $\Delta x_i=0$; $\Delta U=0 \dots$, но

$$\Delta c_p = T \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \neq 0; \quad \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) \neq 0; \quad \Delta \left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right) \neq 0.$$

При фазовом переходе 2-го рода скачки всех вторых производных от G отличны от нуля. Например, для двух фаз различной сжимаемости

$$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T,$$

коэффициенты теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)$$

и теплоемкости

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right).$$

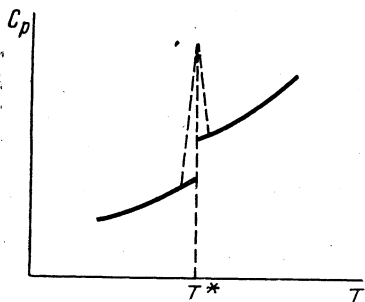


Рис. 35. Изменение теплоемкости с температурой в области фазового перехода первого рода

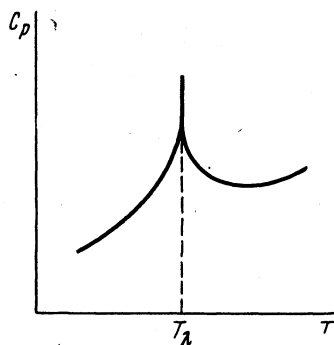


Рис. 36. Изменение теплоемкости с температурой в области фазового перехода второго рода

Впервые такие явления наблюдались на примере перехода жидкого гелия I в гелий II и при переходе металлов в сверхпроводящее состояние. В ряде случаев функция $c_p(T)$ имеет характерную λ -точку, как это показано на рис. 36.

К переходам 2-го рода относится переход в точке Кюри, когда, например, железо переходит из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Фазовыми переходами 2-го рода являются процессы разупорядочения в сплавах и переходы с изменением симметрии решетки, при которых скачкообразное изменение симметрии осуществляется при непрерывном изменении остальных свойств решетки, т. е. без изменения энтропии, объема и координат состояния.

В двухфазной однокомпонентной системе условия равновесия определяются уравнением Клапейрона — Клаузиуса

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{ф. п}} = \frac{\Delta S}{\Delta v},$$

которое для фазового перехода 2-го рода дает неопределенность $\frac{0}{0}$. Раскрывая эту неопределенность, можно получить так называемые *уравнения Эренфеста*, которые связывают величину $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ф. п}}$ с характерными для фазовых переходов 2-го рода скачками величин Δc_p , $\Delta \alpha$ и $\Delta \beta$.

Дифференцируя числитель и знаменатель уравнения (VI, 3) по температуре, получаем

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ф. п 2-го рода}} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}. \quad (\text{VI, 6})$$

Дифференцирование по давлению дает

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ф. п 2-го рода}} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}, \quad (\text{VI, 7})$$

если учесть, что операции Δ и ∂ коммутативны, а

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

Уравнения (VI, 6) и (VI, 7) должны быть совместимы, так как они различным образом выражают одну и ту же функцию

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{ф. п 2-го рода}}$$

Из уравнения (VI, 7) получаем

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{ф. п 2-го рода}} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (\text{VI, 8})$$

Умножение (VI, 6) на (VI, 7) дает

$$\Delta c_p = -T \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ф.п}}^2 \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (\text{VI, 9})$$

Уравнения (VI, 8) и (VI, 9) называют уравнениями Эренфеста. Они определяют величину $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ф.п}}$ через изменения тех термодинамических свойств, которые претерпевают скачкообразные изменения при переходе от одной фазы к другой

$$(\Delta c_p) \neq 0; \quad \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right) \neq 0; \quad \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) \neq 0.$$

В термодинамической теории фазовых переходов 2-го рода уравнения Эренфеста играют ту же роль, что и уравнения Клапейрона — Клаузиуса для переходов 1-го рода.

Характерная особенность фазовых переходов 2-го рода — это отсутствие скачка первой производной для функции $G(T)$ в точке фазового перехода 2-го рода. Благодаря этому для каждой из фаз нельзя «продолжить» кривую зависимости $G(T)$ как независимую кривую в область существования другой фазы, т. е. они образуют одну непрерывную кривую, разные ветви которой отвечают разным фазам. Поэтому при фазовых превращениях 2-го рода не существует метастабильных состояний, аналогичных переохлажденной жидкости при фазовых переходах 1-го рода.

§ 4. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Состояния каждой из фаз двухкомпонентной системы однозначно определяются тремя переменными — температурой, давлением и концентрацией одного из компонентов, так что максимальное число степеней свободы в этом случае равно трем. Согласно (VI, 2) тремя степенями свободы при $k=2$ обладают однофазные системы, которые не представляют интереса с точки зрения правила фаз.

Двухфазные системы при $k=2$ имеют две степени свободы. В применении к системам, содержащим газовую фазу, это, например, означает, что при постоянной температуре давление не является величиной постоянной (как для однокомпонентных систем), а оказывается некоторой функцией от состава. Из таких случаев наибольший интерес представляют двухфазные системы жидкость — пар.

Давление пара бинарных растворов рассматривалось в гл. V, § 3 и 4, где основное внимание уделялось свойствам жидкой фазы. Не разобранным остался вопрос о составе жидкости

и пара, что имеет практическое значение в связи с процессами ректификации и перегонки жидкостей.

Из выражений, определяющих химические потенциалы вещества в жидкой и газовой фазах,

$$\mu_{i, (ж)} = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i \gamma_i \quad (\text{VI, 10})$$

и

$$\mu_{i, (г)} = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i$$

вытекает, что всегда

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{T, p, \text{состав}} > 0; \quad (\text{VI, 11})$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, \text{состав}} > 0.$$

При равновесии системы жидкость — пар физический смысл неравенств (VI,11) состоит в том, что для растворов любого типа при увеличении концентрации некоторого вещества в жидкой фазе ($dx_i > 0$) всегда повышается его парциальное давление в газовой фазе, так как из условия $(d\mu_i) > 0$ следует $dp_i > 0$, поскольку при равновесии жидкости и пара химические потенциалы компонентов в обеих фазах равны

$$\mu_{i, (г)}^0 + RT \ln p_i = \mu_{i, (ж)}^0 + RT \ln x_i \gamma_i.$$

Поэтому графики зависимости парциальных давлений компонентов от состава жидкой фазы могут выражаться только монотонными кривыми без максимумов или минимумов. Для идеальных растворов, согласно закону Рауля, зависимости $p_i(x_i)$ выражаются пунктирными прямыми (см. рис. 24—26). Сказанное относится к парциальным давлениям компонентов, но не к их суммам. При положительных отклонениях от закона Рауля общее давление в зависимости от состава может пройти через максимум, а при отрицательных — через минимум. Однако и в этом случае парциальные давления компонентов изменяются монотонно. Это показано сплошными линиями на рис. 24—26.

Весьма существенно, что даже для идеальных растворов составы жидкости и пара различаются. На рис. 24—26 по оси абсцисс отложен состав жидкости. Найдем теперь состав пара, если жидкость представляет собой идеальный бинарный раствор, а пар — смесь идеальных газов. Пусть x_i по-прежнему относится к мольным долям компонентов в жидкой фазе, а мольные доли компонентов в газовой фазе обозначим через y_i . Задача состоит в том, чтобы y_i выразить через x_i .

На рис. 37 для идеального раствора показан график зависимости общего давления p от состава жидкости. Уравнение прямой $p(x_2)$, выражающее закон Рауля, можно представить в виде

$$p = p_1^0 - x_2(p_1^0 - p_2^0).$$

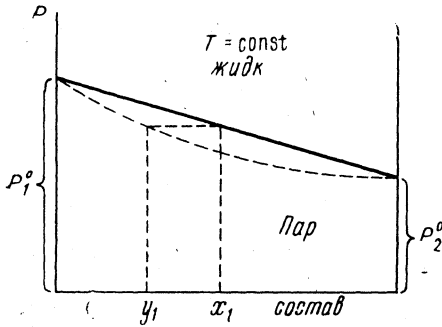


Рис. 37. Составы жидкости и пара при равновесии бинарной смеси

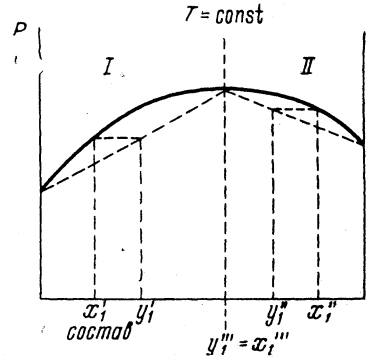


Рис. 38. Составы жидкости и пара для неидеальных растворов при образовании азеотропной смеси (состав $y_1''' = x_1'''$)

Согласно закону Дальтона мольная доля i -го компонента в газовой фазе равна $\frac{p_i}{p}$, отсюда, используя опять закон Рауля для p_2 , получаем

$$y_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{p_2^0 x_2}{p_1^0 - x_2(p_1^0 - p_2^0)} = x_2 \frac{1}{\frac{p_1^0}{p_2^0} - x_2 \left(\frac{p_1^0}{p_2^0} - 1 \right)}. \quad (\text{VI, 12})$$

Это дает искомые соотношения между мольными долями x_2 и y_2 для жидкости и пара: $y_2 = x_2$ только при равной упругости пара чистых жидкостей

$$y_2 > x_2 \text{ при } \frac{p_1^0}{p_2^0} < 1;$$

$$y_2 < x_2 \text{ при } \frac{p_1^0}{p_2^0} > 1.$$

Соответствующие графики приведены на рис. 37, где сплошная линия показывает состав жидкости, а пунктирная — состав пара, находящегося в равновесии с жидкостью при данной температуре.

Таким образом для идеальных бинарных растворов газовая фаза обогащена более летучим компонентом. Такое заключение

кажется весьма естественным, но оно не является общим. Реальные системы могут обладать другими свойствами, и, например, газовая фаза может быть обогащена менее летучим компонентом.

К числу общих закономерностей теории растворов относятся правила Гиббса — Коновалова. Сначала они были получены Коноваловым как эмпирические закономерности, но их удается обосновать в общем виде с помощью уравнения Гиббса — Дюгема.

1 правило Гиббса — Коновалова: насыщенный пар обогащен тем компонентом, прибавление которого увеличивает общее давление в системе.

2 правило Гиббса — Коновалова: в точках экстремума общего давления составы жидкости и пара одинаковы.

На рис. 38 приведен график, иллюстрирующий законы Гиббса — Коновалова для того случая, когда общее давление проходит через максимум. Сплошной линией показан состав жидкости, а пунктирной — состав газовой фазы. Из рисунка видно, что в области II пар обогащен менее летучим компонентом, так как его прибавление увеличивает общее давление в системе. В области I пар обогащен более летучим компонентом.

Смеси, отвечающие максимуму давления на рис. 38, называются *азеотропными*. Азеотропные смеси при постоянной температуре перегоняются как индивидуальные вещества, т. е. без изменения состава. Максимуму давления при $T = \text{const}$ соответствует минимум температуры кипения смеси при $p = \text{const}$. Однако составы азеотропных смесей, отвечающих минимуму температуры кипения при выбранном давлении, вообще говоря будут различными для разных давлений. На этом основан один из методов разрушения нежелательных азеотропных смесей при очистке веществ перегонкой. Другой распространенный метод — это прибавление специально подобранного третьего компонента, в присутствии которого постоянно кипящие смеси не образуются или они образуются так, чтобы с третьим компонентом удалить нежелательную примесь второго компонента.

Правила Гиббса — Коновалова для бинарных растворов можно обосновать следующим образом. Рассмотрим тот случай, когда пар можно рассматривать как смесь идеальных газов. Естественно, что относительно свойств раствора уравнение Гиббса — Дюгема

$$x_1 d\mu_{1(\text{ж})} + x_2 d\mu_{2(\text{ж})} = 0 \quad (T = \text{const}),$$

в виде

$$x_1 d\mu_{1(\text{п})} + x_2 d\mu_{2(\text{п})} = 0 \quad (T = \text{const}), \quad (\text{VI}, 13)$$

так как при равновесии химические потенциалы компонентов в жидкости и паре равны. Химические потенциалы компонентов в газовой фазе (смеси идеальных газов) записываются в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i.$$

Это позволяет переписать уравнение (VI,13) следующим образом:

$$x_1 d\mu_{1(n)} + x_2 d\mu_{2(n)} = x_1 \frac{dp_1}{p_1} + x_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0$$

или

$$dp_1 = -\frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{p_1}{p_2} dp_2.$$

Отметим, что это уравнение получено без каких-либо ограничений относительно свойств жидкости. В нем используется только представление о равновесии жидкости и пара, который рассматривается как смесь идеальных газов. Последнее означает, что состав пара можно вычислить с помощью закона Дальтона

$$p_2 = y_2 p; \quad p_1 = (1 - y_2) p \quad \text{или} \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{1 - y_2}{y_2}.$$

Это позволяет полученное дифференциальное уравнение переписать в виде

$$dp_1 = -\frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2} dp_2 \quad (\text{при } T = \text{const}), \quad (\text{VI, 14})$$

где x_2 — мольная доля второго компонента в жидкости; y_2 — такая же величина для пара. Рассмотрим теперь составы, отвечающие экстремумам давления. Поскольку общее давление $p = p_1 + p_2$ в точках экстремумов (при $T = \text{const}$)

$$dp = dp_1 + dp_2 = 0 \quad \text{или} \quad dp_1 = -dp_2.$$

В этом случае (VI, 14) дает

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{y_2}{1-y_2} \quad \text{или} \quad x_2 = y_2,$$

т. е. в точках экстремумов общего давления составы жидкости и пара совпадают, что соответствует 2-му правилу Гиббса — Коновалова.

1-е правило Гиббса — Коновалова также получается из (VI,14). Для этого запишем выражение для dp и найдем $\frac{dp}{dx_2}$:

$$dp = dp_1 + dp_2 = \left(1 - \frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2}\right) dp_2;$$

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{(1-x_2)y_2 - x_2(1-y_2)}{(1-x_2)y_2} \cdot \frac{dp_2}{dx_2} = \frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} \cdot \frac{dp_2}{dx_2}. \quad (\text{VI, 15})$$

Поскольку всегда $y_2 \geq 0$, $1-x_2 \geq 0$, то в соответствии с условием (VI,11) выполняется неравенство

$$\frac{dp_2}{dx_2} > 0.$$

Из уравнения (VI,15) следует, что величины $\frac{dp}{dx_2}$ и $y_2 - x_2$ должны иметь одинаковые знаки. Это означает, что пар обогащен вторым компонентом ($y_2 > x_2$) при $\frac{dp}{dx_2} > 0$, т. е. если прибавление второго компонента в жидкую фазу ($dx_2 > 0$) приводит к увеличению общего давления в системе ($dp > 0$) в полном соответствии со вторым правилом Гиббса — Коновалова.

§ 5. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Максимальное число одновременно существующих фаз в бинарной системе равно четырем — это газовая фаза и три конденсированные. Природа конденсированных фаз может быть различной — две твердые фазы и жидкая или наоборот.

При наличии двух конденсированных фаз (общее число фаз — три) бинарная система сохраняет одну степень свободы ($f = 4 - 3$), т. е. без изменения числа фаз можно изменить температуру или давление, которые окажутся однозначной функцией состава системы.

Рассмотрим для примера диаграммы плавкости, выражающие при постоянном давлении условия равновесия жидкой и твердой фаз. Из общего условия (VI,11)

$$\left(\frac{d\mu_i}{dx_i}\right) > 0.$$

В применении к процессам плавления следует, что температура плавления раствора всегда ниже температуры плавления чистого растворителя, если из раствора при охлаждении выделяются кристаллы чистого растворителя (см. гл. V, § 3). Поэтому простейшая диаграмма плавления бинарной смеси имеет вид, показанный на рис. 39, где по оси ординат отложена температура, а по оси абсцисс — состав. Температуры плавления каждого из компонентов 1 и 2 понижаются по мере прибавления второго компонента. В некоторой точке эти кривые встре-

чаются. В области A система двухфазна (расплав и пар) и имеет две степени свободы: температуру и состав можно изменить независимо, не изменяя числа фаз. Вдоль линий BD и CD число фаз равно трем — присутствует газовая фаза, расплав и твердые компоненты 1 (вдоль кривой BD) и 2 — по кривой CD . В этих условиях система обладает одной степенью свободы: температура, при которой наблюдается образование твердой фазы при постоянном давлении является определенной функцией состава. При охлаждении некоторого расплава (линия $1-1'$ на рис. 39) в точке b начинается выпадение кристаллов первого компонента. Смесь обогащается вторым компонентом и плавится при более низких температурах, а состав жидкости изменяется по кривой bD . При охлаждении выбранной смеси ее общий состав, естественно, постоянен, но составы жидкой и твердой фаз различны: состав жидкости изменяется по кривой bD , в то время как твердая фаза все время остается чистым первым компонентом. Из условия материального баланса можно показать, что количества твердой фазы и жидкости в этих условиях обратно пропорциональны отрезкам aO и Od на диаграмме плавления. Это условие называют *правилом рычага*. При охлаждении состава, отвечающего

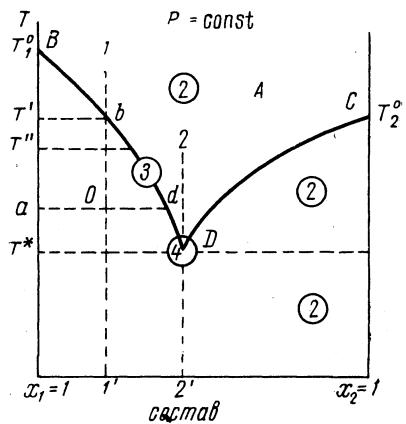


Рис. 39. Простейшая диаграмма плавления бинарной смеси

прямой $2-2'$, проходящей через точку D , при температуре T^* происходит одновременное выделение двух твердых фаз. В точке D в равновесии находятся четыре фазы. Система не имеет степеней свободы ($f=4-4=0$). Состав, отвечающий точке D на рис. 39, называют *эвтектическим*. Эвтектика при температуре $T < T^*$ — это смесь двух твердых фаз первого и второго компонентов. Специальное название для этой двухфазной системы в экспериментальной термодинамике используется только потому, что эвтектические составы (оставаясь всегда двухфазными) обладают одним из свойств индивидуального соединения — при температуре T^* вся твердая фаза переходит в жидкость или обратно. В остальных случаях плавление двухкомпонентной смеси происходит совершенно по-другому — при некоторой температуре T' (см. рис. 39) образуется твердая фаза, по мере выпадения которой изменя-

ется состав и температура жидкости. Изменение состава и температуры происходит до тех пор, пока не будет достигнут эвтектический состав при температуре T^* . При этом весь остаток жидкости затвердевает в виде (двухфазной) эвтектики. Эвтектика отличается и кристаллохимически — обычно она представляет собой высокодисперсную смесь кристаллов компонентов 1 и 2.

Более сложные диаграммы плавкости строятся по такому же типу. Усложнение диаграмм связано с возможным появлением твердых растворов с различной областью устойчивости и образованием химических соединений между компонентами 1 и 2.

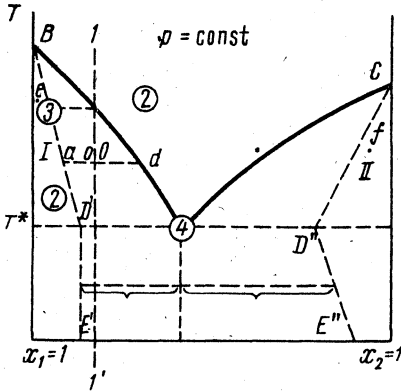


Рис. 40. Диаграмма плавкости бинарной смеси при образовании двух твердых растворов

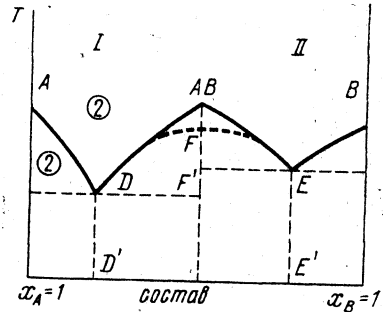


Рис. 41. Диаграмма плавкости бинарной смеси при образовании химического соединения 1—2

На рис. 40 приведена диаграмма плавкости, когда образуются твердые растворы I и II. Составы насыщенных твердых растворов, находящихся в равновесии с жидкой фазой, определяются кривыми BD' и CD'' . Цифры в кружках показывают число фаз в соответствующих состояниях системы. В точках e и f система двухфазна — содержит ненасыщенный твердый раствор и газовую фазу и имеет две степени свободы (можно изменить состав и температуру). Твердая эвтектика в точке D образована двумя твердыми растворами, составы которых определяются положением точек D' и D'' на диаграмме плавкости. При охлаждении эвтектического состава равновесные концентрации твердых растворов могут изменяться, что показывают линии $D'E'$ и $D''E''$.

На рис. 41 показана диаграмма плавкости, когда компоненты А и В образуют химическое соединение эквимолекулярного

состава. Если соединение АВ вполне устойчиво в жидкой фазе, то диаграмма плавкости в рассмотренной системе является простым наложением двух диаграмм плавкости: для компонента А и соединения АВ и для соединения АВ и компонента В. К каждой из половин этой диаграммы применимо все то, что сказано относительно рис. 39. Если соединение АВ диссоциирует в жидкой фазе, то температура плавления соединения АВ окажется пониженной за счет образования в расплаве раствора, содержащего компоненты А и В, и диаграмма плавкости приобретет вид, показанный на рис. 41 пунктиром. В области $F-F'$ соединение устойчиво в твердой фазе. Эвтектические составы образованы соединением АВ и компонентом В.

Если химическое соединение АВ в твердой фазе разлагается при температуре ниже температуры плавления АВ, то наблюдаются диаграммы плавкости с *инконгруэнтной точкой плавления*. Такая диаграмма приведена на рис. 42. Ее отличие от предыдущей состоит в том, что в точке F система не имеет степеней свободы и в равновесии находятся четыре фазы: пар, жидкость, твердое соединение АВ и твердый компонент В. При температурах выше T' жидкость находится в равновесии с твердым компонентом В. Эвтектика в точке D обладает обычными свойствами: две твердые фазы образованы компонентом А и соединением АВ, в равновесии с ними находится жидкая фаза и пар. Согласно правилу фаз, система в этом случае не имеет степеней свободы: ни один из термодинамических параметров нельзя изменить, не уменьшив числа фаз в равновесной системе.

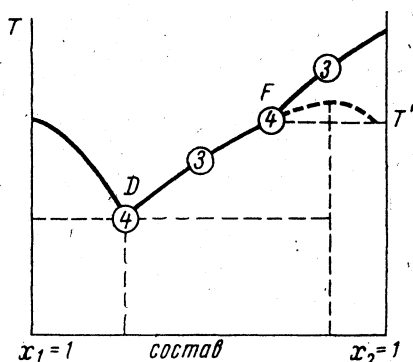
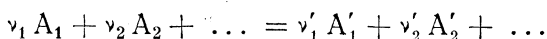


Рис. 42. Диаграмма плавкости бинарной смеси при наличии инконгруэнтной точки плавления химического соединения

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

§ 1. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕМЕННАЯ И УСЛОВИЯ
ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Если в изучаемой системе происходит химическое превращение, то это приводит к изменению масс отдельных компонентов в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции



или

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots - \nu'_1 A'_1 - \nu'_2 A'_2 - \dots = 0, \quad (\text{VII}, 1)$$

которое играет роль уравнения баланса масс. Основное значение для термодинамической теории имеет тот факт, что массы отдельных реагентов больше не являются независимыми переменными, а их изменения dn_i пропорциональны друг другу. Взаимную пропорциональность всех величин dn_i можно выразить с помощью уравнения

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = -\frac{dn'_1}{\nu'_1} - \dots \equiv d\lambda. \quad (\text{VII}, 2)$$

Вспомогательную величину λ можно назвать химической переменной. Она изменяется от 0 (чистые исходные вещества) до 1 (продукты реакции) и служит количественной мерой глубины превращения при химической реакции. Величина λ условна, так как фактическими переменными являются только массы компонентов n_i и их изменения dn_i , поэтому λ обычно исключают из окончательных результатов расчета.

Появление нового уравнения связи (VII,1) для величины dn_i отражается на записи основных термодинамических соотношений. Фундаментальное уравнение

$$dU = TdS - pdv + \dots + \sum \nu_i dn_i$$

или вытекающее из него выражение для dG

$$dG = -SdT + vdp + \dots + \sum \mu_i dn_i$$

в рассматриваемом случае приобретают вид

$$dU = TdS - pdv + d\lambda \sum (v_i \mu_i - v'_i \mu'_i)$$

и

$$dG = -SdT + vdp + d\lambda \sum (v_i \mu_i - v'_i \mu'_i).$$

Условием равновесия системы при постоянной температуре и давлении является минимум G при изменении глубины протекания химической реакции, т. е.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T, p} = \sum (v_i \mu_i - v'_i \mu'_i) = 0.$$

Это означает, что условие химического равновесия, если его выразить через химические потенциалы отдельных реагентов, можно представить в виде

$$v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 + \dots = v'_1 \mu'_1 + v'_2 \mu'_2 + \dots \quad (\text{VII, 3})$$

Появление в (VII, 3) сумм химических потенциалов исходных веществ и продуктов реакции с соответствующими стехиометрическими коэффициентами (v_i и v'_i) служит отражением взаимной зависимости масс компонентов по уравнению баланса (VII, 1). Для фазовых равновесий, когда все n_i независимы, условия равновесия имеют простую форму равенства химических потенциалов каждого компонента во всей системе.

Из уравнения (VII, 3) легко получить основной закон химического равновесия, если химические потенциалы μ_i в явной форме выразить через концентрации или парциальные давления компонентов. В зависимости от природы изучаемой системы химические потенциалы реагентов μ_i различным образом выражаются через давления или концентрации компонентов. В общем случае для газов

$$\mu_i = \mu_{0, i} + RT \ln f_i, \quad (\text{VII, 4})$$

где f — летучесть, а для жидких и твердых растворов

$$\mu_i = \mu_{0, i} + RT \ln a_i, \quad (\text{VII, 5})$$

где a_i — активность. Определения f_i и a_i приведены в гл. IV и V. Для систем, где поверхностными явлениями можно пренебречь, $\mu_{0, i}^{(1)}$ — это мольные значения G для таких состояний, когда для газа летучесть $f_i = 1$, а $\mu_{0, i}^{(2)}$ — для жидких и твердых растворов

при активности $a_i = 1$, т. е. для чистого i -го компонента в виде жидкости или твердого тела при данной температуре T . Мольные значения G при этих условиях называют также *стандартными* значениями для данной температуры и обозначают через G^0 .

Подставляя (VII, 5) в общее уравнение (VII, 3), получаем условие химического равновесия в виде

$$\sum \nu_i \mu_{0,i} + RT \sum \nu_i \ln a_i = \sum \nu'_i \mu'_{0,i} + RT \sum \nu'_i \ln a'_i,$$

где a_i — активность i -го компонента при достижении равновесия в системе. Если заменить $\sum \ln$ на $\ln \Pi$, то предыдущее уравнение можно переписать так:

$$RT \ln \frac{\Pi a_i^{\nu_i}}{\Pi a_i^{\nu_i}} = \sum \nu_i \mu_{0,i} - \sum \nu'_i \mu'_{0,i} = -\Delta G_T^0. \quad (\text{VII, 6})$$

Здесь штрихи по-прежнему относятся к продуктам реакции, а через ΔG_T^0 обозначена величина

$$\Delta G_T^0 = \sum \nu'_i \mu'_{0,i} - \sum \nu_i \mu_{0,i},$$

имеющая смысл стандартного изменения функции G для изучаемого химического процесса.

Совершенно аналогично для газов

$$RT \ln \frac{\Pi f_i^{\nu_i}}{\Pi f_i^{\nu_i}} = -\Delta G_T^0. \quad (\text{VII, 7})$$

Уравнения (VII,6)—(VII,7) в наиболее общей форме выражают условия химического равновесия в системе.

Следствием из (VII,6)—(VII,7) является *закон действия масс*, который можно получить для газовых смесей, если летучести f_i допустимо заменять на парциальные давления компонентов p_i

$$RT \ln \frac{\Pi p_i^{\nu_i}}{\Pi p_i^{\nu_i}} \equiv RT \ln K_p = -\Delta G_T^0. \quad (\text{VII, 8})$$

Здесь K_p — функция только от температуры и природы реагентов. По известной величине K_p определяют глубину химического превращения при различных парциальных давлениях компонентов в системе.

Для растворов, когда активности a_i можно заменить на мольные доли x_i , закон действия масс приобретает вид

$$RT \ln \frac{\prod x_i^{y_i'}}{\prod x_i^{y_i}} = RT \ln K_x = -\Delta G_T^0$$

или

$$K_x = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}. \quad (\text{VII, 9})$$

Константы равновесия K записывают различным образом: через летучести (K_f), через парциальные давления (K_p), через концентрации, выраженные в различных единицах (K_c), через мольные доли (K_x) или через активности компонентов (K_a). Соотношение между этими величинами зависит от соотношения между различными единицами измерения концентраций и от вида функций, связывающих летучести с давлениями или активности с концентрациями. Величину ΔG_{298}^0 можно рассчитать по теплотам и энтропиям образования реагентов, приводимым в термодинамических таблицах

$$\Delta G_{298}^0 = \sum^{\text{прод}} \nu_i' \Delta G_{298}^0(T) - \sum^{\text{исх}} \nu_i \Delta G_{298}^0(\text{обр}),$$

а для произвольной температуры T ΔG_T^0 легко найти в том случае, если известны теплоемкости реагентов. Расчет изменения энергии и энтропии с температурой описан в гл. I. Это дает для ΔG

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

где ΔG_p для химической реакции

$$\Delta C_p = \sum^{\text{прод}} \nu_i' C_{p_i} - \sum^{\text{исх}} \nu_i C_{p_i}.$$

Уравнения типа (VII, 8) — (VII, 9) используют в двух вариантах. Во-первых, согласно (VII, 8) или (VII, 9), исходя только из стехиометрического уравнения реакции, можно записать определенную функцию от концентраций или давления, например

$$K_p = \frac{\prod p_i^{y_i'}}{\prod p_i^{y_i}},$$

которая при данной температуре сохраняет постоянное значение. Это позволяет находить равновесные степени превращения при химической реакции, если известно численное значение K_p или K_x , или вычислять константы равновесия по известному составу равновесных смесей.

Во-вторых, величины G^0 определяются по индивидуальным свойствам реагентов, а ΔG_{298}^0 можно найти, не проводя измерений химических равновесий. Тогда с помощью соотношений типа

$$RT \ln K_p = -\Delta G_T^0$$

или

$$RT \ln K_x = -\Delta G_T^0$$

можно вычислить константы равновесия, а из них равновесные превращения при любых температурах. Благодаря тому, что уравнения (VII, 6) — (VII, 9) содержат все основные сведения о химическом равновесии, которые может дать термодинамика, их можно назвать *основными уравнениями химической термодинамики*. Вычисление ΔG_T^0 , а с помощью этой величины — K_p или K_x можно провести, зная только теплоемкости реагентов и теплоту реакции при одной температуре. Это далеко не тривиальный результат химической термодинамики, который стал ясным только после появления теоремы Нернста. Проведение точных расчетов связано с необходимостью знать зависимость летучести от давления (тогда K_p может не оставаться величиной постоянной при $T = \text{const}$) или активности от молярных концентраций компонентов, когда постоянной является величина K_a , но не K_x . Однако это — общая проблема описания свойств вещества в рамках химической термодинамики, а не отдельная задача из теории химического равновесия, и если для любых химически неизменных растворов найдены летучести или активности, их можно использовать при расчете химических равновесий.

Уравнение (VII, 3) описывает химическое равновесие с помощью равенства сил — химических потенциалов компонентов, взятых в такой комбинации, которая определяется видом стехиометрического уравнения реакции (VII, 1). Однако химические потенциалы не относятся к числу непосредственно измеряемых величин. Поэтому в некоторых случаях более удобно сравнивать не сами потенциалы, а вычислять химическую работу, получаемую при проведении химического процесса, т. е. величину $\Delta G_{T,p}$ или $\Delta F_{T,v}$. Общее условие того, что при заданной температуре, давлении и концентрациях реагентов химическая реакция (VII, 1) пойдет слева направо, записывается в виде

$$\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 + \dots > \nu'_1 \mu'_1 + \nu'_2 \mu'_2 + \dots,$$

где каждая из величин μ_i зависит от давления, температуры и концентрации реагентов.

Уравнение (VII,10) аналогично условию переноса массы из фазы 1 в фазу 2 в отсутствие химических реакций

$$\mu_1 > \mu_2.$$

Комбинация величин $\sum \mu_i \nu_i$ — это *полный потенциал* в условиях химического превращения, аналогичный другим полным потенциалам, определенным в гл. II, § 7 для случая зависимых координат состояния.

Поскольку μ_i — это парциальные мольные значения \bar{G}_T при ($T, p = \text{const}$), то условие протекания реакции слева направо можно переписать в виде

$$\sum \nu'_i \mu'_i - \sum \nu_i \mu_i = \Delta G_{T,p} < 0. \quad (\text{VII}, 10)$$

Таким образом, направление протекания химической реакции в равной мере можно выразить либо через химические потенциалы компонентов, указав, что глубина превращения изменяется в сторону уменьшения полного потенциала $\sum \mu_i \nu_i$, либо определить общее изменение функции G . В последнем случае говорят, что самопроизвольное течение химической реакции связано с уменьшением свободной энергии системы

$$\Delta G_{T,p} < 0 \text{ при } T, p = \text{const}$$

или

$$\Delta F_{T,v} < 0 \text{ при } T, v = \text{const}.$$

В связи с этим полезно рассмотреть физический смысл двух выражений, очень близких по написанию, но имеющих различный смысл

$$\Delta G_T < 0 \quad (\text{VII}, 11)$$

и

$$\Delta G_T^0 < 0 \quad (\text{VII}, 12)$$

или другой пары неравенств

$$\Delta G_T > 0 \quad (\text{VII}, 13)$$

и

$$\Delta G_T^0 > 0. \quad (\text{VII}, 14)$$

Условие (VII,11) означает, что при данной температуре и концентрации реагентов реакция течет слева направо, тогда как (VII,12) имеет иной смысл: отрицательная стандартная величина ΔG_T^0 при данной температуре согласно (VII, 7) означает, что

константа равновесия при данной температуре больше единицы

$$K_f > 1.$$

При этом процесс можно направить в любую сторону, если изменить соответствующим образом парциальные давления или летучести реагентов. Точно так же условие (VII,13) означает, что при данной температуре и избранных концентрациях (от которых зависит ΔG , но не ΔG^0) химическая реакция не идет слева направо, а протекает в обратном направлении. Аналогичным образом (VII,14) определяет только лишь численное значение константы равновесия

$$K_f < 1,$$

но еще ничего не говорит о действительном направлении протекания реакции. При $K_f < 1$ химическая реакция может протекать слева направо, если достаточно малы летучести продуктов реакции. Конечно, если все реагенты взяты при $f_i = 1$, она пойдет в сторону исходных веществ.

§ 2. ИЗОТЕРМА, ИЗОБАРА И ИЗОХОРА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Найдем теперь работу превращения ν_1 молей вещества A_1 , ν_2 молей A_2 и т. д. в ν'_1 молей A'_1 , ν'_2 молей A'_2 и т. д. Эта работа ΔG зависит от температуры и летучестей или активностей реагентов $A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2$. Пусть для определенности речь идет о смеси идеальных газов. Неравновесные значения парциальных давлений для исходных веществ и продуктов реакции обозначим через p_i и p'_i , а для парциальных давлений компонентов при равновесии воспользуемся обозначениями P_i и P'_i . Тогда искомая работа ΔG_T относится к превращению ν_1 молей A_1 при данной температуре T и парциальном давлении p_1 , ν_2 молей A_2 при парциальном давлении p_2 и т. д. в ν'_1 молей A'_1 при температуре T и парциальном давлении p'_1 и т. д. По определению

$$\begin{aligned} \Delta G_T = G_{\text{прод}} - G_{\text{исх}} &= \sum \nu'_i \mu'_i - \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu'_i (\mu'_{0,i} + RT \ln p'_i) - \\ &- \sum \nu_i (\mu_{0,i} + RT \ln p_i) = \Delta G_T^0 + RT \ln \Pi_p, \end{aligned}$$

где через Π_p обозначена степенная функция, построенная точно так же, как и константа равновесия изучаемой реакции, но с той лишь разницей, что вместо парциальных давлений реагентов при равновесии в нее подставляются парциальные давления продуктов реакции и исходных веществ в произвольных

неравновесных состояниях. Если теперь ΔG_T^0 , согласно (VII, 8), заменить на $RT \ln K_p$, то получается соотношение

$$\Delta G = RT \ln \Pi_p - RT \ln K_p, \quad (\text{VII}, 15)$$

известное как *уравнение изотермы химической реакции*. Для смеси неидеальных газов оно записывается в виде

$$\Delta G_T = RT \ln \Pi_f - RT \ln K_f, \quad (\text{VII}, 16)$$

а для неидеальных жидких и твердых растворов

$$\Delta G_T = RT \ln \Pi_a - RT \ln K_a, \quad (\text{VII}, 17)$$

где функции Π_p , Π_f и Π_a построены аналогично константам равновесия K_p , K_f и K_a , выраженным через парциальные давления, летучести или активности, с подстановкой в них неравновесных величин p , f или a .

Появление в уравнениях (VII, 15) — (VII, 17) слагаемого, содержащего логарифм константы равновесия, связано только со способом вычисления ΔG_T^0 и совсем не означает, что ΔG_T — работа изотермического перехода от неравновесной к равновесной смеси. В действительности ΔG_T — это работа непосредственно нереализуемого процесса перехода от набора исходных веществ, взятых при некоторых давлениях p_i (летучестях f_i или активностях a_i) к чистым продуктам реакции, взятым при давлениях p_1 . Это ясно и из общей постановки задачи, но указанная ошибка при истолковании смысла изотермы реакции встречается довольно часто.

Аналогичен смысл стандартной величины ΔG_T^0 . Из уравнения (VII, 15) видно, что если рассмотреть переход от исходных веществ, взятых при $p_i = 1$, к продуктам реакции при $p_i = 1$, то $\Pi_p = 1$ и, естественно,

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p,$$

т. е. ΔG_T^0 — это работа перехода от чистых исходных веществ, взятых в стандартных состояниях при температуре T , к чистым продуктам реакции, взятым также в стандартном состоянии. Если уравнение (VII, 8) представить в виде

$$K_p = \exp \left\{ -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \right\},$$

может возникнуть следующий вопрос. Величина K_p является размерной величиной, т. е. если при реакции изменяется общее число молекул. С другой стороны, $\frac{\Delta G_T^0}{RT}$ — величина безразмер-

ная. Противоречия здесь нет. В этом легко убедиться, если уравнение изотермы реакции (VII,15) переписать в виде

$$\frac{K_p}{\Pi_p} = \exp \left\{ -\frac{\Delta G_T}{RT} \right\}.$$

Функция Π_p всегда имеет ту же размерность, что и K_p , поэтому в обеих частях равенства стоят безразмерные величины. Для жидких смесей активности компонентов принимаются за единицу

$$a_i = 1$$

для чистых веществ, взятых при температуре T и общем давлении 1 ат . В связи с этим в стандартном состоянии при температуре T вещество будет жидкостью или твердым телом, если давление пара жидкости или твердого тела при данной температуре меньше 1 ат . Если давление пара выше 1 ат , вещество в стандартном состоянии будет газом при $p=1 \text{ ат}$. Свойства веществ в стандартных состояниях для $T=298^\circ \text{ К}$, а также теплоты реагентов, необходимые для расчетов при других температурах, приводятся в соответствующих таблицах.

С помощью уравнений (VII, 7) — (VII, 9) можно найти константы равновесия при любых температурах, для которых известны теплоты и энтропии образования реагентов. Однако раньше для этой же цели чаще использовались другие соотношения — изохора и изобара химической реакции. Уравнения изохоры или изобары химической реакции определяют зависимость константы равновесия от температуры при $v = \text{const}$ или $p = \text{const}$. Для примера найдем

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p.$$

С этой целью продифференцируем по температуре (VII, 8)

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_p = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p.$$

Теперь, если учесть, что

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_p = -\Delta S^0$$

и воспользовавшись опять соотношением (VII, 8)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p,$$

то получим

$$RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta G^0 + T\Delta S^0}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (\text{VII, 18})$$

Это уравнение называют *изобарой химической реакции*. Аналогичным образом выводится и уравнение изохоры Вант-Гоффа

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (\text{VII, 19})$$

где K_c — константа равновесия, выраженная через концентрации.

Эти уравнения интересны с двух точек зрения. Интегрирование (VII, 18) по температуре дает

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT, \quad (\text{VII, 20})$$

где через K_2 и K_1 обозначены константы равновесия K_p при температурах T_2 и T_1 . Если в интервале температур от T_1 до T_2 известна зависимость теплоты реакции от температуры, то можно найти величину K_2 по известной величине K_1 и теплоте реакции. Неопределенное интегрирование (VII, 18) дает при $\Delta H = \text{const}$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + I'$$

или

$$RT \ln K = -\Delta H + IT,$$

где постоянная интегрирования I связана с изменением энтропии при реакции. В настоящее время нет необходимости рассматривать отдельно постоянную I , а расчет по формуле (VII, 20) проводится только в тех случаях, когда неизвестны изменения энтропии ΔS_T^0 , т. е. когда нельзя воспользоваться непосредственно основными соотношениями (VII, 7)—(VII, 8). Однако исторический путь развития термодинамики был обратным. При интегрировании уравнения изохоры Нернст установил свою тепловую теорему, согласно которой при $T \rightarrow 0$ для всех процессов в конденсированных системах

$$\Delta S \rightarrow 0. \quad (\text{VII, 21})$$

Для проведения расчетов химических равновесий достаточно теоремы Нернста в форме (VII, 21) и того факта, что при любых процессах в конденсированных средах, протекающих при $T=0$, энтропия не изменяется.

Уравнения (VII, 18) и (VII, 19) интересны еще в одном отношении. Они выражают количественно принцип Ле-Шателье. Для экзотермической реакции $\Delta H < 0$ в соответствии с (VII, 18) константа равновесия уменьшается с температурой

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} < 0,$$

т. е. с повышением температуры уменьшается глубина протекания того процесса, который сопровождается выделением теплоты. Для эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) с повышением температуры выход растет

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} > 0.$$

Поскольку (см. гл. II) $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v$, то легко получить следующее соотношение

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta \bar{V},$$

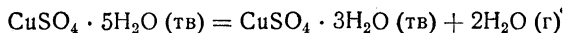
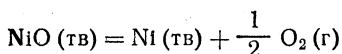
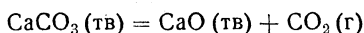
где \bar{V}_i — парциальный объем i -го компонента, а $\Delta \bar{V}$ — стандартное изменение парциального мольного объема при реакции. Из (VII, 8), казалось бы, получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p}\right) = -\frac{\Delta \bar{V}^0}{RT}.$$

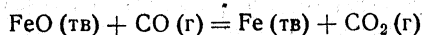
Однако в действительности эта производная равна нулю, поскольку в выражении (VII, 15) для ΔG оба слагаемых одинаково зависят от давления.

§ 3. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

К гетерогенным химическим реакциям относятся превращения различных типов. Это могут быть разнообразные реакции диссоциации



а также процессы, связанные с переходом от одной твердой фазы к другой под воздействием газообразных реагентов



Приведенные в § 2 этой главы уравнения для констант равновесия химических реакций при переходе к гетерогенным системам несколько видоизменяются. Это легче всего показать, если рассмотрение начать с уравнения изотермы. Для определенности примем, что вещества, отмеченные индексами k и l , присутствуют в виде твердых фаз, а газообразные реагенты можно рассматривать как смесь идеальных газов. В этом случае

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= G_T (\text{прод}) - G_T (\text{исх}) = RT \ln \Pi_p - RT \ln K_p = \\ &= RT \ln \frac{p_1^{v_1'} \dots p_k^{v_k'}}{p_1^{v_1} \dots p_l^{v_l}} - RT \ln \frac{P_1^{v_1'} \dots P_k^{v_k'}}{P_1^{v_1} \dots P_l^{v_l}}, \end{aligned} \quad (\text{VII, 24})$$

где p_i — произвольные неравновесные давления; P_i — давления тех же веществ после достижения равновесия; штрихи (') отмечают продукты реакции. Особенность гетерогенных процессов состоит в том, что при данной температуре давление пара веществ, присутствующих в виде конденсированных фаз, остается постоянным и не зависит от наличия или отсутствия химической реакции, если только при реакции не образуются твердые растворы. Благодаря этому p_k всегда равно P_k , а p_l равно P_l ; указанные величины сокращаются, и в правую часть уравнения (VII, 24) не входят давления пара веществ, присутствующих в конденсированных фазах. Если давления реагентов, присутствующих только в газовой фазе, равны 1 ат, величина ΔG_T приобретает смысл ΔG_T^0 , и основное уравнение химического равновесия записывается в виде

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{P_1^{v_1'} \dots}{P_2^{v_2} \dots} = -RT \ln K_p (\text{рег}). \quad (\text{VII, 25})$$

(VII, 25) отличается от (VII, 8) тем, что в правой части уравнения содержатся только парциальные давления газообразных реагентов, тогда как при вычислении

$$\Delta G_T^0 = \sum G_T^0 (\text{прод}) - \sum G_T^0 (\text{исх})$$

естественно учитываются все участвующие в реакции вещества — как твердые, так и газообразные.

Константы равновесия приведенных выше первых трех процессов записываются в виде

$$K_p = P_{\text{CO}_2}; \quad K_p = P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad \text{и} \quad K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2.$$

При обсуждении уравнения (VII, 25) часто указывается, что в константу равновесия гетерогенной реакции не входят парциальные давления твердых веществ потому, что их как величины, постоянные при данной температуре, можно включить в K_p . Это неверно, так как при этом изменилось бы численное значение K_p . В действительности парциальные давления твердых компонентов никак не входят в (VII, 25), поскольку они сокращаются уже в уравнении (VII, 24).

Приведенные соотношения изменяются, если твердые компоненты реакции образуют твердые растворы. В этом случае парциальные давления рассматриваемых веществ до и после реакции не остаются постоянными, благодаря чему в уравнении (VII, 25) остаются величины P_k/p_k и P_l/p_l . Физический смысл отношений $\frac{P_k}{p_k}$ и $\frac{P_l}{p_l}$ определяется тем, что p_l и p_k — это парциальные давления пара для l -го и k -го твердых реагентов, взятых в виде индивидуальных соединений при температуре T , а P_k и P_l — те же давления для равновесной смеси, когда образовались твердые растворы. Из гл. V, § 4 следует, что рассматриваемые отношения представляют собой активности a_k и a_l для твердых растворов

$$a_k = \frac{P_k}{p_k}; \quad a_l = \frac{P_l}{p_l}. \quad (\text{VII, 26})$$

Поэтому, если при реакции образуются твердые растворы, переход от (VII, 24) к выражению типа (VII, 25) дает константу равновесия в виде

$$K_p (\text{гет}) = \frac{P_1^{v_1'} \dots a_k}{P_1^{v_1} \dots a_l}. \quad (\text{VII, 27})$$

В общем случае, когда необходимо рассматривать летучести, а в стехиометрическом уравнении $v_k \neq 1$ и $v_l \neq 1$, то константа равновесия гетерогенного процесса приобретает вид:

$$K_f (\text{гет}) = \frac{f_1^{v_1'} \dots a_k^{v_k}}{f_1^{v_1} \dots a_l^{v_l}} \quad (\text{VII, 28})$$

Для тех твердых реагентов, которые в результате химического превращения образуются в виде индивидуальных твердых веществ, а не в виде твердых растворов, в (VII, 27) и (VII, 28) не входят ни парциальные давления (или летучести), ни активности.

§ 4. СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

В основе всех методов расчета констант равновесия химических реакций лежат общие термодинамические соотношения типа уравнений (VII, 8) и (VII, 18), а собственно статистическая часть расчета сводится к вычислению стандартных энтропий компонентов реакции при различных температурах и изменений тепловых эффектов реакций с температурой. Отметим, что в уравнении

$$K_p = \exp \left\{ -\frac{\Delta G^0}{RT} \right\} = \exp \left\{ -\frac{\Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p dT - T\Delta S^0}{RT} \right\}$$

основное влияние на численное значение K_p чаще всего оказывает величина ΔH_0^0 — тепловой эффект реакции при абсолютном нуле. Последняя величина определяется природой химических связей реагентов и недоступна для статистических расчетов. Для конденсированных систем отсутствуют точные методы теоретического расчета стандартных энтропий. Поэтому областью применения статистических расчетов констант равновесия являются лишь реакции с участием газов и кристаллов. При этом не используются какие-либо новые методы расчета, а применяются разобранные в гл. III и IV общие способы вычисления энтропии и теплоемкости для газов различного типа. Поэтому выражение «статистические методы расчета констант равновесия» является довольно условным. Согласно данным § 8 гл. IV для энтропии газа можно написать

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вн}},$$

где поступательная составляющая зависит от объема системы или давления; $S_{\text{вн}}$ — только от строения молекул — числа и природы степеней свободы внутренних движений. На 1 моль

$$\begin{aligned} S &= R \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{ve}{N_0} + \frac{3}{2} R + S_{\text{кол. вр}} + S_{\text{эл}} = \\ &= R \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{p} + \frac{5}{2} R + S_{\text{кол. вр}} + S_{\text{эл}} = \\ &= R \ln M^{3/2} T^{5/2} - R \ln p (aT) - 2,31 + S_{\text{кол. вр}} + S_{\text{эл}}, \quad (\text{VII, 29}) \end{aligned}$$

где $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$; $S_{\text{кол. вр}}$ — энтропия колебательного и вращательного движения молекул, которая только в наиболее простых случаях может быть представлена в виде суммы независимых составляющих.

Стандартные энтропии S^0 — это значения S при концентрации, равной единице (S_c^0), или при давлении, равном единице (S_p^0). Для идеальных газов они связаны между собой уравнением

$$S_p^0 = S_c^0 + R \ln RT.$$

Чтобы найти S_c^0 , нужно в (VII, 29) принять, что N_0 молекул находится в единице объема

$$S_c^0 = R \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{e}{N_0} + \frac{3}{2} R + S_{\text{кол. вр}} + S_{\text{эл}}$$

или

$$S_c^0 = R \ln \frac{Z}{v} + \frac{U}{T},$$

где, как и в остальных случаях для газов, сумма по состояниям Z равна

$$Z = \frac{q_{\text{пост}}^{3N_0} (q_{\text{вн}})^{N_0}}{N_0!} = \frac{q_{\text{пост}}^{3N_0} (q_{\text{вн}})^{N_0}}{N_0^{N_0}} e^{N_0}.$$

С помощью сумм по состояниям проще всего определить константу равновесия K_c . По определению

$$K_c = \exp \left\{ - \frac{\Delta F^0}{RT} \right\},$$

а для каждого i -го компонента величины F_i^0 и Z_i связаны уравнением

$$F_i^0 = U_{0,i}^0 - RT \ln \frac{Z_i}{v}.$$

Вместе с уравнением (VII, 8) это позволяет записать для K_c следующее выражение:

$$K_c = \exp \left\{ - \frac{\Delta U_0^0}{RT} \right\} \frac{\prod_{\text{прод}} \left(\frac{Z_j}{v} \right)^{\nu_j}}{\prod_{\text{исх}} \left(\frac{Z_i}{v} \right)^{\nu_i}}, \quad (\text{VII, 30})$$

где ν_j и ν_i — стехиометрические коэффициенты для веществ в правой и левой частях уравнения реакции.

В тех случаях, когда сумму по состояниям записывают в виде

$$Q = q_{\text{пост}}^{3N} (q_{\text{вн}})^N,$$

т. е. не производят сразу деления на $N!$, величина Q связана с величиной Z соотношением

$$Z = \frac{Q}{N!} \cong Q \left(\frac{e}{N} \right)^N$$

и вместо (VII, 30) можно записать

$$K_c = \exp \left\{ -\frac{U_0^0}{RT} \right\} \frac{\prod_{\text{прод}} \left(\frac{Q_j e}{N_0 v} \right)^{y_j}}{\prod_{\text{исх}} \left(\frac{Q_i e}{N_0 v} \right)^{y_i}} \quad (\text{VII, 31})$$

Поскольку для идеальных газов $p_i = c_i RT$, от K_c легко перейти к K_p с помощью соотношения

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = \exp \left\{ -\frac{\Delta U_0^0}{RT} \right\} \frac{\prod_{\text{прод}} (Q_i)^{y_j}}{\prod_{\text{исх}} (Q_i)^{y_i}} \left(\frac{kT e}{v} \right)^{\Delta n}, \quad (\text{VII, 32})$$

где Δn — изменение числа молекул при реакции.

В тех случаях, когда суммы по состояниям определены через Z , а не через Q , это же уравнение можно представить в виде

$$K_p = \exp \left\{ -\frac{\Delta U_0^0}{RT} \right\} \frac{\prod_{\text{прод}} (Z_j)^{y_j}}{\prod_{\text{исх}} (Z_i)^{y_i}} \left(\frac{RT}{v} \right)^{\Delta n}. \quad (\text{VII, 33})$$

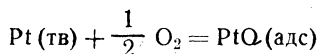
Как уже указывалось, уравнения (VII, 30) — (VII, 33) не содержат каких-либо новых представлений, кроме обычных статистических методов расчета термодинамических функций газов и основного уравнения химической термодинамики (VII, 8). Соотношения (VII, 30) — (VII, 33) полезны лишь тем, что они позволяют не проводить отдельного расчета стандартных значений F_i^0 или G_i^0 для каждого компонента через соответствующие суммы по состояниям Z или Q , а сразу определяют константы равновесия K_c или K_p через набор величин Z_i .

§ 5. ИЗОТЕРМЫ ХЕМОСОРБЦИИ

Хемосорбция — это взаимодействие молекул с поверхностью адсорбента с помощью химических сил обычного типа. По своей природе хемосорбционные связи не отличаются от обычных химических связей. Необычным является только многообразие видов поверхностных соединений, многие из которых не встречаются в виде объемных фаз. Это связано с необычной координацией атомов в приповерхностном слое адсорбента, изменением эффективного заряда частиц на поверхности, и главным

образом с тем, что возникновение хемосорбционного слоя не сопровождается разрушением решетки адсорбента. Благодаря этому прочные хемосорбционные соединения наблюдаются даже в тех случаях, когда неизвестны соответствующие им объемные фазы.

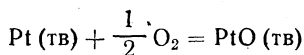
Например, при обычных условиях окислы платины неустойчивы, но кислород прочно адсорбируется на платине. Это объясняется различием в теплотах образования объемного и поверхностного окислов платины. Если через φ_{PtO} обозначить энергию связи атома кислорода с платиной, а через D_{O_2} энергию диссоциации молекул кислорода, то для процесса хемосорбции



теплоту можно представить в виде

$$-\Delta U_{\text{адс}} = \varphi_{\text{PtO (адс)}} - \frac{1}{2} D_{\text{O}_2}.$$

Знак минус в левой части стоит потому, что φ и D определены в системе знаков, обратной термодинамической. При образовании объемного окисла платины



теплота реакции изменяется на величину разности энергий решеток металлической платины λ_{Pt} и окисла платины λ_{PtO}

$$-\Delta U (\text{тв}) = \varphi_{\text{PtO}} - \frac{1}{2} D_{\text{O}_2} - \lambda_{\text{PtO}} + \lambda_{\text{Pt}} = \varphi_{\text{PtO}} - \frac{1}{2} D_{\text{O}_2} - \Delta\lambda.$$

Величины $\varphi_{\text{PtO (тв)}}$ и $\varphi_{\text{PtO (адс)}}$ близки, поэтому

$$-\Delta U (\text{тв}) \cong \Delta U (\text{адс}) - \Delta\lambda.$$

Объемный окисел платины не образуется, так как энергия решетки металлической платины значительно больше энергии решетки окисла платины, и образование объемного окисла оказалось эндотермическим процессом, а хемосорбция кислорода на платине — экзотермическим.

При хемосорбции молекулы насыщенных соединений могут диссоциировать на атомы или радикалы, которые затем прочно адсорбируются на поверхности, если затрата энергии, связанная с диссоциацией молекулы D , компенсируется энергией образующихся хемосорбционных связей φ . При диссоциации на две частицы условием экзотермичности адсорбции служит

$$D < 2\varphi.$$

Здесь суммарная теплота хемосорбции

$$\lambda = 2\varphi - D$$

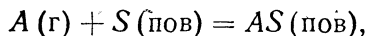
не является критерием прочности связи, поскольку даже при $\lambda=0$ возникают достаточно прочные соединения с энергией связи $\varphi = \frac{D}{2}$ (для насыщенных молекул D достаточно большая величина).

Хемосорбция может происходить без диссоциации, если она сопровождается переносом заряда и возникновением ионной связи. Для органических соединений с кратными связями прочная адсорбция осуществляется при разрыве одной из связей или без разрыва связи — за счет образования π -комплексов.

Таким образом, в явлениях хемосорбции речь идет об образовании на поверхности дискретного числа химических связей того или иного типа. Насыщаемость химической связи позволяет говорить о некотором постоянном числе центров адсорбции на поверхности. Это отличает хемосорбцию от физической адсорбции, вызванной действием ненасыщаемых сил (дисперсионных, диполь-дипольного взаимодействия и т. п.), и во многом аналогичной процессам конденсации газа в жидкость. Правда, как и во многих других случаях, невозможно установить резкую границу между явлениями химической и физической сорбции.

Поведение молекул в хемосорбционном слое определяется обычными законами химического равновесия, разобранными в § 1 и 2 этой главы. Однако выражение для закона действия масс в данном случае приобретает некоторые особенности, которые оправдывают отдельное рассмотрение хемосорбционных равновесий.

Наиболее простым является тот случай, когда молекулы одного адсорбированного вещества распределяются по одинаковым и независимым центрам адсорбции при условии, что каждая частица на поверхности занимает один центр адсорбции. Это случай хемосорбции без диссоциации. Он описывается стехиометрическим уравнением



где S — адсорбционный центр, или более просто

$$A(g) = A(\text{адс}) \quad (\text{VII, 34})$$

Задача состоит в том, чтобы выразить степень заполнения поверхности Θ в виде функции от давления, температуры и изменения термодинамических параметров при адсорбции. По определению

$$\Theta = \frac{n}{n_{\infty}},$$

где n — число занятых центров хемосорбции, а n_{∞} — общее число центров хемосорбции. Для процессов (VII, 34) условие равновесия записывается обычным образом

$$\mu_A (г) = \mu_A (адс) .$$

Химический потенциал в газовой фазе равен

$$\mu_A (г) = H_A (г) - TS_{(г)} = H_A (г) - TS_A^0 (г) + RT \ln p_A,$$

где H_A — мольная энтальпия A в газовой фазе, а S_A^0 — стандартная энтропия газа (S при $p=1 \text{ атм}$). В хемосорбции за стандартное принимается состояние слоя при степени заполнения $\Theta = \frac{1}{2}$, в связи с чем химический потенциал хемосорбированных молекул записывается в виде

$$\mu_A (адс) = H_A (адс) - TS_A (адс) = H_A (адс) - TS_A^0 (адс) + RT \ln \frac{\Theta}{1-\Theta},$$

где $H_A (адс)$ — это мольная энтальпия молекул A в хемосорбционном слое; $S_A (адс)$ — мольная энтропия A . Как функция от Θ она равна

$$S_A (адс) = S_A^0 (адс) + R \ln \frac{1-\Theta}{\Theta}.$$

Условие равновесия в хемосорбционном слое теперь можно представить следующим образом:

$$H_A (г) - TS_A^0 (г) + RT \ln p_A = H_A (адс) - TS_A^0 (адс) + RT \ln \frac{\Theta}{1-\Theta}.$$

Теплота хемосорбции λ обычно определяется по системе знаков, обратной термодинамической, т. е.

$$\lambda = H_A (г) - H_A (адс) .$$

Для ΔS^0 используется обычное обозначение

$$\Delta S_{адс}^0 = S_A^0 (адс) - S_A^0 (г) .$$

Приведенное выше условие равновесия теперь можно переписать следующим образом:

$$\lambda + T \Delta S_{адс}^0 + RT \ln p_A = RT \ln \frac{\Theta}{1-\Theta} \quad (\text{VII, 35})$$

или

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} = b p_A,$$

где адсорбционный коэффициент b по определению равен

$$b = \exp\left\{\frac{\lambda}{RT}\right\} \exp\left\{-\frac{\Delta S_{\text{адс}}^0}{R}\right\} = \exp\left\{\frac{\lambda}{RT}\right\} b_0.$$

Если уравнение (VII, 35) разрешить относительно Θ , то оно приобретет вид уравнения *изотермы Ленгмюра*

$$\Theta = \frac{bp_A}{1 + bp_A} = \frac{b_0 e^{\frac{\lambda}{RT}} p_A}{1 + b_0 e^{\frac{\lambda}{RT}} p_A}. \quad (\text{VII, 36})$$

Уравнение (VII, 36) определяет Θ в виде функции от давления, температуры, теплоты и энтропии хемосорбции. Для процесса хемосорбции оно играет ту же роль, что и закон действия масс (VII, 38) для гомогенных химических равновесий.

Если хемосорбция сопровождается диссоциацией молекул, стехиометрическое уравнение адсорбции можно представить в виде

$$A_2(r) = 2A_{\text{адс}},$$

а общим условием равновесия будет

$$\mu_{A_2}(r) = 2\mu_A(\text{адс})$$

или

$$H_{A_2}(r) - TS_{A_2}^0(r) - RT \ln p_{A_2} = 2H_A(\text{адс}) - 2TS_A^0(\text{адс}) + \\ + 2RT \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}.$$

Отсюда получается следующее выражение для изотермы адсорбции

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = bp_{A_2}^{1/2}$$

или

$$\Theta = \frac{bp_{A_2}^{1/2}}{1 + bp_{A_2}^{1/2}}. \quad (\text{VII, 37})$$

Здесь адсорбционный коэффициент равен

$$b = \exp\left\{\frac{H_{A_2}(r) - 2H_A(\text{адс}) + T(2S_A^0(\text{адс}) - S_{A_2}^0(r))}{2RT}\right\} = b_0 e^{\frac{\lambda_A}{RT}},$$

где

$$\lambda_A = \frac{1}{2} H_{A_2}(r) - H_A$$

теплота хемосорбции в расчете на 1 моль адсорбированных частиц А.

Рассмотренная картина относится к тому случаю, когда хемосорбированные частицы не оказывают взаимного влияния, т. е. в уравнениях (VII, 36) и (VII, 37) теплота хемосорбции не зависит от Θ . Опыт показывает, что в большинстве случаев это не так. Теплоты хемосорбции обычно изменяются со степенью заполнения Θ , а найденные на опыте изотермы адсорбции не описываются точно уравнениями (VII, 35) и (VII, 37). В области средних заполнений поверхности $0,3 < \Theta < 0,7$ довольно часто опытные данные соответствуют уравнению Фрейндлиха

$$\Theta = Cp^{\frac{1}{k}}, \quad k > 1,$$

а также различным видам логарифмической изотермы

$$\Theta^l = C_1 + C_2 \ln p$$

со значениями l от 0,5 до 2 или 3.

Оба приведенных уравнения вначале рассматривались как чисто эмпирические соотношения. Для области степеней заполнения Θ вблизи $\Theta \simeq \frac{1}{2}$ их можно получить из теории, если учесть взаимодействие частиц в хемосорбционном слое или рассмотреть адсорбцию на неоднородной поверхности.

В области средних заполнений молекулы занимают близко расположенные адсорбционные центры. Взаимное влияние ковалентно несвязанных соседних частиц или соседних однотипных ионных связей — это отталкивательное взаимодействие, приводящее к уменьшению теплоты хемосорбции λ по мере увеличения Θ . Если через r обозначить среднее расстояние между частицами в хемосорбционном слое, то энергию отталкивания можно выразить с помощью обычного соотношения $\frac{A}{r^n}$, что для теплоты хемосорбции дает

$$\lambda = \lambda_0 - \frac{A}{r^n} = \lambda_0 - \Delta\lambda\Theta^{\frac{n}{2}}, \quad (\text{VII, 38})$$

где $\Delta\lambda$ — разность теплот хемосорбции при $\Theta=0$ и $\Theta=1$.

Это соотношение получается следующим образом. Если r_0 — расстояние между соседними центрами адсорбции, то Θ всегда можно представить как отношение площадей, приходящихся на одну молекулу в монослое и в хемосорбционном слое при данном Θ . В свою очередь указанные площади пропорциональны r_0^2 и r^2 .

$$\Theta = \frac{r_0^2}{r^2} \quad \text{или} \quad r = \frac{r_0}{\sqrt{\Theta}}.$$

Это позволяет написать для теплоты хемосорбции

$$\lambda = \lambda_0 - \frac{A}{r^n} = \lambda_0 - Ar_0^n \theta^{\frac{n}{2}}.$$

Постоянная Ar_0^n исключается с помощью предельного условия

$$\lambda = \lambda_0 - \Delta\lambda \text{ при } \theta = 1,$$

что и приводит к соотношению (VII, 38).

При взаимодействии частиц в хемосорбционном слое общее условие равновесия по-прежнему имеет вид уравнения (VII, 35), однако величина λ зависит от θ

$$\lambda(\theta) + T\Delta S_{\text{алс}}^0 + RT \ln p = RT \ln \frac{\theta}{1-\theta}.$$

Если $\Delta S_{\text{алс}}^0$ не зависит от взаимодействия частиц в адсорбционном слое, то изотерма хемосорбции приобретает вид уравнения Ленгмюра с адсорбционным коэффициентом, зависящим от θ

$$\frac{\theta}{1-\theta} = p \exp \left\{ \frac{\lambda(\theta) + T\Delta S_{\text{алс}}^0}{RT} \right\} = p e^{\frac{\lambda(\theta)}{RT}} b_0 \quad (\text{VII, 39})$$

или

$$\theta = \frac{b_0 e^{\frac{\lambda(\theta)}{RT}}}{1 + b_0 e^{\frac{\lambda(\theta)}{RT}} p}.$$

В отличие от (VII, 36) уравнение (VII, 39) — трансцендентное уравнение относительно θ . Однако в области средних заполнений можно дать его приближенное решение, поскольку функция $\frac{\theta}{1-\theta} \simeq 1$ и слабо изменяется в интервале $0,3 < \theta < 0,7$.

Вместо (VII, 39), принимая $\frac{\theta}{1-\theta} \simeq 1$, получаем

$$p b_0 \exp \left\{ \frac{\lambda(\theta)}{RT} \right\} = 1. \quad (\text{VII, 40})$$

Если известно выражение для функции $\lambda(\theta)$, легко получить уравнение изотермы адсорбции. Например, из (VII, 38) следует

$$\theta^{\frac{n}{2}} = \frac{RT}{\Delta\lambda} \ln b_0 + \frac{RT}{\Delta\lambda} \ln p + \frac{\lambda_0 - RT}{\Delta\lambda}$$

— одна из форм логарифмической изотермы адсорбции.

С другой стороны, зная из опыта уравнение изотермы адсорбции, в виде функции $\theta = f(p)$ или $p = F(\theta)$ можно найти

теплоту адсорбции λ как функцию Θ . Для этого в уравнение (VII, 40) вместо p необходимо подставить полученную из опытных данных функцию $p=F(\Theta)$. «Неленгмюровский» вид изотерм адсорбции можно объяснить также, используя представления о неоднородности поверхности адсорбента, т. е. о различии теплот хемосорбции на различных центрах, не зависящих от взаимодействия частиц в хемосорбционном слое.

В уравнения изотерм адсорбции входит величина $\Delta S_{\text{адс}}^0$, которую вычисляют по известным адсорбционным коэффициентам b и теплотам адсорбции λ . Определение численного значения $\Delta S_{\text{адс}}^0$ является одним из новых методов изучения свойств хемосорбционных слоев. Энтропия хемосорбированных частиц определяется обычным образом (см. гл. III). Она зависит от поступательного, вращательного и колебательного движений молекул и определяется также числом способов, которыми при данном Θ молекулы можно распределить по центрам хемосорбции. Для неподвижных адсорбционных слоев происходит потеря трех поступательных и всех вращательных степеней свободы, которые переходят в колебательные степени свободы адсорбированных частиц. Это сопровождается большим уменьшением энтропии, так как колебательные составляющие значительно меньше поступательных и вращательных составляющих энтропии. В подвижных адсорбционных слоях сохраняются две поступательные и вращательные степени свободы. Поэтому величина $\Delta S_{\text{адс}}^0$ очень чувствительна к подвижности молекул в адсорбционных слоях.

Например, для хемосорбции окиси углерода на серебре $\Delta S_{\text{адс}}^0 = -16,9$ э. е., что почти в точности равно потере энтропии на одну поступательную степень свободы молекулы CO

$$S_{2 \text{ пост}}^0(\text{CO}) - S_{3 \text{ пост}}^0(\text{CO}) \cong -16 \text{ э. е.}$$

Это рассматривается как доказательство подвижности окиси углерода в адсорбционном слое CO/Ag. С другой стороны, стандартная энтропия воды, адсорбированной на силикагеле, равна 10,9 э. е., а энтропия льда при той же температуре — 9,9 э. е. Изменение энтропии при адсорбции воды составляет 34,3 э. е., что соответствует потере трех поступательных степеней свободы молекулы воды и говорит о неподвижном хемосорбционном слое H₂O на SiO₂. В последнем случае диффузия молекул воды не исключается, однако она носит характер активированного процесса и осуществляется в виде редких перескоков, а не путем непрерывного поступательного движения.

ТЕРМОДИНАМИКА ДИСПЕРСНЫХ
СИСТЕМ§ 1. МЕТОД ИЗБЫТКОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ
ЭКСТЕНСИВНЫХ ВЕЛИЧИН

Свойства молекул на границе раздела фаз и в объеме отличаются в связи с изменением ближнего порядка и силового поля на поверхности и в объеме. Это приводит к тому, что удельные значения экстенсивных параметров — объема, энтропии, энергии, теплоемкости, химического состава и ряда других величин — в общем случае окажутся различными для объема и поверхностного слоя каждой фазы. К поверхностным явлениям относят все эффекты, связанные с различием термодинамических свойств изучаемых систем, зависящим от различного поведения молекул в поверхностном слое и объеме непрерывной фазы. Этими же причинами объясняется возникновение определенных форм ограничения кристаллов, равновесных форм капель жидкости, изменение термодинамических свойств в зависимости от дисперсности частиц (капель или кристаллов).

Термодинамика поверхностных явлений рассматривает также возникновение и рост частиц новой фазы. Для многокомпонентных систем большое значение приобретают эффекты, связанные с изменением концентраций компонентов в поверхностном слое (адсорбционные явления). В однокомпонентных системах этому отвечает изменение плотности в объеме и в поверхностном слое. Рассмотрим определение термодинамических величин, относящихся к поверхностному слою. При переходе через межфазную границу средние значения молекулярных свойств вещества изменяются весьма сложным образом. Локальные значения плотности, удельной энтропии, энергии и других величин в принципе можно выразить через молекулярные свойства методами статистической термодинамики. Но это до сих пор еще не сделано. Их не удается непосредственно измерить с помощью макроскопического опыта, так как толщина поверхностного слоя на границе раздела фаз имеет молекулярные размеры (порядка диаметра молекулы). Поэтому строение

поверхностного слоя остается фактически неизвестным, ибо его практически невозможно рассчитать из теории или определить на опыте. Определены только два предельных значения: удельные значения термодинамических экстенсивных параметров для бесконечно протяженных фаз (т. е. их объемные значения) и полные значения тех же величин для фазы, взятой в виде частицы с заданным линейным размером (или объемом частицы v).

В термодинамике используют два метода составления уравнений баланса для экстенсивных величин.

Первый способ не всегда удобен, но он имеет простой физический смысл. В нем предполагается, что в поверхностном слое с толщиной δ удельные свойства вещества одинаковы, хотя они могут отличаться от тех же свойств в объеме частицы. Таким образом, вместо того, чтобы рассматривать истинное изменение

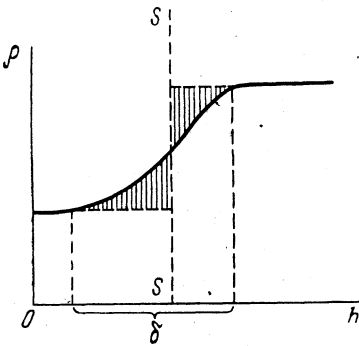


Рис. 43. Определение толщины поверхностного слоя:

SS' — эффективная геометрическая поверхность раздела

термодинамических величин вдоль перпендикуляра к поверхности при пересечении межфазной границы, вводится некоторая эффективная толщина поверхностного слоя δ , в пределах которого удельное значение рассматриваемой величины считается постоянным. Схематически это показано на рис. 43, где сплошная кривая относится к действительному, но фактически неизвестному изменению величины типа плотности ρ , а пунктирная поясняет смысл применяемого метода усреднения. На рис. 43 заштрихованные площади равны. Если, например, ρ — плотность в объеме, ρ_{Ω} — эффективная плотность в поверхностном слое, то вес частицы с общим объемом v и площадью поверхности раздела фаз Ω будет равен

$$\rho v_v + \rho_{\Omega} v_{\Omega} = \rho v_v + \rho_{\Omega} \Omega \delta, \quad (\text{VIII}, 1)$$

где общий объем v разбивается на два слагаемых: объем внутренней части v_v и объем поверхностного слоя $v_{\Omega} = \Omega \delta$.

В этом уравнении ρ , v и Ω можно найти из независимых данных, но ρ_{Ω} и δ (а следовательно, v_{Ω}) при этом определяются неоднозначно. Уравнение баланса (VIII,1) не позволяет найти независимо плотность в поверхностном слое ρ_{Ω} и толщину слоя δ . Однако определение величины δ как некоторой эффективной плотности делает вопрос о точном определении δ неод-

нозначным, так как на рис. 43 провести пунктирную линию с сохранением условия типа (VIII,1) можно множеством способов, ни один из которых не имеет принципиальных преимуществ перед другим.

От указанной неоднозначности свободен метод избытков, который используется для таких величин, как энергия, энтропия или концентрация отдельных компонентов в поверхностном слое. Смысл его состоит в том, что свойства выбранной фазы считают постоянными вплоть до геометрической поверхности раздела, как это показано на рис. 44, а фактическое изменение термодинамических величин в поверхностном слое, отвечающее заштрихованной области на рисунке, корректируется с помощью «избытка», который относят непосредственно к площади поверхности раздела фаз Ω , а не к объему $\delta\Omega$ тонкого поверхностного слоя с толщиной δ , как в предыдущем методе. Это позволяет не рассматривать в явном виде строение поверхностного слоя, однако, как мы увидим впоследствии, полностью избежать этого не удается.

Численное значение избытка соответствующей величины, например энергии, для частицы с объемом v определяется вполне точно — это разность между фактической энергией частицы, имеющей объем v , и вычисленным значением энергии, приходящейся на такой же объем в бесконечно протяженной фазе. Площадь поверхности раздела фаз Ω определяется из независимых данных, поэтому удельные величины «избыточных» термодинамических функций задаются однозначно. Так определяют поверхностное натяжение жидкостей — удельный (на 1 см^2) избыток свободной энергии, адсорбцию i -го вещества — удельный (на 1 см^2) избыток i -го компонента, который может быть положительным или отрицательным, в отличие от количества вещества, которое всегда положительно.

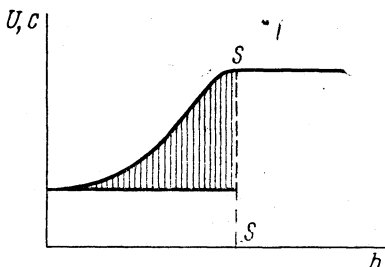


Рис. 44. Определение термодинамических функций по методу избытков:
 SS' — геометрическая поверхность раздела фаз

§ 2. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ОТ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ И МЕТОД РАЗМЕРНОСТЕЙ

Зависимость термодинамических свойств от дисперсности объясняется тем, что с изменением размера частиц (капель или кристаллов) изменяется доля вещества, относящаяся к поверх-

ностному слою и внутренним областям фазы. Поскольку соотношение между объемом и поверхностью равновесной частицы является однозначной функцией от ее линейного размера, то определение всех термодинамических величин производится однотипно. Поэтому достаточно рассмотреть одну из них, в качестве которой удобно выбрать G или F .

Предварительно следует только отметить, что удельное значение величины типа $\frac{G}{n}$ для дисперсных фаз всегда отличается от производной $\frac{\partial G}{\partial n}$, так как поверхность равновесной частицы является нелинейной функцией ее массы

$$\Omega \simeq n^{2/3}.$$

Благодаря этому ни одна из термодинамических функций, зависящая от разницы свойств вещества на поверхности и в объеме частицы, не будет линейной функцией массы частицы. Этим дисперсные фазы отличаются от бесконечно протяженных, для которых энергия, энтропия или объем прямо пропорциональны массе при постоянной температуре и давлении.

Рассмотрим сначала определение производной $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T}$, которая является химическим потенциалом вещества в дисперсной фазе. Отличие химических потенциалов от удельных значений G_n для частиц различного размера имеет существенное значение для многих поверхностных явлений.

Пусть для определенности рассматриваемая частица представляет собой однокомпонентный кристалл с объемом v и поверхностью Ω , построенной из различных граней с площадями Ω_i и ребрами длины l_k .

$$G = g^v v + \sum \sigma_i \Omega_i + \sum \tau_k l_k, \quad (\text{VIII, 2})$$

где g^v — удельное на единицу объема значение G ; σ_i — удельное (на 1 см^2) значение G для i -х граней; τ_k — такая же величина на единицу длины k -х ребер. Суммирование производится по всем граням и ребрам кристалла. Для функции G в качестве удельной величины вместо g^v удобнее использовать мольную величину μ_∞ , которая представляет собой химический потенциал данного вещества для бесконечно протяженной фазы. Если n — число молей в кристалле с объемом v , то вместо (VIII, 2) всегда можно написать

$$G = \mu_\infty n + \sum_i \sigma_i \Omega_i + \sum_k \tau_k l_k. \quad (\text{VIII, 3})$$

Химический потенциал вещества в дисперсной фазе равен производной $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$, которая зависит от линейного размера частиц или их объема v

$$\mu_r = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu^\infty + \sum_i \sigma_i \frac{\partial \Omega_i}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial n} + \sum_k \tau_k \frac{\partial l_k}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial n}. \quad (\text{VIII, 4})$$

Производные от Ω_i и l_k по числу молей записаны так потому, что площади граней Ω_i и длины ребер l_k зависят явным образом от объема кристалла v , а через эту величину — от массы кристалла. Здесь и в дальнейшем рассматриваются равновесные частицы, которые имеют постоянную форму огранения.

Производные $\frac{\partial \Omega_i}{\partial v}$ и $\frac{\partial l_k}{\partial v}$ определяются из общих геометрических соображений. Использование метода размерностей приводит наиболее просто к искомым результатам в термодинамике дисперсных систем. Смысл этого метода состоит в следующем. Для кристалла или капли с определенной формой огранения из соображений размерности всегда можно написать следующие выражения для объема, площади поверхности и размера кристалла

$$v = f_v r^3; \quad \Omega_i = f_{\Omega_i} r^2; \quad l_k = f_{l_k} r, \quad (\text{VIII, 5})$$

где r — какой-либо линейный параметр частицы, выбор которого определяется только соображениями удобства, а набор констант f_v ; f_{Ω_i} ; f_{l_k} однозначно определяет форму огранения. Для куба все коэффициенты f равны 1, если r — длина ребра, а для шара $f_v = \frac{4}{3}\pi$ и $f_{\Omega} = 4\pi$, если r — радиус шара.

Из (VIII, 5) находим производные, необходимые для расчетов с помощью (VIII, 4)

$$\left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial v}\right) = \frac{2}{3} \cdot \frac{f_{\Omega_i}}{f_v} \cdot \frac{1}{r}; \quad \left(\frac{\partial l_k}{\partial v}\right) = \frac{1}{3} \cdot \frac{f_{l_k}}{f_v} \cdot \frac{1}{r^2}. \quad (\text{VIII, 6})$$

Коэффициенты $\frac{2}{3}$ и $\frac{1}{3}$ часто встречаются в термодинамике дисперсных систем. Они возникли за счет дифференцирования величин, пропорциональных r^3 , r^2 и r , и выражают соответствующие отношения числа измерений поверхностных, линейных и объемных элементов кристалла.

Поскольку $\frac{\partial v}{\partial n} = \bar{v}$ — парциальный мольный объем, то для химического потенциала вещества в дисперсной фазе с объемом частиц v или линейным размером r получаем

$$\begin{aligned} \mu_r &= \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) = \mu_\infty + \sum \sigma_i \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial v} \right) \bar{v} + \sum_k \tau_k \left(\frac{\partial l_k}{\partial v} \right) \bar{v} = \\ &= \mu_\infty + \frac{2}{3} \bar{v} \sum_i \frac{\sigma_i f_{\Omega_i}}{f_v} \cdot \frac{1}{r} + \frac{1}{3} \bar{v} \sum_k \tau_k \frac{f l_k}{f_v} \cdot \frac{1}{r^2}. \end{aligned}$$

Заменяя в этом выражении $f_v r^3$ на объем кристалла v , получим искомое выражение

$$\begin{aligned} \mu_r - \mu_\infty &= \frac{2}{3} \cdot \frac{\bar{v}}{v} \sum \sigma_i f_{\Omega_i} r_i^2 + \frac{1}{3} \cdot \frac{\bar{v}}{v} \sum \tau_k f l_k r = \\ &= \frac{\bar{v}}{v} \left\{ \frac{2}{3} G^{\Omega}(r) + \frac{1}{3} G^l(r) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{VIII, 7})$$

где $G^{\Omega}(r)$ — «избыток» величины G для граней одного кристалла, размер которого определяется параметром длины r ; $G^l(r)$ — такая же величина для ребер кристалла.

По определению мольного объема $\frac{\bar{v}}{v} = \frac{1}{n(r)}$, где $n(r)$ — число молей в рассматриваемом кристалле. Поэтому для однокомпонентных систем полученное выражение переписывают в виде

$$\Delta \mu(r) = \mu_r - \mu_\infty = \frac{2}{3} G_{\text{моль}}^{\Omega}(r) + \frac{1}{3} G_{\text{моль}}^l(r), \quad (\text{VIII, 8})$$

где величины $G_{\text{моль}}(r)$ — соответствующие «избытки» функции G в расчете на 1 моль дисперсной фазы, взятой в виде частиц с размером r . Для капель

$$\Delta \mu_r = \mu_r - \mu_\infty = \frac{2}{3} G_{\text{моль}}^{\Omega}(r). \quad (\text{VIII, 9})$$

Уравнение (VIII, 9), впервые полученное Гиббсом, сыграло большую роль в термодинамике поверхностных явлений. Его физический смысл состоит в том, что в жидкой дисперсной фазе химический потенциал вещества повышается на $\frac{2}{3}$ от поверхностной свободной энергии одного моля капель с радиусом r . Из вывода соотношений (VIII, 6) ясно, что множитель $\frac{2}{3}$ является универсальным и выражает отношение числа измерений поверхности и объема капли.

Если рассмотреть равновесие дисперсной жидкой фазы и ее пара, то повышение химического потенциала мелких капель приводит к повышению равновесной упругости пара. Если пар можно рассматривать как идеальный газ, то из (VIII, 9) получаем

$$\Delta\mu_r = \mu_r - \mu_\infty = RT \ln \frac{p_r}{p}, \quad (\text{VIII, 10})$$

где p_r — упругость пара для капель с размером r ; p_∞ — упругость пара бесконечно протяженной или плоской поверхности жидкости ($r \rightarrow \infty$).

Некоторая неточность соотношений (VIII, 8) и (VIII, 9) связана с тем, что мольный объем вещества \bar{V} не является величиной постоянной, а зависит от дисперсности. Объем частицы невозможно определить с помощью «избытков» и приходится использовать первый из методов, упомянутых в § 1 этой главы. Для частицы с общим объемом v

$$v = v_V + v_S,$$

где v_s — объем поверхностного слоя с эффективной толщиной δ ; v_x — объем внутренней части дисперсной фазы. При увеличении массы частицы на dn некоторая часть вещества dn^v попадает внутрь частицы, а другая dn^δ в поверхностный слой. Поскольку плотности этих частей системы различаются, парциальные величины \bar{V}^δ и \bar{V}^v для поверхностного слоя и внутренних частей системы также будут различными. Приращение общего объема на dv , связанное с увеличением массы частицы на dn , можно записать в виде

$$dv = dv^v + dv^\delta = \bar{V}^v dn^v + \bar{V}^\delta dn^\delta,$$

что одновременно служит определением удельных величин — парциальных объемов \bar{V}^v и \bar{V}^δ .

Парциальный мольный объем вещества в дисперсной фазе \bar{V} по определению равен $\frac{\partial v}{\partial n}$, где v и n — общий объем и число молей в одной частице. Используя предыдущее соотношение, можно написать

$$\bar{V} = \left(\frac{\partial v}{\partial n} \right) = \bar{V}^v \frac{\partial n^v}{\partial n} + \bar{V}^\delta \frac{\partial n^\delta}{\partial n}. \quad (\text{VIII, 11})$$

Числа молей в объеме и на поверхности частицы связаны соотношением

$$n = n_v + n_\delta; \quad n_v = \frac{v^v}{\bar{V}^v} \quad \text{и} \quad n_\delta = \frac{v^\delta}{\bar{V}^\delta}.$$

Отсюда следует

$$\frac{\partial n^v}{\partial n} = \frac{1}{\frac{\partial (n_v + n_\delta)}{\partial n_v}} = \frac{1}{1 + \frac{\bar{V}^\delta}{\bar{V}^v}}; \quad \frac{\partial v^\delta}{\partial n} = \frac{1}{1 + \frac{\bar{V}^\delta}{\bar{V}^v} \cdot \frac{\partial v^v}{\partial v^\delta}}.$$

Производную $\frac{\partial v^v}{\partial v^\delta}$ можно найти из соображений размерности

$$v = fr^3; \quad v_v = f(r - \delta)^3; \quad v_\delta = f(r^3 - (r - \delta)^3),$$

где f — некоторый множитель пропорциональности; r — параметр длины частиц дисперсной фазы, аналогичный радиусу шара. Отсюда находим

$$\frac{\partial v^v}{\partial v^\delta} = \frac{-(r-\delta)^2}{\delta(2r-\delta)},$$

что дает для производных $\left(\frac{\partial n^v}{\partial n}\right)$ и $\left(\frac{\partial n^\delta}{\partial n}\right)$

$$\frac{\partial n^v}{\partial n} = \frac{1}{1 + \frac{\bar{V}^v}{\bar{V}^\delta} \cdot \frac{1}{\delta(2r-\delta)}} \quad \text{и} \quad \frac{\partial n^\delta}{\partial n} = \frac{1}{1 + \frac{\bar{V}^\delta}{\bar{V}^v} \cdot \frac{(r-\delta)^2}{\delta(2r-\delta)}}. \quad (\text{VIII, 12})$$

В соответствии с физическим смыслом задачи при $r \rightarrow \infty$ $\left(\frac{\partial n^v}{\partial n}\right) \rightarrow 1$, а для другого предельного случая $r \rightarrow \delta$ $\left(\frac{\partial n^\delta}{\partial n}\right) \rightarrow 0$, $\left(\frac{\partial n^v}{\partial n}\right) \rightarrow 0$.

Подставляя (VIII,12) в (VIII,11), находим парциальный объем вещества в дисперсной фазе в зависимости от линейных размеров r и величин, относящихся к объему и поверхностному слою

$$\bar{V} = \bar{V}^v \frac{1}{1 + \frac{\bar{V}^\delta}{\bar{V}^v} \cdot \frac{1}{\delta(2r-\delta)}} + \bar{V}^v \bar{V}^\delta \frac{r^2}{\bar{V}^v \delta(2r-\delta) + \bar{V}^\delta (r-\delta)^2}. \quad (\text{VIII, 13})$$

При этом выполняются естественные предельные условия

$$\bar{V} \rightarrow \bar{V}^v \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty,$$

$$\bar{V} \rightarrow \bar{V}^\delta \quad \text{при} \quad r \rightarrow \delta \quad (r > \delta).$$

Зависимость парциального мольного объема от дисперсности частиц не позволяет исключить из рассмотрения в термодинамике строение поверхностного слоя даже при определении парциальных величин для термодинамических функций, определяемых с помощью метода избытков. Дело в том, что любая из таких величин определяется аналогично (VIII,7), т. е. содержит величину \bar{V} , зависящую от дисперсности. Так, если A — общее значение, a_v, a_Ω, a_l — соответствующие удельные значения A , то

$$A = a_v n + a_\Omega \Omega (+ a_l l),$$

откуда

$$A = \left(\frac{\partial A}{\partial n}\right) = a_v + a_\Omega \frac{\partial \Omega}{\partial v} \bar{V} \left(+ a_l \frac{\partial l}{\partial v} \bar{V}\right).$$

Использование метода избытков дает только то преимущество, что мы имеем возможность, не рассматривая для каждого отдельного случая изменение величины A в поверхностном слое и все трудности, связанные с учетом строения этого слоя, свести к вычислению парциального объема \bar{V} , который неизбежно входит в окончательный результат расчета, если изучаются свойства дисперсных фаз. Этим и объясняется особая роль \bar{V} среди прочих парциальных величин.

Уравнение (VIII,9) Гиббс считал точным и не учитывал изменение \bar{V} со степенью дисперсности.

§ 3. РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ И РАВНОВЕСНЫЕ ФОРМЫ ОГРАНИЧЕНИЯ

Для теории образования новой фазы большое значение имеет вычисление изменения свободной энергии при возникновении новой фазы в неограниченной среде первой фазы.

В гл. VI рассматривалось равновесие бесконечно протяженных фаз, когда можно не учитывать поверхностные явления. Этому случаю отвечают сплошные линии (рис. 45), где температура T' соответствует тройной точке для бесконечно протяженных фаз. На рис. 45 кривая BA относится к давлению пара переохлажденной жидкости и является продолжением кривой AB в области температур, лежащих ниже нормальной температуры плавления T_1 , а семейство кривых $BB, B'B', B''B''$ определяет давление пара дисперсной твердой фазы, взятой в виде кристаллов различного размера. Из уравнений (VIII, 9) или (VIII, 10) видно, что по мере уменьшения размера частиц r вся кривая $p(T)$ для твердой фазы смещается вверх, так как при каждой температуре

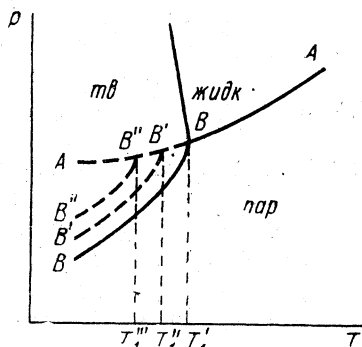


Рис. 45. Метастабильные равновесия кристаллов различного размера

$$\Delta\mu_r = R T \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2}{3} G_{\text{моль}}^2 > 0,$$

поскольку $G_{\text{моль}}^2$ — это энергия, затраченная на образование поверхности одного моля кристаллов. Она растет с дисперсностью. Поэтому рассматриваемое равновесие, отвечающее на рис. 45 температурам T'', T''', \dots , представляет собой метастабильное равновесие кристаллов размером r с переохлажденной жидкостью.

Найдем теперь свободную энергию F или G для системы, состоящей из новой фазы с линейным размером r и объемом v , находящейся в равновесии с переохлажденной жидкостью или паром.

При равновесии

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{крист}}(r), \quad (\text{VIII, 13})$$

где $\mu_{\text{ж}}$ — молярное значение G для жидкости (рассматривается бесконечная жидкая фаза); $\mu_{\text{крист}}(r)$ — химический потенциал вещества в твердой фазе, взятой в виде кристаллов данного размера.

Рассмотрим два состояния системы, в котором I относится к жидкости, не содержащей кристалла; II — когда в объеме той же жидкости образовался кристалл с массой $n(r)$. Переход из состояния I в II затрагивает только $n(r)$ молей вещества, заключенных в объеме v . Изменение свободной энтальпии при этом равно

$$\Delta G = G_{II} - G_I = G_{\text{крист}}^v - G_{\text{ж}}^v = \mu_{\infty, \text{крист}}(r) n(r) + G^2(r) + G^l(r) - \mu_{\text{ж}} n(r).$$

Здесь три первых слагаемых в правой части относятся к объему, граням и ребрам кристалла, а последнее определяет величину G для $n(r)$ молей жидкости.

Согласно (VIII,13) в этом уравнении вместо $\mu_{\text{ж}}$ можно поставить μ_r . Тогда работу образования новой фазы можно переписать в виде

$$\Delta G = - \{ \mu_r (\text{крист}) - \mu_{\infty} (\text{крист}) \} n(r) + G^2(r) + G^l(r).$$

Учитывая, что по уравнению (VIII, 7)

$$\mu_r (\text{крист}) - \mu_{\infty} (\text{крист}) = \frac{1}{n(r)} \left\{ \frac{2}{3} G^2(r) + \frac{1}{3} G^l(r) \right\},$$

получаем окончательно для работы образования

$$\Delta G = \frac{1}{3} G^2(r) + \frac{2}{3} G^l(r), \quad (\text{VIII, 14})$$

где все величины G относятся к свойствам одной частицы с размером r , хотя точно такое же выражение можно написать и для мольных величин.

Для равновесия капля жидкости и пара вместо (VIII,14) можно написать уравнение Гиббса

$$\Delta G = \frac{1}{3} G^2(r). \quad (\text{VIII, 15})$$

Физический смысл уравнения (VIII,14) состоит в том, что в переохлажденной жидкости, которая термодинамически неустойчива по отношению к бесконечной твердой фазе, образование равновесного кристалла размером r требует затраты свободной энергии, равной $\frac{1}{3}$ свободной энергии поверхности, тогда как остальные $\frac{2}{3}$ этой величины компенсируются выигрышем G при переходе от объема жидкости к объему твердой фазы.

Эти соотношения графически показаны на рис. 46, где r — параметр длины кристалла, аналогичный радиусу шара; δ — толщина поверхностного слоя. В области $r \sim \delta$ и $r < \delta$ использованный метод неприменим, так как подобные частицы фактически не являются новой фазой и относятся скорее к флюктуа-

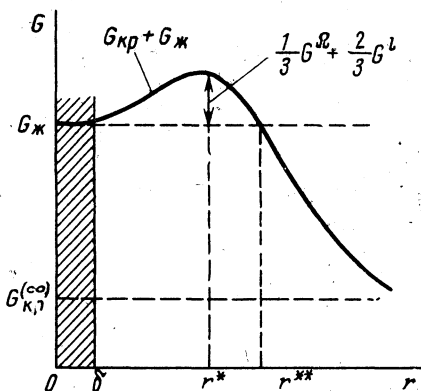


Рис. 46. Работа образования частицы новой фазы

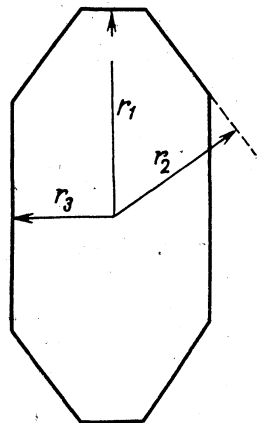


Рис. 47. Равновесная форма ограничения кристалла

циям плотности и упорядоченности в пределах одной — жидкой фазы. На рис. 46 величина $\left(\frac{1}{3} G^2 + \frac{2}{3} G^l\right)$ изображена не в масштабе, так как фактически она неизмеримо мала, ибо $(\mu_{ж} - \mu_{крист})$ относится к мольным величинам, а G^2 — к малой частице, для которой число молей $n(r)$ много меньше единицы. При $r^{**} \cong \frac{3}{\sqrt{2}} r^*$ затрата энергии на образование поверхности кристалла или капли полностью компенсируется выигрышем свободной энергии за счет выигрыша энергии в объеме более стабильной фазы, а переохлажденная жидкость становится неустойчивой по отношению к кристаллической фазе, которая при $r > r^{**}$ образуется с уменьшением свободной энергии системы.

Равновесную форму кристалла или капли можно найти из условия минимума G при заданном объеме частицы v , где варьированию подлежат параметры, определяющие ее форму. Тот же смысл имеет и варьирование ΔG — работа образования частицы с равновесной формой ограничения минимальна.

До сих пор форма ограничения частицы не рассматривалась в явном виде и при использовании метода размерностей использовались соотношения (VIII, 5), в которые входит только один

линейный параметр r . Это удачно в тех случаях, когда выводят общие соотношения для G^s . Для нахождения облика кристалла обычно используют метод, предложенный Гиббсом, когда форма ограничения задается с помощью совокупности величин r_i — расстояний по нормальям от центра тяжести до i -й грани. Схематически это показано на рис. 47. Определить форму ограничения — это значит найти соотношения между величинами r_i в зависимости от свойств различных граней, т. е. их удельных свободных энергий и реберной энергии (для кристаллов). При указанном выборе параметров r_i объем кристалла v всегда можно представить как сумму объемов пирамид, построенных на его гранях. Используя опять соотношения размерности, аналогичные (VIII, 5), для величин r_i , получаем для числа молей $n(r)$ площади i -й грани Ω_i и длины k -го ребра $l_{i,k}$

$$n(r) = \frac{v(r)}{V} = \sum_{i=1}^N k_v^i r_i^3; \quad \Omega_i = k_\Omega^i r_i^2; \quad l_{ik} = k_{ik} r_i$$

$$(i = 1 \dots N), \quad (\text{VIII, 16})$$

где N — общее число граней; k_v^i и k_Ω^i — соответствующие коэффициенты пропорциональности при вычислении объемов и площадей. Поскольку объем пирамиды ($k_v^i r_i^3$) равен произведению $1/3$ высоты r_i на площадь основания $\Omega_i = k_\Omega^i r_i^2$, то коэффициенты k_Ω^i и k_v^i связаны соотношением

$$k_\Omega^i = \frac{1}{3} k_v^i. \quad (\text{VIII, 17})$$

Теперь запишем величину $\Delta G_{\text{обп}}$, выразив ее через параметры r_i в виде

$$\Delta G_{\text{обп}} = -\Delta\mu_r n(r_i) + G^s(r_i) + G^l(r_i) =$$

$$= \sum_{i=1}^N \left\{ \Delta\mu_r \frac{k_v^i r_i^3}{V} + \sigma_i k_\Omega^i r_i^2 + \frac{1}{2} \sum_1^{m_i} \tau_{ki} r_i \right\}$$

(варьированию подлежат величины r_i), где m_i — число ребер i -й грани; множитель $\frac{1}{2}$ появляется в связи с тем, что каждое ребро относится к двум граням кристалла. Обозначив энергию ребер, относящихся к i -й грани, через ε_i

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} \sum_1^{m_i} \tau_{ki} k_{ki} r_i$$

и проводя варьирование по r_i как независимым переменным, получаем

$$\Delta\mu_r = \frac{3k_v^i r_i^2}{V} + 2\sigma_i k_\Omega^i r_i + \frac{\varepsilon_i}{r_i} = 0.$$

Отсюда, учитывая соотношение (VIII, 17), находим искомое выражение для $\Delta\mu_r$

$$\Delta\mu_r = \frac{2\sigma_i V}{r_i} + \frac{\varepsilon_i V}{3k_v^i r_i^3} = \frac{2V}{r_i} \left(\sigma_i + \frac{\varepsilon_i}{2\Omega_i} \right). \quad (\text{VIII, 18})$$

Повышение химического потенциала вещества в дисперсной фазе определяется свойствами частицы как целого. Поэтому в (VIII,18) слева стоит величина, постоянная для равновесной частицы заданного объема, а справа — величины относятся к каждой из N граней. Это позволяет найти равновесный облик кристалла из условия

$$\frac{2\sigma_i}{r_i} + \frac{\varepsilon_i}{\Omega_i r_i} = \text{const} \quad (i = 1 \dots N), \quad (\text{VIII, 19})$$

которое обычно используется в виде приближенного уравнения Кюри — Вульфа

$$\frac{2\sigma_i}{r_i} \cong \text{const} \quad (i = 1 \dots N). \quad (\text{VIII, 20})$$

Поправка на реберную энергию в (VIII,19) играет большую роль, чем принято думать. Величина $\Delta\mu_r$ превышает RT только в области высоко дисперсных фаз, чаще всего при линейных размерах частиц 10^{-5} — 10^{-6} см и меньше, когда относительное количество вещества на ребрах и гранях кристалла становится сравнимым. Кроме того (и это даже более важно, чем некоторая численная поправка), только при одновременном рассмотрении энергии ребер и граней кристалла можно рассматривать термодинамически вопрос о множестве форм ограничения кристаллов одинакового химического состава. Уравнение (VIII,20) относится к единственной, наиболее устойчивой форме ограничения, тогда как (VIII,19) можно применять к разнообразным формам ограничения, если переход от одной из них к другой связан с появлением новых ребер. Сказанное отражено на рис. 48, откуда видно, как при переходе от формы ограничения I к II возникает термодинамический барьер, связанный с появлением новых ребер в кристалле. Поэтому, если даже форма ограничения II отвечает меньшему значению свободной энергии поверхности кристалла заданной массы, она не может самопроизвольно (в термодинамическом смысле, т. е. только с уменьшением G при $p, T = \text{const}$) образоваться из формы I , так как это связано с предва-

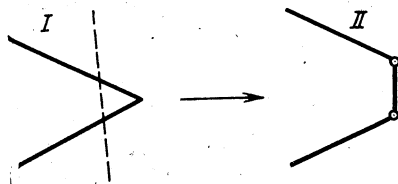


Рис. 48. «Реберная» энергия и образование новых форм ограничения кристалла

рительным образованием новых ребер в кристалле. Это позволяет рассматривать метастабильные формы ограничения I, переход которых в стабильные формы II ограничен барьером реберной энергии. Более того, наличие «реберного» барьера может привести к изменению формы ограничения при переходе от малых к большим кристаллам.

§ 4. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РОСТ НОВОЙ ФАЗЫ

Возникновение и рост новой фазы относятся к тем явлениям, которые, строго говоря, невозможно описать методами классической термодинамики — они представляют собой термодинамический парадокс. Характерная особенность этих процессов видна на рис. 49: термодинамически допустимый переход от переохлажденной жидкости к бесконечно протяженному кристаллу $\mu_{ж} > \mu_{v(\text{крист})}$

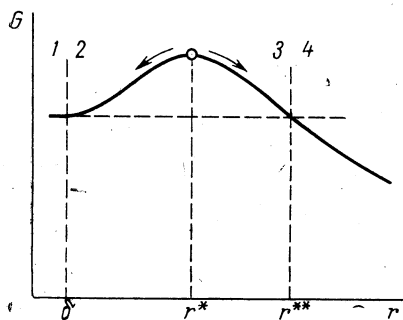


Рис. 49. Изменение свободной энергии при образовании частицы новой фазы

сопровождается повышением свободной энергии системы в целом, когда новая фаза имеет линейные размеры меньше r^{**} , причем для частиц с линейным размером меньше r^* рост кристалла сопровождается непрерывным повышением свободной энергии, а химический потенциал новой

фазы выше, чем в жидкости

$$\mu_{ж} < \mu_{\text{крист}} \quad (2\delta < r < r^*).$$

Возникновение в системе кристаллов с размером меньше r^* необъяснимо термодинамически и происходит как флуктуационное явление. Только после образования достаточно крупного кристалла с размером $r > r^*$ они могут расти в переохлажденной жидкости, так как в области 3 на рис. 49 химический потенциал вещества в новой фазе уже становится меньшим, чем для переохлажденной жидкости

$$\mu_{ж} > \mu_{\text{крист}} \quad (r^* < r < r^{**}) > \mu_{\text{крист}} \quad (r \rightarrow \infty).$$

Поскольку величины r^* достаточно малы (обычно r^* лежит в области от 10 до 100Å), к этим явлениям применяется теория флуктуаций, которая дополняет термодинамику в том отношении, что позволяет вычислить вероятности тех процессов, которые нельзя рассматривать как самопроизвольные процессы с точки зрения термодинамики. Термодинамическая теория ис-

пользуется для нахождения величины барьера $\Delta G_{\text{обр}}$, с преодолением которого связано возникновение зародыша новой фазы, способного к самопроизвольному росту (т. е. кристалла с размером $r \gg r^*$). В этом случае по Фольмеру скорость возникновения кристаллических зародышей ω в единице объема нестабильной фазы принимается равной

$$\omega = C \exp \left\{ - \frac{\Delta G_{\text{обр}}(r^*)}{RT} \right\}, \quad (\text{VIII, 21})$$

где величина $\Delta G_{\text{обр}}(r^*)$ вычисляется с помощью уравнения Гиббса (VIII, 15) или соотношения (VIII, 14), а постоянная C может быть найдена только в молекулярной теории. Эту постоянную образования каплей жидкости из переохлажденного пара, используя кинетическую теорию газов, впервые вычислили Беккер и Деринг.

Так как критические размеры (r^*) зародышей новой фазы обычно неизвестны, то при практическом использовании соотношения (VIII, 21) вместо r^* рассматриваются связанные с размером зародыша, но более просто измеряемые величины,— понижение температуры ΔT (для переохлажденной жидкости) или повышение давления $\frac{p_r}{p_\infty}$ при образовании новой фазы из газа. Чтобы исключить r^* , можно воспользоваться уравнениями (VIII, 15) и (VIII, 20)

$$\Delta G_{\text{обр}}(r) = \frac{1}{3} G_\Omega(r) = \frac{1}{3} \Omega(r^*) \sigma,$$

$$\Delta \mu_{r^*} = \frac{2\sigma v}{r^*} \quad \text{или} \quad r^* = \frac{2\sigma v}{\Delta \mu_r}.$$

Здесь для простоты учитывается только энергия граней и рассматриваются кристаллы с одинаковыми гранями или капли жидкости. В зависимости от того, как определено пересыщение — через повышение упругости пара или понижение температуры замерзания, величину r^* можно выразить через $\frac{p_r}{p_\infty}$ или $\Delta T_{\text{пл}}$. В первом случае повышение химического потенциала вещества в газовой фазе (оно определяет одновременно повышение химического потенциала зародыша новой фазы)

$$\Delta \mu_{r^*} = RT \ln \frac{p_r}{p_\infty},$$

откуда

$$r^* = \frac{2\sigma v}{RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}},$$

где все величины в правой части равенства можно определить на опыте. На границе жидкости и пара величины σ изменяются от 10 для легко летучих жидкостей до 1000 эрг/см² (и больше) для металлов. При обычном пересыщении, отвечающем $\frac{p_r}{p_\infty} = 1,5$, это дает для величины r^* от 1000 до 10 Å.

Работа образования капли жидкости с радиусом r равна

$$\Delta G_{\text{обр}} = \frac{1}{3} \Omega \sigma = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2\sigma V}{RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}} \right)^2 \sigma = \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3 \left(RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} \right)^2},$$

что дает для скорости образования капель вместо (VIII, 21) следующее выражение:

$$w = C \exp \left\{ - \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3RT \left(RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} \right)^2} \right\}. \quad (\text{VIII, 22})$$

Если рассматривается образование кристаллов из переохлажденной жидкости, то более удобно в качестве меры пересыщения использовать понижение температуры плавления. Как уже было показано в гл. V, $\Delta\mu_r$ можно выразить через $\Delta T_{\text{пл}}$ следующим образом:

$$\Delta\mu_r = \Delta \left(\frac{\partial\mu}{\partial T} \right) \Delta T = \Delta S_{\text{пл}} = \frac{L_{\text{пл}}}{T_0} (T_0 - T_r) = \frac{L_{\text{пл}} \Delta T_{\text{пл}}}{T_0},$$

где T_0 — температура, отвечающая равновесию бесконечных фаз; T_r — такая же величина для кристаллов с размером r .

Используя опять соотношение

$$\Delta G_{\text{обр}} = \frac{1}{3} \Omega \sigma = \frac{4}{3} \pi \sigma (r^*)^2 = \frac{4}{3} \pi \sigma \left[\frac{2\sigma V T_0}{L_{\text{пл}} \Delta T_{\text{пл}}} \right]^2,$$

получаем вместо (VIII, 21)

$$w = C \exp \left\{ - \frac{16\pi\sigma^3 V^2 T_0^2}{3RT L_{\text{пл}}^2 (\Delta T_{\text{пл}})^2} \right\}. \quad (\text{VIII, 23})$$

Уравнения Фольмера (VIII, 22) и (VIII, 23) дают качественно правильную картину в том отношении, что с ростом пересыщения $\left(\frac{p_r}{p_\infty} \right.$ или $\Delta T_{\text{пл}} \left. \right)$ возрастает скорость возникновения новой фазы, поскольку при этом уменьшается поверхность равновесного зародыша. Это вытекает из уравнения (VIII, 17) или более простого выражения для капель жидкости равновесного зародыша

$$\Delta\mu_r = \frac{2\sigma V}{r},$$

согласно которому при увеличении пересыщения $\Delta\mu_r$ уменьшается линейный размер равновесного зародыша r . Мерой пересыщения при образовании новой фазы в общем случае является изменение химического потенциала вещества для зародыша и бесконечно протяженной фазы $\Delta\mu_r$, но в экспериментальных работах вместо величины

$$\Delta\mu_r = RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} \quad \text{или} \quad \frac{L_{\text{пл}} \Delta T_{\text{пл}}}{T_0}$$

обычно используют $\frac{p_r}{p_\infty}$, $\Delta T_{\text{пл}}$ и даже $\Delta p = p_r - p_\infty$ и $\frac{\Delta p}{p}$.

Количественные выводы из теории Фольмера менее удовлетворительны. Новая фаза всегда образуется значительно легче, чем это вытекает из теории, использующей постоянную S , вычисленную с помощью кинетической теории газов (для капель жидкости, образующихся из пара). По этим расчетам скорость возникновения зародышей в газовой фазе становится измеряемой на опыте величиной только при относительном пересыщении $\frac{p_r}{p_\infty(0)} > 10$, тогда как на опыте образование новой фазы

легко наблюдают раньше — при $\frac{p_r}{p_\infty(0)} \sim 1,5$ и даже $\frac{p_r}{p_\infty(0)} = 1,1$,

т. е. когда давление на 5—10% больше равновесного. Используя только теорию флуктуаций в газах, не удается объяснить наблюдаемые на опыте скорости образования новой фазы. И существующее противоречие сейчас объясняют тем, что новая фаза образуется не на флуктуациях плотности в пределах гомогенной неустойчивой фазы, а главным образом на уже существующих поверхностях раздела (пылинках примеси и т. п.) или при участии заряженных частиц.

Теория возникновения новой фазы имеет прямое отношение к рассмотрению проблемы роста кристаллов, к которым также применялись изложенные выше представления. Еще Гиббс отметил, что процесс роста идеального кристалла происходит таким же образом, как и возникновение новой фазы: возникновение нового слоя частиц в кристалле связано с постройкой двумерного зародыша нового слоя, для образования которого необходимо затратить дополнительную энергию, связанную с повышенной энергией частиц вдоль линии 2 на рис. 50.

В этом случае рост кристалла, как и возникновение новой фазы, должен наблюдаться только при значительных пересыщениях, что обычно не подтверждается на опыте. Поэтому многочисленные работы, объясняющие рост кристаллов с помощью представлений о двумерных зародышах, представляют сейчас главным образом исторический интерес. Непрерывный рост кристалла при сколь угодно малом пересыщении можно объяснить с помощью представления о винтовых дислокациях, когда

кристалл может увеличивать свою массу без зарастания грани: грань зарастает по спирали с «шагом» молекулярного размера. Кристаллы с дислокациями не являются идеальными, но их средние свойства могут в значительной части кристалла (кроме оси дислокации) мало отличаться от идеальной периодичности.

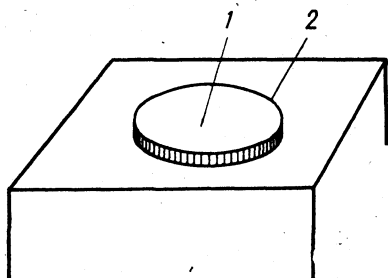


Рис. 50. Двумерные зародыши новой фазы при росте кристалла

Поэтому такие кристаллы называют *почти периодическими*. Дислокации — это типичные неравновесные свойства кристалла и для их описания термодинамика непригодна. Единственный существенный результат термодинамики состоит в том, что идеальные кристаллы не только возникают с малой вероятностью, но и не имеют возможности роста при малых пересыщениях. Возможно этим и объясняется широкая рас-

пространенность кристаллов с дислокациями — только неидеально построенные зародыши новой фазы растут с достаточно большими скоростями.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что теория дислокаций, устранившая многие трудности в проблеме роста кристаллов, вообще не имеет отношения к вопросам зарождения новой фазы в гомогенной среде — пока не возник зародыш новой фазы нет места и дислокации. Поэтому относительно высокая скорость возникновения зародышей новой фазы — это одна из нерешенных проблем современной термодинамики. Для конденсированных фаз наиболее вероятное решение проблемы связано с учетом кооперативного характера процесса зарождения новой фазы.

ГЛАВА IX

КРИСТАЛЛЫ

§ 1. СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Строение любых систем определяется силами межмолекулярного взаимодействия и тепловым движением частиц. Для кристаллов при всех температурах потенциальная энергия в расчете на одну частицу заметно превышает kT , благодаря чему частицы располагаются в пространстве упорядоченным образом, образуя кристаллическую решетку. Тепловое движение частиц сводится к их колебаниям в узлах решетки, вращению (если группы атомов, расположенные в узлах, обладают достаточной симметрией, как для NH_4Cl или кристаллов бромистой камфоры), частичному разупорядочению решетки — образованию структурных дефектов.

Идеальными называют кристаллы, в которых заняты все узлы решетки, а все междоузлия свободны, и единственным видом теплового движения являются колебания или вращения частиц в узлах решетки. Поскольку узел решетки — это среднее по времени значение координат центров тяжести частицы, колебания частиц в идеальном кристалле совместимы с периодичностью пространственного расположения узлов решетки, хотя мгновенное расположение самих частиц в кристалле при $T > 0$ не является идеально периодическим.

Если не рассматривать те немногие случаи, когда происходит вращение частиц, то энергию идеального кристалла можно представить как сумму потенциальной энергии взаимодействия частиц, расположенных в узлах решетки, и энергии их колебаний

$$U = U_0 + U_{\text{кол}}(T),$$

причем $U_0 \gg U_{\text{кол}}(T)$.

Естественно, что при вычислении энергии решетки основную роль играет величина U_0 , однако теплоемкость, энтропия и связанные с ними термодинамические параметры кристалла

определяются главным образом колебательным движением частиц в решетке, так как только $U_{\text{кол}}(T)$ зависит от температуры. Поэтому в статистической физике изучают главным образом тепловые колебания и разупорядочение решеток.

Сумма по состояниям идеального кристалла — это колебательная сумма по состояниям. Если кристалл в узлах решетки содержит N атомов, то система обладает $3N$ независимыми колебательными степенями свободы, и сумму по состояниям кристалла в целом можно представить в виде произведения

$$Z_{\text{ид. крист}} = Z_{\text{кол}} = \prod_1^{3N} q_{\text{кол}, i} = \prod_1^{3N} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}. \quad (\text{IX}, 1)$$

Используя (IX,1), получаем для энергии кристалла U , свободной энергии F , теплоемкости c_v и энтропии идеального кристалла S следующие выражения:

$$U = U_0 + kT^2 \frac{\partial \ln Z_{\text{кол}}}{\partial T} = U_0 + \frac{1}{2} \sum_1^{3N} h\nu_i + \sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1}, \quad (\text{IX}, 2)$$

так как для одной степени свободы

$$\begin{aligned} kT^2 \frac{\partial \ln q_{\text{кол}}}{\partial T} &= - \frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} \ln \left\{ \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right\} = \\ &= \frac{1}{2} h\nu + h\nu \left\{ - \frac{\partial}{\partial \frac{h\nu}{kT}} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{-1} \right\} = \\ &= \frac{1}{2} h\nu + h\nu \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F = U_0 - kT \ln Z_{\text{кол}} &= U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i + \\ &+ kT \sum_{i=1}^{3N} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right); \end{aligned} \quad (\text{IX}, 3)$$

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = k \sum_1^{3N} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) + \frac{1}{T} \sum_1^{3N} \frac{\frac{h\nu_i}{kT}}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1}; \quad (\text{IX, 4})$$

$$\begin{aligned} c_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \sum_1^{3N} \frac{h\nu_i \frac{h\nu_i}{kT^2} e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(\frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \right)^2} = \\ &= k \sum_1^{3N} \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)^2}. \end{aligned} \quad (\text{IX, 5})$$

Чтобы воспользоваться этими выражениями, необходимо знать спектр частот колебаний кристалла. Это — не термодинамическая задача. Предложено 3 типа ее решения, которые дают одинаковые результаты для атомных кристаллов при высоких температурах, но при низких температурах и для кристаллов соединений проявляются заметные различия.

Наиболее простой является модель Эйнштейна, согласно которой все $3N$ частот колебаний кристалла принимаются одинаковыми. В этом случае сумма по состояниям приобретает вид произведения $3N$ одинаковых сомножителей, и, например, для теплоемкости из (IX,5) получается простое выражение

$$c_v = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}. \quad (\text{IX, 6})$$

При достаточно высоких температурах $h\nu \ll kT$ и можно воспользоваться приближенным соотношением $e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$. Отсюда видно, что при высоких температурах предельное значение теплоемкости c_v

$$c_v \approx 3Nk, \quad \frac{h\nu}{kT} \ll 1,$$

что находится в хорошем согласии с эмпирическим законом Дюлонга и Пти для атомных кристаллов. При низких температурах $e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1$ и соотношение (IX,6) приобретает вид

$$c_v = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad \frac{h\nu}{kT} \gg 1.$$

При $T \rightarrow 0$ теплоемкость быстро стремится к нулю. Переход от одной области к другой осуществляется при $\frac{h\nu}{kT} \approx 1$, что отвечает температуре $\frac{h\nu}{k} = \Theta_3$.

На опыте всегда наблюдается уменьшение теплоемкости с температурой, и теория Эйнштейна первой объяснила этот факт. Однако падение теплоемкости оказывалось не таким резким, как это следует из формулы Эйнштейна (IX,6). Дебай показал, что это связано с неучетом низкочастотных колебаний кристалла, и предложил лучшее приближение в теорию теплоемкостей.

$3N$ колебаний в кристалле — это связанные колебания. Точное решение задачи о колебании решетки оказывается очень сложным, поэтому найти колебательный спектр кристалла довольно трудно. Однако знать полное решение не всегда необходимо. Дело в том, что наиболее трудные для расчета высокочастотные колебания в кристалле «возбуждаются» только при высоких температурах, когда все теории теплоемкостей дают близкие результаты, а при низких температурах эти степени свободы «заморожены», и каков бы ни был вид спектра в высокочастотной области, это не сказывается на величине теплоемкости при низких температурах. Тем самым исключается наиболее трудная часть задачи о колебаниях кристаллической решетки, так как низкочастотная часть спектра находится более просто и является одинаковой для самых различных кристаллов. Это связано с тем, что для низкочастотных колебаний длина волны велика по сравнению с параметром решетки, и благодаря этому кристалл при таких колебаниях ведет себя как непрерывная среда. Отличие, связанное с атомной структурой вещества, проявляется только в том, что общее число колебательных степеней равно $3N$, а не является бесконечным.

Поскольку число состояний с заданным импульсом p в классической механике пропорционально $p^2 dp$, в низкочастотной области спектр частот по Дебаю описывается соотношением

$$f(\nu) d\nu = C\nu^2 d\nu,$$

где $f(\nu)$ — функция распределения по частотам; C — некоторая постоянная. Ее находят из условия, что полное число колебательных степеней свободы равно $3N$

$$\int_0^{\nu_{\max}} f(\nu) d\nu = C \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2 d\nu = 3N$$

или

$$C = \frac{9N}{\nu_{\max}^3}$$

и

$$f(\nu) d(\nu) = \frac{9N}{\nu_{\max}} \nu^2 d\nu,$$

где ν_{\max} — наибольшая из $3N$ частот колебаний.

На рис. 51 сплошной чертой показан наблюдаемый на опыте и постулированный Дебаем (пунктирная кривая) колебательный спектр частот кристалла. Для теории теплоемкостей в областях низких температур важно совпадение спектров при малых частотах, а отличия при высоких ν сказываются лишь на численном значении ν_{\max} , которая в теории Дебая играет роль некоторого параметра.

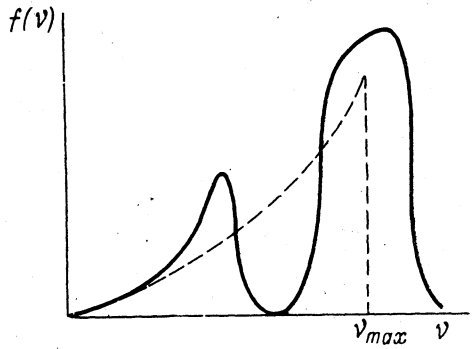


Рис. 51. Спектр частот реального кристалла и распределение частот по Дебаю (пунктир)

В приближении теории Дебая

$$\begin{aligned}
 U(T) &= U_0 + \frac{h}{2} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \nu^3 d\nu + \frac{9Nh}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \\
 &= \text{const} + 9Nh\nu_{\max} x^{-4} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (\text{IX, 7})
 \end{aligned}$$

где $x \equiv \frac{h\nu}{kT}$.

В области низких температур $x_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT} \rightarrow \infty$, а $\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ — не-

которая постоянная. Теплоемкость кристалла при низких температурах равна

$$T \rightarrow 0 \quad c_v = 9Nk \left(\frac{kT}{h\nu_{\max}} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} x^4 \frac{e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \text{const } T^3. \quad (\text{IX, 8})$$

Формула (IX,8) выражает знаменитый закон кубов Дебая. Он применяется при $T < \Theta_D \equiv \frac{h\nu_{\max}}{k}$.

Как и в теории Эйнштейна, для высоких температур предельным значением теплоемкости оказывается $3Nk$.

При сопоставлении теории с опытом следует иметь в виду, что теории всегда дают c_v , а опыт — величину c_p , из которой c_v находится с помощью термодинамического соотношения

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 v T}{\beta},$$

где

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p > 0 \quad \text{и} \quad \beta = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T > 0.$$

Для простых типов кристаллов теория теплоемкостей Дебая хорошо согласуется с опытом при низких температурах, но в области температур

$$T \sim \Theta_D$$

теплоемкости часто лучше описываются уравнением Эйнштейна. Это связано с тем, что реальный спектр частот в низкочастотной области близок к спектру, постулированному Дебаем, а в высокочастотной области лучше передается приближением Эйнштейна.

При низких температурах «возбуждены» (т. е. изменяются с температурой значения колебательных квантовых чисел) только колебания с малой энергией низкими частотами. Все колебания с высокими ν «заморожены», и им отвечает постоянная энергия, не влияющая на теплоемкость. Здесь приближение Дебая является достаточно точным.

При

$$T \sim \frac{h\nu_{\max}}{k}$$

возбуждены все колебательные степени свободы кристалла, и здесь сказывается неточность использованного Дебаем закона распределения в области высокочастотной части спектра.

Наблюдаемый на опыте спектр частот имеет вид, показанный схематически на рис. 51. Выбросы на кривой $f(\nu)$ означают, что относительно большое число колебательных степеней свободы (с высокими ν) имеют близкие частоты, т. е. частицы колеблются в узлах решетки как бы независимо, что и оправдывает применение модели Эйнштейна при «средних» температурах.

Борн и Карман рассмотрели колебания цепочек, плоских и трехмерных сеток частиц. Развитая ими динамическая теория решетки позволила понять наблюдаемый на опыте вид функции $f(\nu)$, которая всегда имеет вид квадратичной функции при $\nu \rightarrow 0$, но при высоких ν она лучше отвечает модели Эйнштейна. В свою очередь это позволило объединить результаты теории теплоемкостей Эйнштейна и Дебая, несмотря на большие различия в использованных предположениях, поскольку в теории Эйнштейна решетка рассматривается как набор изолированных частиц, а в теории Дебая анализируются колебания упругого континуума.

§ 2. ДЕФЕКТЫ РЕШЕТКИ И ТЕПЛОЕ РАВНОВЕСИЕ В КРИСТАЛЛАХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Дефектами решетки в физике кристаллов называют любые отклонения от идеальной периодичности при упорядоченном расположении частиц в узлах пространственной решетки. Принятая терминология имеет историческое происхождение и связана с тем, что идеальное строение решетки рассматривалось вначале как некоторое нормальное состояние, а дефектность — как отклонение от равновесия. Действительное положение дел несколько иное.

Структурные дефекты — это энергетически возбужденные состояния кристаллической решетки, связанные с изменением способа заполнения узлов решетки. Этим структурные дефекты отличаются от электронных и фононных (колебательных) возбужденных состояний решетки. При термическом равновесии кристалла реализуется часть энергетически возбужденных состояний, поэтому частично разупорядоченная (дефектная) решетка — это равновесная решетка, а степень равновесной разупорядоченности зависит от температуры и свойств изучаемого кристалла.

Особенностью кристаллического состояния вещества является высокая энергия взаимодействия соседних частиц, что сильно увеличивает времена релаксации. Поэтому в реальных кристаллах большую роль играют не только равновесные, но и неравновесные свойства решетки. Если число дефектов превышает равновесное значение, их называют *биографическими* в отличие от тепловых или равновесных, которые рассматриваются только в термодинамических теориях кристаллов.

Различают следующие типы структурных дефектов.

О-мерные, или *точечные*, дефекты — нарушения периодичности за счет особых свойств отдельных узлов решетки: Они изображены схематически на рис. 52. Из таких дефектов наибольшее значение имеют *вакансии* (дефекты по Шоттки, рис. 52, *а*) и *дефекты по Френкелю*, представляющие собой комбинацию вакансий и частицы в междоузлии (рис. 52, *б*). *О-мерными* дефектами можно считать чужеродные атомы или ионы с аномальным зарядом, расположенные в узлах или междоузлиях решетки. Другие виды *О-мерных* дефектов — парные вакансии (рис. 52, *в*), комбинации из вакансии и чужеродного атома или иона (рис. 52, *д*) и т. п. — можно рассматривать как результат взаимодействия дефектов простых типов. О взаимодействии дефектов можно говорить в связи с тем, что свойства двух расположенных рядом дефектов отличаются от суммы свойств двух изолированных дефектов в решетке кристалла. В кристаллах химических соединений число типов дефектов увеличивается за счет возможного попадания частиц в чужую подрешетку или

в связи с изменением способа расположения сложных частиц в узлах решетки.

Одномерные дефекты представляют собой линейную последовательность узлов решетки, вдоль которых обрывается периодическая или почти периодическая структура решетки. К таким дефектам относятся *краевая и винтовая дислокации*.

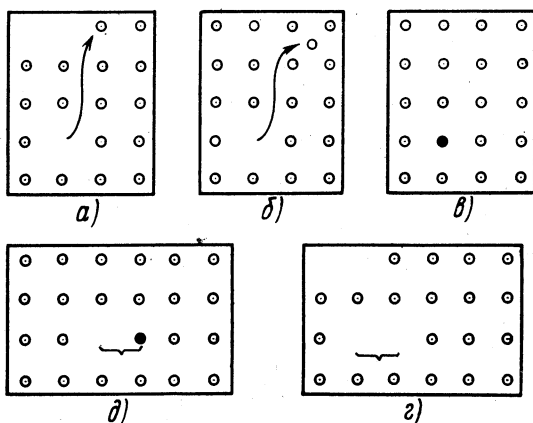


Рис. 52. *О*-мерные дефекты в кристаллах простых веществ:

a — вакансии (дефекты по Шоттки); *б* — дефекты по Френкелю; *в* — замещение чужеродными частицами; *г* — парные вакансии; *д* — ассоциаты вакансии и чужеродной частицы

Двумерные дефекты — это «ошибки» в наложении слоев, а также границы, отделяющие различные области идеальной или близкой к идеальной периодической структуры кристалла.

Энергетически возбужденными состояниями равновесной решетки являются только *О*-мерные дефекты. Ни при каких температурах дислокации и двумерные дефекты не относятся к равновесным структурам. Они определяются случайными условиями синтеза кристаллов и возникают по кинетическим причинам. Поэтому в статистической термодинамике равновесных кристаллов изучают только *О*-мерные дефекты.

В принципе все физические свойства кристаллов зависят от их структуры и, следовательно, от дефектности решетки. Однако не все свойства в равной мере чувствительны к наличию дефектов. Поскольку, как правило, число дефектов относительно невелико, к мало чувствительным свойствам относятся все те, которые зависят от средних свойств частиц в системе. Сюда относятся теплоемкость, энергия, среднее значение параметров решетки (определяемые рентгенографически, электронографически и по удельному объему), оптические свойства в области основной полосы поглощения. Высококочувствительными являют-

ся те физические свойства, которые практически полностью определяются наличием определенных дефектов в кристаллической решетке. К таким свойствам относятся диффузия в кристаллах, электропроводность примесных полупроводников, поглощение света вне основной полосы поглощения, люминесценция, магнитные свойства ряда кристаллов.

Наиболее просто сумма по состояниям определяется для кристаллов простых веществ. Для идеальной решетки достаточно учитывать только колебательные (очень редко — вращательные) степени свободы

$$Z_{\text{ид. реш}} = Z_{\text{кол.}}$$

Дефектная — это частично разупорядоченная решетка. В ней N_i дефектов можно разместить по N местам g_i способами. Затрата энергии при этом составит $N_i \epsilon_{\text{деф}}$ ($\epsilon_{\text{деф}}$ — затрата энергии на образование одного дефекта), если отсчитывать энергию от уровня энергии идеального кристалла. Тогда сумму по состояниям для дефектной решетки можно представить в виде произведения

$$Z_{\text{деф. реш}} = Z_{\text{кол.}} \sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\frac{N_i \epsilon_{\text{деф}}}{kT}}. \quad (\text{IX, 9})$$

Для решетки кристалла

$$\ln Z_{\text{деф. реш}} \cong \ln Z_{\text{кол.}} g e^{-\frac{N_{\text{равн}} \epsilon_{\text{деф}}}{kT}},$$

где g — число размещений равновесного числа дефектов $N_{\text{равн}}$ по N узлам в решетке. Замена величины $\ln \sum_1^{\infty} \{ \dots \}$ на логарифм наибольшего члена для макроскопических систем является достаточно точной операцией.

Рассмотрим для примера кристалл простого вещества с вакансиями. N_0 вакансий можно разместить по N узлам решетки

$$g = \frac{N!}{(N - N_0)! N_0!}$$

способами.

Статистические факториальные выражения вида

$$g = \frac{N!}{(N - N_0)! N_0!}$$

вопреки широко распространенному мнению, не являются достаточно точными. Дело в том, что в общем выражении для суммы по состояниям g_i — это число конфигураций, отвечающих энергии возбуждения $N_i \epsilon_0$, где ϵ_0 — энергия образования одной вакансии в идеальной решетке. Между тем это выражение определяет полное число перестановок N_0 вакансий по N узлам решетки и включает такие конфигурации, в которых вакансии встречаются парами, тройками и т. д., вплоть до образования в кристалле полости, состоящей из N_0 вакансий. При этом затрата энергии всегда будет меньше $N_0 \epsilon_0$, и только при

$$N_0 \ll N \text{ или } \frac{N_0}{N} \ll 1$$

относительная доля подобных конфигураций окажется пренебрежимо малой. Поэтому при относительно высоких концентрациях дефектов статистические выражения для числа перестановок, составленные без учета энергии взаимодействия дефектов решетки, становятся неточными.

В приближении теории теплоемкостей Эйнштейна для идеальной решетки, состоящей из N частиц,

$$Z_{\text{кол}} = q^{3N},$$

где q — сумма по состояниям для одной колебательной степени свободы. Для решетки с вакансиями в таком же приближении колебательная составляющая суммы по состояниям равна

$$Z_{\text{кол. дефект. реш}} = q^{3N-xN_0} q'^{xN_0},$$

где x — координационное число атомов в решетке, а штрих относится к дефектам решетки. Для x частиц, расположенных вокруг каждой вакансии, изменяется по крайней мере x частот колебаний, что приводит к отличию q' от q . За счет уменьшения коэффициента квазиупругой силы при смещении в направлении вакансии

$$v' < v \text{ и } q' > q.$$

Таким образом, при наличии N_0 вакансий в решетке сумма по состояниям дефектной решетки определяется выражением

$$\ln Z_{\text{деф. реш}} \cong \ln \left\{ q^{3N-xN_0} q'^{xN_0} \frac{N!}{(N-N_0)! N_0!} e^{-\frac{N_0 \epsilon_0}{kT}} \right\}.$$

Используя формулу Стирлинга $\ln N! \cong N \ln N - N$, получим

$$\begin{aligned} \ln Z_{\text{деф. реш}} \cong & 3N \ln q + xN_0 \ln \frac{q'}{q} - \frac{N_0 \epsilon_0}{kT} - \\ & - N_0 \ln \frac{N_0}{N-N_0} + N \ln \frac{N}{N-N_0}. \end{aligned}$$

Из условия термического равновесия кристалла

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_0}\right)_{T, v} = - \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{деф. реш}}}{\partial N_0}\right)_{T, v} = 0$$

находим равновесную долю вакансий в решетке для $\frac{N_0}{N} \ll 1$

$$x_0 = \frac{N_0}{N - N_0} = \left(\frac{q'}{q}\right)^x e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \approx \left(\frac{v}{v'}\right)^x e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}, \quad (\text{IX, 10})$$

если колебательную сумму по состояниям для одной степени свободы можно представить в виде $\frac{kT}{h\nu}$.

Уравнение (IX, 10) имеет такой же вид, как и уравнение константы равновесия обычной химической реакции. Аналогичен и физический смысл этих соотношений. Образование дефектов увеличивает энтропию кристалла, но требует затраты энергии. Как для всякого эндотермического процесса, повышение температуры сдвигает равновесие в сторону образования дефектов.

Даже для сложных случаев результаты статистических расчетов равновесия в кристаллах оказались идентичными с термодинамическими выражениями для констант равновесия соответствующих процессов разупорядочения. При этом структурные элементы кристалла рассматриваются как независимые компоненты, а процесс разупорядочения записывается в виде некоторой квазихимической реакции. Хотя выбор структурных элементов кристалла неоднозначен, результаты получаются одинаковыми при различной записи квазихимической реакции. Формально это означает, что каждому структурному элементу сопоставляется химический потенциал

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln x,$$

где x — доля мест данного типа в решетке,

или

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln a,$$

где a — активность, вычисляемая так же, как и для растворов других типов; $x \neq a$, если распределение структурных элементов не является вполне хаотическим.

Это связано с тем, что условие равновесия $\frac{\partial F}{\partial N_{\text{деф}}} = 0$ всегда можно представить в виде $\frac{\partial \Delta F}{\partial N_{\text{деф}}} = 0$, где ΔF — изменение свободной энергии при переходе от идеальной к дефектной решетке, что в свою очередь позволяет записать условие равновесия

так:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial N} = \Delta \frac{\partial F}{\partial N} = \Delta \mu.$$

Тем самым каждому типу дефектов, концентрацию которых можно изменять независимо, можно сопоставить производную $\left(\frac{\partial F}{\partial N_{\text{деф}}}\right)_{T, v \dots}$, которая и является химическим потенциалом дефектов.

Образование вакансии в объеме кристалла обычно записывают в виде уравнения

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{c} \text{Частица} \\ \text{в узле решетки} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Вакантный узел} \\ \text{на поверхности} \\ \text{кристалла} \end{array} \right] = \\ & = \left[\begin{array}{c} \text{Вакантный} \\ \text{узел в объеме} \\ \text{решетки} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Частица} \\ \text{на поверхности} \\ \text{кристалла} \end{array} \right]. \end{aligned}$$

Однако это не совсем верно. Как видно из схемы, приведенной на рис. 52, а, переход атома на поверхность при образовании вакансии в кристалле не увеличивает число атомов на поверхности, ибо при этом один из атомов поверхности становится атомом в объеме (он «закрывается» перемещаемым атомом). Поэтому образование вакансий в решетке следует скорее рассматривать как растворение вакуума в кристалле, приводящее к увеличению общего числа узлов решетки (см. рис. 52, а)

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{c} \text{Вакансия} \\ \text{вне кристалла} \\ \text{ («вакуум»)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Частица} \\ \text{в узле решетки} \end{array} \right] = \\ & = \left[\begin{array}{c} \text{Вакансия в} \\ \text{объеме кристалла} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Частица в узле} \\ \text{решетки} \end{array} \right] \end{aligned}$$

или

$$\left[\begin{array}{c} \text{Вакансия вне} \\ \text{кристалла} \end{array} \right] \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{Вакансия в} \\ \text{объеме кристалла} \end{array} \right].$$

При малой величине $\frac{N_0}{N}$ константа равновесия для любой записи процесса образования вакансии в полном соответствии с (IX,10) записывается в виде

$$K_0 \cong x_0 = e^{\frac{\Delta S_0^{\bar{0}}}{k}} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}},$$

где ΔS_0 — стандартное изменение энтропии при образовании вакансии, связанное с изменением колебательного спектра; $\Delta \epsilon_0$ — затрата энергии на образование одной вакансии.

При более высоких концентрациях дефектов квазихимическим методом записываются точные выражения для констант

равновесия, которые разрешаются относительно концентраций совместно с уравнениями материального баланса, а для заряженных дефектов — с условием электронейтральности.

При образовании дефектов по Френкелю (см. рис. 52, б) в решетке, содержащей N узлов и M междоузлий, квазихимическое уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{c} \text{Частица} \\ \text{в узле решетки} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Вакантное} \\ \text{междоузлие} \end{array} \right] = \\ & = \left[\begin{array}{c} \text{Частица} \\ \text{в междоузлии} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Вакансия} \\ \text{в объеме} \end{array} \right]. \end{aligned}$$

При малой концентрации дефектов константу равновесия образования дефектов по Френкелю в соответствии с написанным квазихимическим уравнением можно записать так:

$$K_{\Phi} = \frac{N_M N_0}{NM} \cong x_M x_0 = e^{\frac{\Delta S_{\Phi}^0}{R}} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}}, \quad (\text{IX, 11})$$

где N_M — число частиц в междоузлиях; N_0 — число вакансий ($N_M = N_0$); x_M — доля частиц в междоузлии; x_0 — доля вакансий в кристаллической решетке.

Для простых типов решеток $M = N$ и $x_M = x_0$. Но число узлов и междоузлий одинаково не для всяких типов решеток, поэтому в общем случае x_0 и x_M не равны, а только пропорциональны друг другу.

Для образования парных вакансий квазихимическое уравнение запишется так:

$$2 \left[\begin{array}{c} \text{Изолированная} \\ \text{вакансия} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Парная вакансия} \end{array} \right],$$

а константа равновесия примет такой же вид, как при ассоциации частиц

$$K_{00} \cong \frac{x_{00}}{x_0^2} = \exp \left\{ \frac{\Delta S_0^0}{k} - \frac{\epsilon_{вз}}{kT} \right\},$$

где $\epsilon_{вз}$ — энергия взаимодействия вакансий. Ее можно записать в виде разности

$$\epsilon_{вз} = \epsilon_{00} - 2\epsilon_0,$$

где ϵ_0 — энергия образования одной вакансии; ϵ_{00} — энергия образования парной вакансии в кристалле, x_0 — доля изолированных вакансий в кристалле, а x_{00} — доля парных вакансий.

Чаще всего

$$\epsilon_{вз} < 0 \text{ и } K_{00} > 1,$$

так как при образовании парной вакансии в решетке разрывается меньшее число связей, чем для двух изолированных вакансий. Однако, несмотря на высокое значение K_{00} , концентрации парных вакансий обычно оказываются малыми. Это связано с тем, что

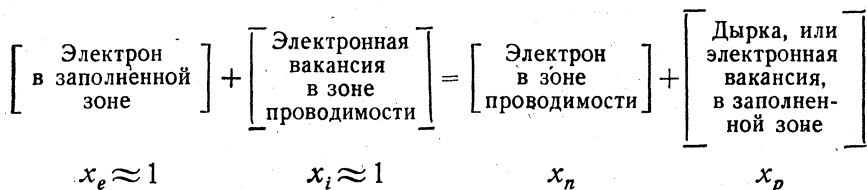
$$x_{00} = x_{00}^2 K_{00}$$

и, поскольку обычно $x_0 \ll 1$, часто сохраняется неравенство

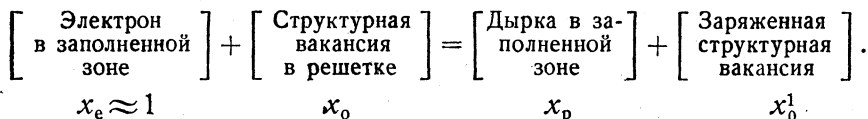
$$x_0 K_{00} \ll 1.$$

Рассмотренные выше отдельные процессы образования дефектов и описывающие их уравнения оказались достаточно простыми, однако полный анализ условий равновесия кристалла — это весьма сложная проблема. Дело в том, что разупорядочение решетки часто связано с образованием нескольких типов дефектов и электронным возбуждением, приводящим к зарядению дефектов. В этом случае приходится решать совместно систему квазихимических уравнений образования и зарядения дефектов, что, как и при всяком рассмотрении системы взаимно зависимых химических процессов, оказывается достаточно громоздкой задачей.

Рассмотрим образование вакансий в неметаллических кристаллах простых веществ, которые обычно играют роль ловушек для электронов. В таком случае электронное возбуждение кристалла описывается двумя квазихимическими уравнениями



и



С константами равновесия K_e и K_v

$$x_n x_p = K_e = e^{\frac{\Delta S_e^0}{k}} \exp \left\{ -\frac{E_e}{kT} \right\} = C_e e^{-\frac{E}{kT}} \quad (\text{IX, 12})$$

и

$$\frac{x_p' x_p}{x_0} = K_v = C_v e^{-\frac{F_v}{kT}}. \quad (\text{IX, 13})$$

При описании условий равновесия, кроме K_e и K_v , нужно учесть константу образования незаряженных вакансий

$$x_0 = K_0 = C_0 e^{-\frac{E_0}{kT}}$$

и условие электронейтральности кристалла

$$x_n + x'_0 = x_p, \quad (\text{IX, 14})$$

где x_n , x_p , x_0 , x'_0 — соответствующие концентрации (в мольных долях) электронов в зоне проводимости, «дырок» в заполненной зоне, незаряженных структурных вакансий и заряженных вакансий.

Из уравнения (IX, 10) видно, что концентрация незаряженных вакансий не зависит от электронного возбуждения кристалла, но она влияет на концентрации свободных носителей тока — электронов и дырок, поскольку x_0 входит в K_v , а число заряженных вакансий в свою очередь зависит от электронного возбуждения кристалла, при котором изменяется x_p , связанная с x_0 уравнением (IX, 13).

При x_n и $x_p \gg x_0$ и $K_e \gg K_v$ условие электронейтральности упрощается

$$x_n = x_p = K_e^{1/2}.$$

Подставляя это выражение в (IX, 13), получаем

$$x'_0 = K_v K_e^{-1/2} K_0,$$

поскольку

$$x_0 = K_0.$$

В другом крайнем случае, когда $K_e \ll K_v$, условие нейтральности имеет вид $x'_0 \approx x_p$. Отсюда

$$x'_0 \approx x_p = K_v^{1/2} K_0^{1/2}$$

и

$$x_n = K_e K_v^{-1/2} K_0^{-1/2}.$$

При этом концентрация незаряженных вакансий по-прежнему равна

$$x_0 = K_0.$$

Из полученных выражений видно, что концентрации свободных электронов, дырок и заряженных вакансий в кристалле описываются различными уравнениями и имеют различные температурные коэффициенты в зависимости от относительного значения констант равновесия K_e и K_p . С изменением температуры возможен переход от одной области к другой.

При очень точном определении плотности при различных температурах можно заметить увеличение средних параметров решетки, связанное с увеличением концентрации вакансий. Вызванное ими увеличение мольного объема

$$\Delta V = x_0 \bar{V}_0,$$

где \bar{V}_0 — парциальный мольный объем вакансий. Поскольку в области малых значений x_0 экспоненциально растет с температурой, то наиболее заметным оказывается приращение коэффициента термического расширения за счет дефектности решетки

$$\Delta \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial \Delta V}{\partial T} = \bar{V} \frac{\partial x_0}{\partial T} = \bar{V}_0 x_0 \frac{E}{RT^2} = \Delta V \frac{E}{RT^2}, \quad (\text{IX}, 15)$$

так как

$$x_0 = C_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

или

$$\frac{\partial x_0}{\partial T} = x_0 \frac{E}{RT^2}.$$

Уравнение (IX, 15) используется для определения на опыте мольной энергии образования дефектов E , если известно, что преобладающую роль играет какой-либо один тип дефектов.

Аналогично предыдущему, приращение общей энергии кристалла $\Delta U = \sum x_i E_i$ менее заметно, чем изменение теплоемкости. Если опять ограничиться дефектами одного вида, то приращение теплоемкости за счет дефектности решетки составит

$$\Delta c_v \simeq \Delta c_p = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} = \frac{E^2}{RT^2} x_i = \frac{E_i}{RT^2} c_{0i} e^{-\frac{E_i}{RT}},$$

где вычисление $\frac{\partial x_i}{\partial T}$ проведено так же, как и для вакансий.

Значения $E_{\text{деф}}$, определяемые по зависимости теплоемкости от температуры, для таких кристаллов, как AgBr, дают значения, хорошо согласующиеся с полученными другими методами.

§ 3. ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРОБЛЕМА НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОСТИ

Теория образования дефектов в кристаллах химических соединений во многом аналогична теории дефектов простых веществ, однако здесь возникает ряд новых вопросов. Основной из них — это *равновесная нестехиометричность* кристаллов.

Для ионных кристаллов образование дефектов в катионной и анионной подрешетке не является независимым, так как должно соблюдаться условие общей электронейтральности кристалла. Благодаря этому в решетке с одинаковыми зарядами ионов образование вакансий описывается не двумя независимыми уравнениями типа (IX, 10), а одним соотношением

$$x_+^0 x_-^0 \simeq K_{+-} = e^{\frac{\Delta S_{+-}^0}{k}} e^{-\frac{\epsilon_{+-}}{kT}}, \quad (\text{IX, 16})$$

где x_+^0 и x_-^0 — соответствующие доли катионных и анионных вакансий, ΔS_{+-}^0 и ϵ_{+-} — изменения энтропии и энергии при образовании катионной и анионной вакансий в кристалле. Уравнение (IX, 16) напоминает скорее уравнение произведения растворимости трудно растворимой соли, и оно сохраняется при $x_+^0 \neq x_-^0$. Неравенство числа вакансий в кристалле возникает при введении иновалентной примеси.

Например, примеси двухвалентных катионов Mg^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} в кристаллах щелочных галогенидов изменяют дефектность основной решетки. Двухвалентный ион занимает место одновалентного, а избыточный положительный заряд компенсируется дополнительным возникновением катионных вакансий. Если c — доля узлов, занятых двухвалентной примесью, а x_+^0 и x_-^0 — доли вакансий в катионной и анионной подрешетке щелочного галогенида, то сказанное можно записать в виде уравнения баланса заряда

$$x_+^0 = x_-^0 + c,$$

т. е. катионных вакансий должно быть больше, чем анионных, на величину избыточного заряда c . Благодаря этому уравнение (IX, 16) переписется в виде

$$x_+^0 (x_-^0 - c) = K_{+-}.$$

Из него легко найти зависимость дефектности решетки от концентрации введенной примеси

$$x_+^0 = \frac{c}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4K_{+-}}{c}} \right),$$

где x_+^0 — общее число вакансий в катионной подрешетке. При этом «притяжение» Me^{2+} к вакансии Me^+ невелико, и в кристалле преобладают изолированные дефекты — двухвалентные ионы и катионные вакансии, а не их ассоциатов. Возникновение ассоциатов приводит к появлению ряда дополнительных эффектов, влияющих главным образом на фотоэлектрические свойства кристаллов.

В общем случае образование дефектов в различных подрешетках происходит с различной затратой энергии. Однако избыточная дефектность одной из подрешеток при общей электронной нейтральности кристалла возможна только за счет изменения стехиометрического состава и заряжения (точнее — нейтрализации) части дефектов. Поскольку образование дефектов и электронное возбуждение обусловлены тепловым движением частиц в кристалле, нестехиометричность кристаллов химических соединений является таким же правилом, как и дефектность решеток простых веществ.

Особенность проблемы состоит в том, что концентрации дефектов, как и отклонение от стехиометрии, обычно невелики, а методы химического анализа к ним менее чувствительны, чем такие физические свойства, как электропроводность, фотопроводимость, спектры ЭПР. Поэтому в химии долгое время господствовало убеждение в стехиометричности большинства простых ионных кристаллов, тогда как в действительности это является скорее редким исключением, а нестехиометричность ионных кристаллов — общим правилом.

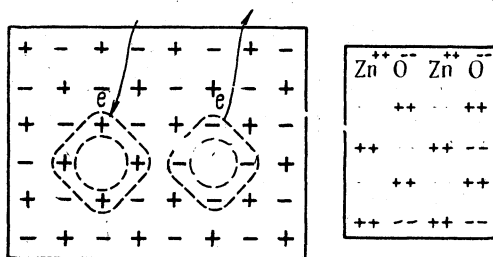


Рис. 53. К возникновению нестехиометрических соединений как равновесных ионных кристаллов с дефектами

На рис. 53 схематически показаны основные механизмы, с помощью которых в простых ионных кристаллах осуществляется отклонение от стехиометрии — это захват электрона вблизи анионной вакансии, захват электрона междуузельным катионом и потеря электрона анионом вблизи катионной вакансии.

Избыток металла возникает чаще всего следующим образом.

1. В кристалле щелочных галогенидов более дефектной является анионная подрешетка (вакансии). Однако кристалл теряет нейтральные атомы или молекулы, а не ионы галогена. Оставшиеся электроны захватываются катионами вблизи анионных вакансий и образуют так называемые F -центры. С химической точки зрения F -центр является как бы атомом металла, внедренным в решетку галогенида вблизи анионной вакансии. Однако избыточный электрон принадлежит не одному определенному катиону, а всем катионам, окружающим анионную вакансию, поэтому химическое описание здесь оказывается не вполне точным.

2. В катионной подрешетке окиси цинка образуются дефекты по Френкелю, а в анионной — вакансии ионов кислорода. Условие электронейтральности выполняется за счет того, что избыточные ионы цинка в междоузлиях захватывают электроны, соответствующие дефициту кислорода в окиси цинка.

3. Стехиометрический кристалл TiO содержит до 15% вакансий в обеих подрешетках. Кристаллы с избытком металла имеют более дефектную анионную подрешетку, в которой соответствующее число катионов вблизи кислородных вакансий захватывает электроны. Здесь уже трудно говорить о растворе Ti в TiO , так как анионные вакансии захватывают по одному, а не по два электрона.

Следует подчеркнуть, что избыточные компоненты в разбираемых случаях неотличимы от собственных дефектов решетки, захвативших электрон при тепловом возбуждении кристалла. Поэтому только формально можно говорить о твердом растворе Zn в ZnO , Na в $NaCl$ или Ti в TiO . В действительности речь идет о свойствах решетки ZnO , $NaCl$, TiO , в которой избыточный металл неотличим от катионного компонента и находится в тепловом равновесии.

Избыток металлоида образуется аналогичным образом.

1. В FeO (вюстит) избыточные вакансии содержатся в катионной подрешетке, но вблизи катионных вакансий некоторая часть ионов кислорода теряет электроны. Такими же свойствами обладает BaO , где около избыточных вакансий Ba^{2+} располагаются ионы O^- .

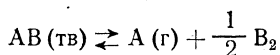
2. В подрешетке закиси меди часть ионов одновалентной меди заменяется на ионы двухвалентной, а электронейтральность достигается за счет возникновения дополнительных вакансий в катионной подрешетке.

В связи с тем, что анионы обычно имеют больший размер, чем катионы, для них не характерен переход в междоузлия, поэтому изменение заряда междоузельного аниона не играет большой роли.

Основной результат статистической термодинамики нестехиометрических кристаллов — это доказательство того, что

нестехиометричность является не абсолютным, а некоторым переменным свойством, зависящим от внешних условий. Дефектность решеток и электронное возбуждение зависят от температуры и парциальных давлений компонентов, поэтому равновесная нестехиометричность также является функцией тех же переменных.

Рассмотрим для примера свойства кристалла A^+B^- . Равновесие твердого тела и газа для таких кристаллов, как $NaCl$ или BaO , описывается уравнением



с константой равновесия

$$K_{AB} = p_A p_{B_2}^{1/2}. \quad (IX, 17)$$

Равновесие кристалла с отдельными компонентами формально соответствует образованию твердых растворов. При малых x всегда можно написать

$$x_A = K_A p_A;$$

$$x_B = K'_B p_B = K_B p_{B_2}^{1/2},$$

так как в газовой фазе $\frac{p_B}{p_{B_2}^{1/2}} = \text{const}$.

Отклонение от стехиометрии определяется величиной $x_A - x_B$, которая равна

$$x_A - x_B = K_A p_A - K_B p_{B_2}^{1/2} = K_A p_A - K_B \frac{K_{AB}}{p_A},$$

так как из (IX,17) вытекает, что в газовой фазе давления компоненты A и B взаимно связаны условием $p_{B_2}^{1/2} = \frac{K_{AB}}{p_A}$.

Таким образом кристалл будет стехиометрическим только при единственном давлении компонента A , равном

$$p_A = \sqrt{\frac{K_B K_{AB}}{K_A}},$$

и нестехиометрическим при всех остальных значениях p_A .

Благодаря этому даже тип отклонения от стехиометрии является функцией внешних условий. Например, при контакте с атмосферой окись бария всегда содержит избыток кислорода, тогда как в условиях работы термоэлектронных катодов BaO содержит избыток бария, чем и определяется низкая работа выхода оксидных катодов.

НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ 1. НЕКОМПЕНСИРОВАННАЯ РАБОТА
И ВОЗРАСТАНИЕ ЭНТРОПИИ

Закон сохранения энергии является общим законом природы и он применим к любым процессам — как обратимым, так и необратимым. Это позволяет использовать уравнение баланса энергии для описания необратимых процессов. Однако сохраняются ли при этом остальные особенности термодинамического описания — зависит от природы изучаемых систем. В ряде случаев это возможно и подобные системы изучаются в термодинамике необратимых процессов.

Условием необратимости для k -й степени свободы является неравенство соответствующих сил

$$x_k \equiv \Delta P'_k - P''_k \neq 0,$$

причем одновременно становится возможным перенос координаты x_k между частями системы (') и (").

Термодинамический анализ необратимых процессов связан с решением трех вопросов:

1. Какой смысл имеет величина

$$\Delta P_k dx_k,$$

неизбежно входящая в уравнение баланса энергии?

2. Допустимо ли в этом случае использовать термодинамические соотношения для энтропии?

3. При наличии разности обобщенных сил $\Delta P_k \neq 0$ процессы протекают с конечными скоростями, которые входят во все балансовые соотношения для экстенсивных переменных. Как связаны скорости (или потоки) по k -й координате

$$I_k = \dot{x}_k = \frac{dx_k}{dt}$$

с вызвавшими их разностями обобщенных сил $X_k = \Delta P_k$?

В общем случае скорости процессов не удается исследовать методами термодинамики. Здесь приходится обращаться к опыту или статистической теории. Это одна из причин, почему до сих пор не создано общей термодинамики необратимых процессов. Однако для некоторых явлений переноса найдены ответы

на все поставленные вопросы, что позволило разработать их термодинамическую теорию.

Чтобы выяснить физический смысл величины $\Delta P_k dx_k$, сравним, например, обратимое и необратимое изотермическое расширение газа при одинаковом изменении объема. В качестве системы возьмем газ; помещенный в цилиндр с поршнем, но давление в системе p^i не равно внешнему давлению p^e .

Для обратимого процесса $p^i = p^e$ и изменение энергии

$$dU_i = dQ^e - p^i dv,$$

где dQ^e — количество теплоты, взятое из окружающей среды.

Для необратимого процесса изменение энергии останется таким же, поскольку U — функция состояния и ее значение не зависит от способа, при помощи которого это состояние достигнуто. Однако работа необратимого процесса будет меньшей независимо от разности давлений. В этом легко убедиться, рассмотрев работу, необратимое сжатие и расширение системы.

При расширении газа $p^i > p^e$; $dv > 0$; $(p^i - p^e) dv > 0$, оба сомножителя положительны.

При сжатии

$$p^i < p^e; dv < 0,$$

оба сомножителя отрицательны и опять $(p^i - p^e) dv > 0$. Таким образом при необратимом процессе как бы исчезает, т. е. не проявляется в виде работы, всегда положительная величина

$$\delta A^* = (p^i - p^e) dv > 0,$$

которую называют некомпенсированной (исчезнувшей) работой. Из закона сохранения энергии вытекает, что δA^* должна проявиться в другой форме. Чаще всего «потерянная» работа переходит в теплоту.

Аналогичные результаты легко получить для обобщенной работы произвольного типа. В этом случае положительной является величина

$$\delta A_k^* = \Delta P_k dx_k; (P_k^e - P_k^i) dx_k > 0,$$

что отвечает положительному слагаемому энергии как бы «потерянной» в виде работы k -го рода. Для k -й координаты, входящей со знаком (+) в уравнение баланса энергии

$$dU = TdS - pdv + \sum P_k dx_k,$$

условие термодинамической устойчивости имеет вид $\left(\frac{\partial P_k}{\partial x_k}\right) > 0$, поэтому при

$P_k^i > P_k^e$ $dx_k < 0$, а при $P_k^i < P_k^e$ $dx_k > 0$.

Поскольку энергия не исчезает, то часть энергии, отвечающая «потерянной» работе в виде δA^* или δA_k^* , должна проявиться в другой форме. Обычно, но не всегда формой является теплота.

При необратимом процессе появляется как бы дополнительный (внутренний) источник теплоты

$$dQ^* = dA^* = -(p^e - p^i) dv > 0$$

или

$$dQ^* = dA_k^* = (P^e - P^i) dv > 0.$$

Переход некомпенсированной работы в теплоту — это особенность теплоты как макроскопически неупорядоченной формы изменения энергии. Изложенное выше позволяет понять физический смысл неравенства Клаузиуса

$$dS \geq \frac{dQ^e}{T}, \quad (X, 1)$$

где dQ^e — количество теплоты, получаемое из окружающей среды. Особенность необратимых процессов состоит в появлении нового источника теплоты dQ^* . Уравнение баланса энтропии в общем случае дает

$$TdS = dQ^e + dQ^*$$

или

$$dS = \frac{1}{T} (dQ^e + dQ^*). \quad (X, 2)$$

Энтропия системы, как и всякая другая функция состояния, имеет вполне определенное значение, не зависящее от способа его достижения. Неравенство (X, 1) связано с тем, что всегда в (X, 1) не учитывается положительное слагаемое

$$\Delta P_k dx_k = dQ^* > 0. \quad (X, 3)$$

В уравнении (X, 1) величина dS — это полное изменение энтропии системы, которое в действительности должно определяться из уравнения баланса (X, 2), тогда как теплота dQ^e отвечает не полному количеству теплоты, полученной системой, а только количеству теплоты, взятой из окружающей среды. Для адиабатически изолированных систем $dQ^e = 0$ и естественно $dS \geq 0$, когда в системе протекают необратимые процессы.

В термодинамике необратимых процессов уравнение баланса энтропии всегда используется в форме равенства (X, 2). Такой подход оправдан в тех случаях, когда неравновесность системы сводится только к появлению некоторых градиентов интенсивных параметров системы, тогда как каждую малую часть системы допустимо рассматривать как равновесную и определять ее свойства методами, принятыми в термодинамике, т. е. для них можно написать обычные соотношения термостатики. С точки зрения молекулярной теории это означает, что изменения интенсивных параметров на длине свободного пробега частиц должно быть пренебрежимо малым, а функция распределения по энергиям должна слабо отличаться от равновесной.

Вообще говоря, уравнение (X, 3) выражает некоторое новое допущение, не вытекающее из факта существования энтропии. Первому и второму началу не противоречит превращение $\Delta P_k dx_k$ в работу другого (j -го) вида, что впрочем иногда наблюдается на опыте. Однако опыт всегда свидетельствует о преимуществах теплоты как конечной формы проявления $\Delta P_k dx_k$ по сравнению с другими составляющими энергии.

§ 2. ПОТОК ЭНТРОПИИ

Соотношения (X,1) и (X,2) были получены Клаузиусом, который величину dQ^* называл «некомпенсированным теплом». Этот термин поясняет физический смысл dQ^* как теплоты, возникшей из-за некомпенсированности сил при необратимом процессе в отличие от обратимого процесса, когда

$$P_k^i = P_k^e + \delta P_k$$

и в уравнении баланса энергии слагаемым $\delta P_k dx_k$ можно пренебречь, как величиной второго порядка малости.

Уравнение (X,2) является исходным в термодинамике необратимых процессов. Для его практического использования необходимо выразить dQ^* через параметры, характеризующие необратимые процессы. Для этого вместо приращений координат dx_k можно ввести потоки I_k по координатам x_k

$$I_k = \frac{dx_k}{dt},$$

а вместо абсолютных величин разностей ΔP_k более удобно рассматривать градиенты P_k , распределенные в пространстве, поскольку в явлениях переноса скорости процессов связаны не с ΔP_k , а с $\text{grad } P_k$. Тогда поток некомпенсированной теплоты в данной точке пространства, обусловленный градиентом P_k и потоком I_k , записывается в виде

$$T\sigma = - \sum I_k \text{grad } P_k, \quad (\text{X}, 4)$$

где σ — локальное возрастание энтропии за счет протекания необратимых процессов, а полный поток некомпенсированной теплоты получится путем интегрирования σ по объему системы. Это дает скорость возрастания энтропии за счет протекания необратимых процессов

$$\frac{dS^i}{dt} = \int \sigma dv, \quad (\text{X}, 5)$$

где индекс i означает, что приращение энтропии dS^i не обусловлено теплообменом с окружающей средой, которое вычисляется с помощью обычного соотношения $TdS^e = dQ^e$.

В термодинамике необратимых процессов более удобно оперировать с «источником энтропии», а не с потоком некомпенсированной теплоты, так как это позволяет рассматривать общий случай термически неоднородной системы, а не только изотермические процессы. В уравнении (X,4) знак минус означает, что положительный поток I_k направлен в сторону уменьшения x_k , т. е. $\text{grad } P_k < 0$ всегда отрицателен и $\sigma \geq 0$.

Общее уравнение (X,4) в зависимости от природы потока I_k записывают различным образом. Рассмотрим потоки теплоты, массы и химическое превращение в системе. Некомпенсирован-

ный теплообмен, т. е. перенос теплоты в неизотермических условиях также сопровождается возрастанием энтропии, отвечающим дополнительному источнику энтропии. Уравнение (X,4) в этих условиях приобретает вид

$$T\sigma_{\text{тепл}} = -I_S \text{grad } T = -I'_q \frac{\text{grad } T}{T}, \quad (\text{X}, 6)$$

или

$$\sigma_{\text{тепл}} = -I_S \frac{\text{grad } T}{T} = -I_q \frac{\text{grad } T}{T^2}, \quad (\text{X}, 7)$$

где I_S — общий поток энтропии, а по определению потоков энтропии и теплоты величины I_q и I_S связаны соотношением

$$I_q = TI_S.$$

Если перенос массы происходит в виде диффузионного процесса, то в теплоту превращается некомпенсированная часть работы переноса всех компонентов. Локальное возрастание энтропии определяется соотношением

$$\sigma_{\text{диф}} = \frac{1}{T} \sum_1^n I_k \text{grad } \mu_k,$$

где I_k — поток массы k -го компонента.

Если в системе протекают химические процессы, то работа реакции, способная превращаться в другие формы энергии, выражается в виде

$$\sum_1^m \nu_k \mu_k d\lambda_k = -A d\lambda,$$

где A — химическое средство для данной реакции (при постоянных p и T)

$$A = \sum^{\text{прод}} \nu_k \mu_k - \sum^{\text{исх}} \nu_k \mu_k = G^{\text{прод}} - G^{\text{исх}},$$

причем $A < 0$ (при самопроизвольном протекании реакции); λ — химическая переменная, рассмотренная в гл. VIII, § 1. Скорость реакции можно определить в виде

$$I_{\text{хим}} = \frac{d\lambda}{dt},$$

в связи с чем поток некомпенсированной теплоты при протекании химической реакции равен

$$T\sigma_{\text{хим}} = \sum \nu_k \mu_k I^e = -A^e I_{\text{хим}}.$$

Этому отвечает источник энтропии

$$\sigma_{\text{хим}} = -\frac{1}{T} A^e I_{\text{хим}}. \quad (\text{X}, 9)$$

Если изучаемая система имеет градиенты температуры, концентрации и в ней могут протекать химические реакции, то полное превращение в теплоту всех некомпенсированных слагаемых энергии эквивалентно появлению некоторого источника энтропии, причем скорость возрастания энтропии определяется соотношением

$$\frac{dS^i}{dt} = \int \sigma dv,$$

где

$$\sigma = -I_S \frac{\text{grad } T}{T} - \frac{1}{T} \sum_1^n I_k \text{grad } \psi_k - \frac{1}{T} A^e I_{\text{хим}}. \quad (X, 10)$$

Уравнение (X, 10) выражает σ через параметры, описывающие протекание необратимых процессов, но оно мало что дает для их понимания, так как «потоки» I_S , I_k и $I_{\text{хим}}$ остаются неопределенными до тех пор, пока не определены скорости процессов в виде функций от термодинамических параметров системы. В общем случае скорости процессов в принципе нельзя найти методами термодинамики. Для этого нужно обратиться к опыту или статистической теории.

§ 3. УРАВНЕНИЕ ОНЗАГЕРА

Соотношения между потоками I_k и другими параметрами системы в физике называют *кинетическими уравнениями*. Простейшими соотношениями этого типа являются линейные уравнения Фурье для потока тепла I_q

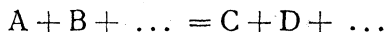
$$I_q = -\lambda \text{grad } T \quad (\lambda > 0), \quad (X, 11)$$

где λ — коэффициент теплопроводности, или закон Фика для скорости диффузии

$$I_k = D \text{grad } c_k \quad (D > 0), \quad (X, 12)$$

где D — коэффициент диффузии.

Для химических реакций кинетические законы имеют более сложный вид. Если необратимый химический процесс



протекает в одну стадию, то скорость реакции как функция концентраций компонентов C_A , C_B ... и температуры выражается уравнением

$$I_{\text{гом}} = \frac{kT}{h} \exp \left\{ -\frac{\Delta G^{**}}{RT} \right\} C_A C_B, \quad (X, 13)$$

где ΔG^{**} — свободная энергия активации образования активного комплекса реакции. В общем случае не существует опре-

деленной связи между свободной энергией активации ΔG^{**} и сродством A для изучаемой реакции. Поэтому в применении к химическим реакциям термодинамика необратимых процессов не дает каких-либо новых результатов. Для диффузионного переноса массы и переноса теплоты путем теплопроводности можно написать общие уравнения баланса энергии и скорости возрастания энтропии в системе как функции потоков I и градиентов сил $\text{grad } P$. Однако это не приводит к каким-либо новым по сравнению с (X, 11) или (X, 12) физическим результатам и является только иной формой их записи.

Наиболее интересными оказываются сложные процессы переноса, протекающие при одновременном воздействии нескольких сил. Примером таких явлений могут служить термодиффузионные явления — перенос вещества при наличии градиентов температуры и концентрации; термоэлектрические явления, когда одновременно наблюдаются потоки электричества и теплоты и др. Особенность таких явлений, к которым с успехом применялась термодинамика необратимых процессов, состоит в том, что все они относятся к явлениям переноса под действием градиентов нескольких сил, причем статистическая функция распределения молекул по энергиям мало отличается от равновесной.

В общем случае скорости обобщенных явлений переноса описываются линейными уравнениями вида

$$I_k = \sum L_{ik} \text{grad } P_k. \quad (\text{X}, 14)$$

Например, для скорости термодиффузии опытные данные удовлетворительно согласуются с кинетическим уравнением

$$I_1 = -C_1 \text{grad } T - C_2 \text{grad } c.$$

Аналогичные уравнения выполняются для переноса теплоты при одновременном действии градиентов температуры и концентрации или для переноса теплоты и электричества в термоэлектрических явлениях.

Вообще говоря, не все силы и потоки связаны друг с другом. Согласно принципу симметрии Кюри между собой могут быть связаны только те потоки I_k и силы X_k

$$X_k \equiv \text{grad } P_k,$$

которые имеют одинаковую тензорную размерность. В разобранных выше случаях потоки массы и теплоты, а также отвечающие им силы X были векторами. В анизотропных системах коэффициенты диффузии и теплопроводности являются тензорами второго ранга и т. п.

Скорости химических реакций в гомогенных системах — это скаляры. Поэтому в уравнениях типа (X, 14) для потоков разной тензорной размерности все L_{ik} равны нулю и в связи с этим,

например, не ожидается влияния скорости диффузионного переноса компонентов на скорость химической реакции.

С законами термодинамики совместимы любые значения для коэффициентов L_{ik} в уравнении (X, 14). В 1931 г. Онзагеру удалось показать, что для явлений переноса из статистической теории можно получить соотношение, связывающее между собой коэффициенты в кинетических уравнениях сложных процессов переноса

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (X, 15)$$

Для этого необходимо воспользоваться принципом микроскопической обратимости и принять, что затухание флуктуаций в системе можно описать линейными уравнениями макроскопической физики. При этом необходимым условием является независимость потоков I_k , входящих в уравнения типа (X, 14). Последнее условие особенно важно для процессов, связанных с переносом массы.

Важность уравнений Онзагера состоит в том, что они выражают взаимные связи между разными процессами переноса, многие из которых являются далеко не очевидными. Так, коэффициент L_{ik} относится к переносу i -й координаты (поток $I_i = \frac{dx_i}{dt}$) под действием силы $X_k = \text{grad } P_k$, тогда как L_{ki} к другому физическому явлению — потоку I_k под действием силы X_i .

Уравнения Онзагера не просто сокращают число параметров в кинетических уравнениях, но и позволяют получить ряд новых результатов, некоторые из которых разбираются в § 4. С помощью линейных законов (X, 14) и соотношений Онзагера (X, 15) удастся построить полную макроскопическую теорию явлений переноса.

Вместе с тем обсуждение кинетических уравнений и соотношений Онзагера позволяет осознать те трудности, которые встречает построение общей термодинамики необратимых процессов, поскольку нет никаких оснований применять соотношения вида (X, 15) или им аналогичные уравнения связи для произвольных необратимых процессов, когда молекулярные функции распределения заметно отличаются от равновесных. Соотношения Онзагера неприменимы к любым процессам, протекающим с заметной энергией активации, благодаря чему в химии сильно ограничивается значение термодинамики необратимых процессов, так как при этом исключается большая часть явлений, представляющих интерес для химии.

§ 4. ТЕРМОДИФфуЗИЯ

В качестве примера термодинамической теории, использующей соотношения Онзагера, рассмотрим термодиффузию и обратный ей эффект — эффект Дюфура в двухкомпонентной смеси.

В § 3 указывалось, что условием применимости уравнения Онзагера является математическая независимость потоков I_k . В двухкомпонентной системе нельзя изменить концентрацию одного из компонентов, не изменяя концентрацию другого.

Используя условия $I_1 = -I_2$, можно исключить один из двух зависимых диффузионных потоков

$$\sum_1^2 I_k \text{grad } \mu_k = I_1 \text{grad } (\mu_1 - \mu_2).$$

Чтобы от $\text{grad } (\mu_1 - \mu_2)$ перейти к $\text{grad } \mu_1$, а затем к $\text{grad } C_1$, воспользуемся уравнением Гиббса — Дюгема

$$C_1 d\mu_1 + C_2 d\mu_2 = 0.$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} \text{grad } (\mu_1 - \mu_2) &= \left(1 + \frac{C_1}{C_2}\right) \text{grad } \mu_1 = \frac{1}{C_2} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial C_1} \text{grad } C_1 = \\ &= \frac{RT}{C_1 C_2} \text{grad } C_1, \end{aligned}$$

так как для газов с достаточной точностью

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln C_1$$

или

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial C_1} = \frac{RT}{C_1}.$$

Если в системе одновременно существуют градиенты температуры и концентрации, то для локальной скорости возрастания энтропии, используя выражения, приведенные в § 2 этой главы, можно написать соотношение

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} I'_q \text{grad } T - \frac{1}{T} I_1 \frac{RT}{C_1 C_2} \text{grad } C_1,$$

В рассматриваемой системе возможны два потока — поток теплоты и диффузионный поток одного из компонентов. Эти величины определяются с помощью линейных кинетических уравнений. Через коэффициенты L_{ih} они записываются в виде

$$I = -L_{1q} \frac{\text{grad } T}{T^2} - L_{11} \frac{R}{C_1 C_2} \text{grad } C_1, \quad (\text{X}, 16)$$

$$I'_q = -L_{qq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - L_{q1} \frac{R}{C_1 C_2} \text{grad } C_1, \quad (\text{X}, 17)$$

где индекс q относится к переносу теплоты, а «1» — к переносу одного из компонентов в системе.

При описании результатов опыта обычно вводят коэффициенты теплопроводности λ , диффузии D , коэффициент Дюфура D'' и коэффициент термодиффузии D' . Их определением служат линейные кинетические уравнения (X, 16) и (X, 17), записанные в виде

$$I_1 = -\rho C_1 C_2 D' \text{ grad } T - \rho D \text{ grad } C_1; \quad (\text{X}, 18)$$

$$I_q = -\lambda \text{ grad } T - \rho R T^2 D'' \text{ grad } C_1. \quad (\text{X}, 19)$$

Используя соотношения Онзагера

$$L_{1q} = L_{q1}$$

и уравнения (X, 18) и (X, 19), получаем, что

$$D' = D''. \quad (\text{X}, 20)$$

Наиболее просто рассмотреть термодиффузию в стационарном состоянии, когда поток вещества равен нулю $I_1 = 0$, но за счет постоянной разности температуры ΔT (ей отвечает градиент $\frac{\Delta T}{\Delta x}$) устанавливается постоянный градиент концентрации $\frac{\Delta C_1}{\Delta x}$. Из (X, 18) в этом случае следует

$$\Delta C_1 = -C_1 C_2 \frac{D'}{D} \Delta T,$$

т. е. на опыте можно определить отношение коэффициентов $\frac{D'}{D}$ называемое отношением Сорэ.

Для газов и жидкостей эта величина изменяется в пределах

$$\frac{D'}{D} \sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ град}^{-1} \text{ конц.}^{-1}.$$

Для газов это соответствует значению $D' \sim 10^{-4} - 10^{-6}$, так как для них коэффициенты диффузии $D \approx 10^{-1} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Для жидкостей коэффициент термодиффузии D' на три-четыре порядка меньше, так как коэффициенты диффузии для них во столько же раз меньше.

Коэффициент Дюфура D'' измерить труднее. Для этого необходимо решать дифференциальное уравнение (X, 19) при соответствующих граничных условиях. Для стационарного состояния, когда поток теплоты равен нулю, приближенно

$$\frac{\Delta T}{\Delta C_1} \approx -\rho C_1 \mu_{11} \frac{D''}{\lambda} = \rho R T^2 \frac{D''}{\lambda}.$$

Для газов, где λ достаточно мала, Клузиус и Вальдман определили $\frac{D''}{\lambda}$, откуда легко вычисляется D'' , так как λ — величина известная.

Это позволяет проверить на опыте уравнение (X, 20), полученное теоретически. Имеющиеся опытные данные согласуются с условием $D' = D''$.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Основные законы термодинамики	5
§ 1. Закон сохранения энергии в термодинамике. Работа и теплота	5
§ 2. Система термодинамических параметров. Квази-процессы	10
§ 3. Термохимия	13
§ 4. Энтропия — тепловая координата состояния	17
§ 5. Метод Карно — Клаузиуса	22
§ 6. Метод Каратеодори	29
Глава II. Математический аппарат термодинамики	33
§ 1. Термодинамические функции U, H, F, G	33
§ 2. Соотношения Максвелла	37
§ 3. Характеристические функции	39
§ 4. Уравнение Гиббса — Гельмгольца	41
§ 5. Химический потенциал и полные потенциалы	43
§ 6. Вычисление термодинамических функций и проблема уравнения состояния	46
Глава III. Основы статистической термодинамики	50
§ 1. Термодинамика, механика и статистика	50
§ 2. Фазовое пространство. Функции распределения и средние величины	51
§ 3. Канонические распределения Гиббса, Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака	56
§ 4. Статистические расчеты термодинамических величин	65
§ 5. Суммы по состояниям q для простых молекулярных моделей	68
§ 6. Сумма по состояниям Z для системы в целом	81
§ 7. Теорема равнораспределения и замораживание степеней свободы	84
§ 8. Энтропия в термодинамике и статистике	86
Глава IV. Газы и жидкости	92
§ 1. Термодинамические функции и уравнения состояния газов	92
§ 2. Идеальный газ	96
§ 3. Уравнения состояния реальных газов	97
§ 4. Уравнение Ван-дер-Ваальса	99
§ 5. Теорема о соответственных состояниях	102
§ 6. Уравнение состояния в вириальной форме	105
§ 7. Летучесть	108
§ 8. Статистическая термодинамика идеальных газов	112
§ 9. Статистическая термодинамика реальных газов	115
§ 10. Коррелятивные функции распределения и термодинамические свойства газов и жидкостей	124
§ 11. Метод ячеек и решеточные теории жидкостей	131

<i>Глава V. Растворы</i>	138
§ 1. Парциальные величины и уравнение Гиббса — Дюгема	138
§ 2. Смеси идеальных газов	143
§ 3. Идеальные жидкие растворы	148
§ 4. Неидеальные растворы и метод активностей	155
§ 5. Расчет активностей по давлениям пара раствора	158
§ 6. Классификация растворов	161
 <i>Глава VI. Фазовые равновесия</i>	 165
§ 1. Правило фаз	165
§ 2. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса и фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния	167
§ 3. Фазовые переходы второго рода и уравнения Эренфеста	172
§ 4. Равновесие жидкость — пар в двухкомпонентных системах	175
§ 5. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем	180
 <i>Глава VII. Химические равновесия</i>	 184
§ 1. Химическая переменная и условия химического равновесия	184
§ 2. Изотерма, изобара и изохора химической реакции	190
§ 3. Гетерогенные химические равновесия	194
§ 4. Статистические расчеты констант равновесия	197
§ 5. Изотермы хемосорбции	199
 <i>Глава VIII. Термодинамика дисперсных систем</i>	 207
§ 1. Метод избытков при определении экстенсивных величин	207
§ 2. Зависимость термодинамических величин от дисперсности частиц и метод размерностей	209
§ 3. Работа образования новой фазы и равновесные формы ограничения	215
§ 4. Возникновение и рост новой фазы	220
 <i>Глава IX. Кристаллы</i>	 225
§ 1. Сумма по состояниям и термодинамические свойства идеальных кристаллов	225
§ 2. Дефекты решетки и тепловое равновесие в кристаллах простых веществ	231
§ 3. Дефекты в кристаллах химических соединений и проблема нестехиометричности	241
 <i>Глава X. Необратимые процессы</i>	 245
§ 1. Некомпенсированная работа и возрастание энтропии	245
§ 2. Поток энтропии	248
§ 3. Уравнение Онзагера	250
§ 4. Термодиффузия	252