

Г. А. МИРОНОВА
Н. Н. БРАНДТ
А. М. САЛЕЦКИЙ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА В ВОПРОСАХ И ЗАДАЧАХ

ДОПУЩЕНО

УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности ВПО 010701 — «Физика»
и по направлению подготовки ВПО 010700 — «Физика»



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2012

ББК 22.36я73

М 64

Миронова Г. А., Брандт Н. Н., Салецкий А. М.

М 64 Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2012. — 480 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1195-5

В учебном пособии изложены методические основы решения задач раздела «Молекулярная физика и термодинамика» из курса общей физики. Приводятся подробное решение ряда стандартных задач, анализ и интерпретация полученных результатов, оценка правильности полученных решений. Каждая глава начинается с краткого изложения теории, в котором акцентируется внимание на физической сущности законов и принципов решения задач. Приводятся четкие формулировки законов и определений физических величин. В пособие включены элементы статистической, химической и иерархической термодинамики, где обсуждаются вопросы термодинамики полимеров и живых систем.

Книга предназначена для студентов вузов, изучающих общую физику, и для преподавателей, ведущих семинарские и практические занятия по разделу «Молекулярная физика и термодинамика», а также может быть полезна для широкого круга специалистов и лиц, занимающихся самообразованием.

ББК 22.36я73

Рецензенты:

А. Я. БОРЩЕВСКИЙ — доктор химических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой физической химии химического факультета МГУ;
А. В. УВАРОВ — доктор физико-математических наук, профессор физического факультета МГУ.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется Законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.*

*Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2012
© Г. А. Миронова, Н. Н. Брандт,
А. М. Салецкий, 2012
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Искусство читать — это искусство мыслить с некоторой помощью другого.

Эмиль ФАГЕ

Мы всегда должны знать больше, чем нужно сейчас.

Ю. Б. ХАРИТОН

В основе учебного пособия лежит методика решения традиционных задач, разработанная для курса общей физики на физическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова. Но кроме того, в связи с заказом государства на выпуск специалистов-физиков широкого профиля, обладающих ассоциативным мышлением и способных быстро адаптироваться в любой области естественнонаучных знаний, в данное пособие включены задачи технической и химической термодинамики, а также обсуждаются вопросы термодинамики полимеров и живых систем — в главе «Элементы иерархической термодинамики».

Молекулярная физика и термодинамика исследуют системы, состоящие из большого числа частиц, и процессы в них, которые являются результатом совместного действия всех частиц системы. Поведение каждой молекулы в отдельности подчиняется законам механики. В системе большого числа частиц возникает качественно новый вид движения — тепловое движение. В результате совокупность огромного числа молекул приобретает качественно новые свойства и характеризуется новыми параметрами (например, давлением и температурой), которых нет у отдельных молекул.

Существует два подхода к описанию ансамблей большого числа частиц: *термодинамический* и *статистический*.

Термодинамика начала развиваться как чисто эмпирическая наука, и лишь впоследствии ее законы были подтверждены статистической физикой. Статистические методы дают возможность определять средние значения физических величин, позволяют более глубоко раскрыть физический смысл термодинамических законов и термодинамических характеристик, таких как температура и энтропия. «В настоящее время, — пишет И. П. Базаров в учебнике по термодинамике, — нет никаких оснований для проведения резкой грани между термодинамикой и статистической физикой...»

Общая термодинамика — наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем и происходящих в них независимо от микроскопических

характеристик системы процессах: природы частиц, образующих систему, и типов взаимодействия между ними. Это наука об энергии, о формах ее перехода от одной системы к другой и преобразовании ее в физических, химических, биологических и других процессах.

К специфическим особенностям термодинамического метода можно отнести, например, следующие. Во-первых, из-за наличия уравнения состояния, связывающего параметры состояния (для газа с постоянным числом частиц такими параметрами являются давление p , объем V и температура T), возникает возможность описывать каждое явление (процесс) многими способами. Например, для газа можно описывать процесс как зависимость давления от температуры $p(T)$ или давления от объема $p(V)$ или температуры от объема $T(V)$ и т. п. Во-вторых, кроме p , V , T функциями состояния для термодинамических систем являются: энтропия S , внутренняя энергия U и любые комбинации этих параметров.

Термодинамика является, пожалуй, единственной наукой, чьи методы используются во всех естественнонаучных исследованиях. Методы термодинамики имеют универсальный характер и используются в физике, химии, геологии, биологии и других областях естествознания. Поэтому в общей термодинамике выделились отдельные разделы. Приведем в качестве примера некоторые из них:

- статистическая термодинамика (дает молекулярно-статистическое обоснование общей термодинамике и всем ее разделам, основываясь на методах теории вероятности и математической статистики);
- физическая термодинамика;
- химическая термодинамика (изучение химического равновесия и направления химических процессов);
- термодинамика поверхностных явлений;
- электрохимическая термодинамика;
- термодинамика необратимых (неравновесных) процессов (теплопередачи, диффузии и т. п., а также процессов самоорганизации пространственных и временных структур в физико-химических явлениях) — устанавливает неравенства, указывающие направление необратимых процессов;
- термодинамика иерархических систем (изучает сложные биологические системы, открытые для обмена энергией и веществом);
- вычислительная термодинамика (используется в химической, металлургической, топливной и др. отраслях промышленности). Численные расчеты на ЭВМ условий равновесия в сложных многокомпонентных (10–100 компонентов) системах являются теоретическими основами технологических процессов, например, выбора ракетного топлива, соотношения компонентов, параметров рабочего процесса в ракетных двигателях.

Чтобы получить полное представление о термодинамике и ее методах в курсе общей физики, необходимо рассмотреть основные законы и концепции, развиваемые в каждом из указанных выше разделов. Использование законов термодинамики в различных областях человеческой деятельности —

физике, технике, химии и биологии — позволяет, во-первых, расширить кругозор обучающегося, во-вторых, понять мир в его целостности и многообразии и, в-третьих, осмыслить фундаментальную роль физических законов в явлениях природы.

Авторы выражают искреннюю признательность и благодарность рецензентам: профессорам кафедры молекулярной физики физического факультета МГУ: Алексею Иосифовичу Осипову и Александру Викторовичу Уварову, профессору кафедры химической физики химического факультета МГУ Андрею Яковлевичу Борщевскому, профессору кафедры общей физики физического факультета МГУ Владимиру Александровичу Караваеву, а также сотрудникам кафедры общей физики физического факультета МГУ: Елене Александровне Никаноровой, Александру Семеновичу Нифанову и Николаю Егоровичу Сырьеву за полезные обсуждения и ценные замечания.

ЭЛЕМЕНТЫ КОМБИНАТОРИКИ. ВЕРОЯТНОСТЬ. БИНОМИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Можно быть уверенным только в одном, что ни в чем нельзя быть уверенным. Если это утверждение истинно, то оно тем самым и ложно.

Древний парадокс

1.1. ЭЛЕМЕНТЫ КОМБИНАТОРИКИ

Число перестановок из n элементов (P_n) — число способов, которыми можно *расположить в ряд* n элементов (рис. 1.1).

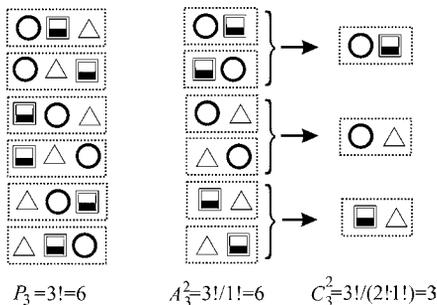


Рис. 1.1
Перестановки, размещения
и сочетания из трех элементов
(круга, квадрата и треугольника)

Число размещений из n элементов по m (A_n^m) — число способов, которыми можно *выбрать и расположить в ряд* m элементов из данного множества, содержащего n элементов. Такие группы элементов отличаются друг от друга либо самими элементами, либо порядком следования элементов внутри группы (рис. 1.1).

Число сочетаний из n элементов по m (C_n^m) — число способов, которыми можно *выбрать* m элементов из данного множества, содержащего n элементов. Такие выборки из m элементов различаются только набором элементов, без учета их взаимного расположения (рис. 1.1).

Задача 1.1. Найти число перестановок P_n из n элементов.

Решение. Без нарушения общности можно считать, что переставляемыми элементами являются числа натурального ряда $1, 2, \dots, n$.

При $n = 2$ имеются две перестановки $(1, 2)$ и $(2, 1)$, т. е. $P_2 = 2$.

При $n = 3$ на первом месте может находиться один из трех элементов. При каждом выборе первого элемента остальные два могут занимать места во всех возможных порядках, т. е. могут располагаться $P_2 = 2$ способами. Следовательно, $P_3 = 3 \cdot P_2 = 3 \cdot 2 = 3!$.

Рассуждая аналогично, для $n = 4$ получаем $P_4 = 4 \cdot P_3 = 4!$ и т. д.

Можно показать, что

$$P_n = n! \quad (1.1)$$

Справедливость (1.1) докажем методом математической индукции. Считая соотношение (1.1) верным для системы, состоящей из $(n - 1)$ элементов: $P_{n-1} = (n - 1)!$, вычисляем число перестановок для системы из n элементов. Проводя аналогичные рассуждения, получаем:

$$P_n = n \cdot P_{n-1} = n \cdot (n - 1)! = n!, \text{ ч. т. д.}$$

Ответ: $P_n = n!$

Задача 1.2. Найти число размещений A_n^m из n элементов по m .

Решение. Возьмем все перестановки из n элементов и «вырежем» в каждой из них первые m элементов, отбросив остальные $(n - m)$ элементов. При этом получим размещения из n элементов по m , но каждое размещение встречается столько раз, сколько перестановок можно составить из отброшенных $(n - m)$ элементов, т. е. P_{n-m} раз. Например, для нахождения A_4^2 заключим вырезаемые части в круглые скобки, а отбрасываемые — в фигурные:

$$\begin{array}{cccccc} (1,2) & \{(3,4)\} & (1,4) & \{(3,2)\} & (2,4) & \{(3,1)\} \\ (1,2) & \{(4,3)\} & (1,4) & \{(2,3)\} & (2,4) & \{(1,3)\} \\ (2,1) & \{(3,4)\} & (4,1) & \{(3,2)\} & (4,2) & \{(3,1)\} \\ (2,1) & \{(4,3)\} & (4,1) & \{(2,3)\} & (4,2) & \{(1,3)\} \\ (1,3) & \{(2,4)\} & (2,3) & \{(1,4)\} & (3,4) & \{(1,2)\} \\ (1,3) & \{(4,2)\} & (2,3) & \{(4,1)\} & (3,4) & \{(2,1)\} \\ (3,1) & \{(2,4)\} & (3,2) & \{(1,4)\} & (4,3) & \{(1,2)\} \\ (3,1) & \{(4,2)\} & (3,2) & \{(4,1)\} & (4,3) & \{(2,1)\} \end{array}$$

Таким образом, число размещений A_n^m меньше числа перестановок P_n в P_{n-m} раз:

$$A_n^m = \frac{P_n}{P_{n-m}} = \frac{n!}{(n-m)!}. \quad (1.2)$$

Ответ: $A_n^m = \frac{n!}{(n-m)!}$.

Задача 1.3. Найти число сочетаний C_n^m из n элементов по m .

Решение. Если в каждом сочетании выполнить все возможные перестановки, то получим все размещения, т. е.

$$A_n^m = C_n^m \cdot P_m.$$

Поэтому

$$C_n^m = \frac{A_n^m}{P_m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}. \quad (1.3)$$

Ответ: $C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}$.

Замечание. В ходе решения следующих задач обратите внимание на несколько различных интерпретаций числа сочетаний C_n^m .

Задача 1.4. Из n белых шаров m — чисто белые, а остальные $(n - m)$ — помечены крестиком: $\underbrace{OO\dots O}_m \underbrace{\otimes \otimes \dots \otimes}_{n-m}$. Сколькими разными способами все шары можно расположить в ряд?

Решение. При перестановке шаров (полное число перестановок P_n) встречаются одинаковые расположения шаров, так как в каждом выбранном расположении элементов можно $m!$ раз сделать перестановки чисто белых шаров, причем при каждой такой перестановке можно $(n - m)!$ раз переставлять шары, помеченные крестиком. Таким образом, число *различных* расположений шаров равно

$$\frac{P_n}{P_m \cdot P_{n-m}} = \frac{n!}{m!(n-m)!} = C_n^m \equiv C_n^{n-m}.$$

Вывод.

C_n^m — число различных расположений в ряд элементов двух типов : m элементов одного типа и $(n - m)$ элементов другого типа.	(1.4)
--	-------

Вопрос для самопроверки. В тире при попадании в мишень мишень переворачивается. Сколько различных возможностей имеется, чтобы при n выстрелах m раз попасть в мишени?

Ответ: число возможностей равно C_n^m — числу способов, которыми можно расположить в ряд два типа мишеней: m перевернутых и $(n - m)$ неперевернутых.

Задача 1.5. Показать (с помощью комбинаторики), что

C_n^m — биномиальный коэффициент при $a^{n-m}b^m$ в разложении многочлена $(a + b)^n$.	(1.5)
---	-------

Решение. Многочлен $(a + b)^n$ можно представить как произведение n сомножителей:

$$(a + b)^n = \underbrace{(a + b) \cdot (a + b) \cdots (a + b)}_{n \text{ сомножителей}}.$$

Раскрывая скобки, получаем сумму слагаемых. Каждое слагаемое является произведением n элементов, взятых по одному (или a , или b) из каждого сомножителя. Отличаются слагаемые *всевозможными комбинациями* элементов a и b , выбираемыми из сомножителей. Если взять m раз второе слагаемое b (первое слагаемое a при этом окажется взятым $(n - m)$ раз), то произведение будет равно $a^{n-m}b^m$. Но выбрать m раз второе слагаемое b из n биномов, содержащих только два типа элементов a и b , можно как раз C_n^m способами (1.4), ч. т. д.

Рассмотрим для примера бином $(a + b)^5$. Биномиальный коэффициент при члене a^3b^2 равен числу различных расположений в ряд элементов a и b , взятых из пяти сомножителей $C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!} = \frac{5!}{2!3!} = 10$:

$$\begin{array}{cccc}
 aabab & aabba & abbba & \\
 aaaa & bbaab & ababa & babaa \\
 baaab & baaba & bbaaa &
 \end{array}$$

Таким образом,

$$(a+b)^5 = C_5^0 b^5 + C_5^1 ab^4 + C_5^2 a^2 b^3 + C_5^3 a^3 b^2 + C_5^4 a^4 b + C_5^5 a^5,$$

или в общем виде:

$$(a+b)^n = \sum_{m=0}^n C_n^m a^m b^{n-m}.$$

Задача 1.6. Сколькими способами можно $n = 10$ одинаковых подарков распределить между $m = 6$ детьми так, чтобы каждый ребенок получил хотя бы один подарок?

Решение. Отложим каждому ребенку по одному подарку, чтобы в дальнейшем распределение оставшихся $k = (n - m) = 4$ подарков подчинялось чистой случайности. Эти $k = 4$ подарка расположим в ряд и с помощью $(m - 1)$ меток-запятых разделим их на $m = 6$ групп, число которых равно числу детей. Например,

$$\otimes, ., ., ., \otimes \otimes \otimes, ., .$$

При таком расположении меток второй, третий, пятый и шестой ребенок дополнительных подарков не получают. Число различных способов, которыми можно разделить k подарков среди m детей, равно числу различных расположений в ряд k кружков и $(m - 1)$ меток-запятых, т. е. двух типов элементов. Используя (1.4), получаем:

$$C_{k+(m-1)}^{m-1} = C_{n-1}^{m-1} = \frac{(n-1)!}{(m-1)!(n-m)!} = C_9^5 = 126.$$

Ответ: 126.

1.2. СЛУЧАЙНАЯ ВЕЛИЧИНА. ВЕРоятность

Случайная величина (и **случайное событие**) — это величина, значение которой (результат случайного события) зависит от случая, т. е. не может быть заранее предсказано. Существует вероятность, с которой случайная величина принимает каждое возможное значение.

Число доступных состояний N_0 случайной величины — это полное число возможных значений, которые может принимать случайная величина.

Например, при бросании игральной кости на верхней грани может оказаться любое число — случайная величина, принимающая значения 1, 2, 3, 4, 5, 6. Таким образом, число доступных состояний для игральной кости равно шести: $N_0 = 6$.

Частотная вероятность P_i какого-либо случайного события равна отношению числа благоприятных состояний N_i (из числа доступных состояний) к полному числу N_0 равновероятных доступных состояний случайной величины:

$$P_i = \frac{N_i}{N_0}. \quad (1.6)$$

Например, при бросании игральной кости число случаев, при которых выпадает цифра, кратная трем, равно двум (это цифры 3 и 6), а вероятность выпадения цифры, кратной трем, равна $P = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$. Естественно, что частотная вероятность удовлетворяет условию нормировки:

$$\sum_i P_i = \sum_i \frac{N_i}{N_0} = \frac{1}{N_0} \sum_i N_i = 1, \quad \boxed{\sum_i P_i = 1}. \quad (1.7)$$

Обратим внимание на то, что приведенные в п. 1.1 задачи посвящены вычислению числа благоприятных способов N_i , при которых данное событие может осуществиться, и определению полного числа N_0 доступных состояний системы. Таким образом, результаты этих задач могут быть использованы для подсчета вероятностей событий P_i , а следовательно, и для предсказания наиболее вероятных событий.

Задача 1.7. В ящике находятся $n = 9$ карточек с изображением целых цифр от 1 до 9. Вынимаемые одна за другой $m = 5$ карточек укладываются в ряд, образуя пятизначное число. С какой вероятностью это число равно 12345 (событие y)?

Решение. Поскольку заданное число можно получить только одним способом $N_y = 1$. Число N_0 различных пятизначных чисел, которые можно составить из 9 цифр, равно числу размещений из $n = 9$ по $m = 5$. Таким образом,

$$P_y = \frac{1}{A_n^m} = \frac{1}{A_9^5} = \frac{4!}{9!} = \frac{1}{15120} \approx 6,6 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ: $P_y = 1/15120 \approx 6,6 \cdot 10^{-5}$.

Задача 1.8. Одинаковые шары, число которых равно n , случайным образом раскладывают по k ящикам. С какой вероятностью все шары окажутся в одном из ящиков (событие y)?

Решение. Поскольку номер ящика может быть любым событие y может осуществиться k способами и число благоприятных исходов $N_y = k$. Число доступных состояний равно числу способов, которыми n шаров можно разложить по k ящикам, а оно (как и в задаче 1.6) определяется числом сочетаний (1.4):

$$N_0 = C_{n+(k-1)}^{k-1} \equiv C_{n+(k-1)}^n = \frac{(n+k-1)!}{n!(k-1)!}.$$

Следовательно, для искомой вероятности получаем

$$P_y = \frac{N_y}{N_0} = \frac{k!n!}{(n+k-1)!}.$$

Ответ: $P_y = \frac{N_y}{N_0} = \frac{k!n!}{(n+k-1)!}$.

1.3. ВЕРОЯТНОСТЬ СЛОЖНЫХ СОБЫТИЙ

Введем обозначения сложных событий.

Событие, состоящее в осуществлении события A_1 или A_2 , будем обозначать как $(A_1 + A_2)$, т. е.

$$(A_1 + A_2) \equiv (A_1 \text{ или } A_2). \quad (1.8)$$

Событие, связанное с одновременным появлением событий A и B , обозначим как событие AB , т. е.

$$(AB) \equiv (A \text{ и } B). \quad (1.9)$$

Появление события A при условии, что произошло событие B (ранее или одновременно), будем обозначать как A/B , т. е.

$$(A/B) \equiv (A \text{ при условии, что произошло } B). \quad (1.10)$$

КЛАССИФИКАЦИЯ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ СОБЫТИЯМИ

События A_1 и A_2 называются **несовместимыми**, если появление одного из них делает невозможным появление второго:

$$P(A_1 A_2) = 0. \quad (1.11)$$

События A и B называются **независимыми**, если появление любого из них не зависит от того, произошло другое событие или нет:

$$P(A/B) = P(A). \quad (1.12)$$

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕМЫ ДЛЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ СЛОЖНЫХ СОБЫТИЙ

ФОРМУЛЫ СЛОЖЕНИЯ

1. Вероятность суммы несовместимых событий A_1 и A_2 (т. е. вероятность появления события A_1 или A_2) равна сумме их вероятностей:

$$P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2). \quad (1.13)$$

2. В общем случае для любых двух событий A и B вероятность суммы этих событий (т. е. вероятность появления события A или B) равна

$$P(A + B) = P(A) + P(B) - P(AB). \quad (1.14)$$

Первое слагаемое учитывает возможность появления события A без события B и события A , совместного с событием B (событие AB). Второе слагаемое также учитывает эту возможность (событие BA). Чтобы в вероятности $P(A$ или $B)$ дважды не учитывать событие (AB) , в формуле (1.14) вероятность $P(AB)$ вычитается.

ФОРМУЛЫ УМНОЖЕНИЯ

1. В общем случае вероятность появления событий (A и B) равна

$$P(AB) = P(B) \cdot P(A/B) \equiv P(A) \cdot P(B/A). \quad (1.15)$$

2. Для независимых событий $P(A/B) = P(A)$ и

$$P(AB) = P(A) \cdot P(B). \quad (1.16)$$

Задача 1.9. Определить вероятность выпадения либо цифры 6, либо цифры 5 при однократном бросании игральной кости.

Решение. Так как события являются несовместимыми, то с учетом (1.13) находим:

$$P(A_5 + A_6) = P(A_5) + P(A_6) = 1/6 + 1/6 = 1/3.$$

Ответ: 1/3.

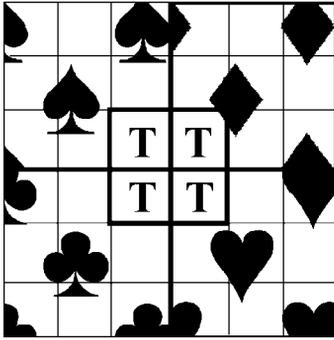


Рис. 1.2

В левом верхнем углу пики (9 карт), в правом верхнем — буби (9 карт), в нижнем левом — крести (9 карт), в правом нижнем — черви (9 карт). Тузы (Т) каждой масти изображены в центре

Задача 1.10. Какова вероятность вытащить из колоды, содержащей $n = 36$ карт, либо карту пиковой масти (событие A), либо туза (событие T)?

Решение. Схематическое изображение колоды из 36 карт представлено на рис. 1.2. События A и T являются совместимыми, поэтому вероятность вытащить либо пики (событие A), либо туза (событие T) определяется в соответствии с формулой (1.14):

$$P(A + T) = P(A) + P(T) - P(AT),$$

где

$$P(A) = 9/36 = 1/4;$$

$$P(T) = 4/36 = 1/9.$$

Вероятность изъятия туза пиковой масти $P(AT)$ (пика и туз) можно вычислить по формуле (1.15) $P(AT) = P(A) \cdot P(T/A)$, где $P(T/A)$ — вероятность вытащить туза (T) при условии, что это пики (A), равна

$$P(T/A) = \frac{\text{число тузов пик}}{\text{число карт пик}} = \frac{1}{9} \quad \text{и} \quad P(AT) = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{9} = \frac{1}{36}.$$

В итоге вероятность искомого события

$$P(A + T) = P(A) + P(T) - P(AT) = 1/4 + 1/9 - 1/36 = 1/3.$$

Действительно, карты, удовлетворяющие условию задачи, — это пики (9 карт) и 3 туза других мастей, т. е. 12 карт из 36 (рис. 1.2). Таким образом, вероятность $P(A + B) = 12/36 = 1/3$.

Ответ: 1/3.

Задача 1.11. Определить вероятность того, что при n бросках игральной кости выпадает одна и та же, наперед заданная цифра (событие A).

Решение. Так как n бросаний кости являются независимыми,

$$P(\underbrace{AA\dots A}_{n \text{ членов}}) = [P(A)]^n = \frac{1}{6^n},$$

где $P(A) = 1/6$ — вероятность благоприятного исхода при однократном бросании.

Ответ: $P(A^n) = [P(A)]^n = 1/6^n$.

1.4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА. МИКРО- И МАКРОСОСТОЯНИЯ. БИНОМИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Тот, кто видит рост вещей с начала, тот имеет самое лучшее представление о них.

Аристотель

Статистическая система — это совокупность большого числа частиц (атомов, молекул и т. д.), изучаемых методами статистической физики.

Простейшей системой, близкой к реальным молекулярным системам, является *идеальный одноатомный газ*. Но и эта система достаточно сложна, так как каждая частица из $n \sim 10^{19}$ см⁻³ (n — число молекул идеального газа, находящихся в одном кубическом сантиметре, при нормальных условиях: давлении $p = 1$ атм и температуре $T \sim 0^\circ\text{C}$) имеет *шесть степеней свободы*: три координаты и три компоненты импульса, например: x, y, z, p_x, p_y, p_z . Значения импульсов и координат любой частицы в произвольный момент времени невозможно предсказать точно. Поэтому все шесть параметров, определяющих состояние молекулы, являются случайными величинами, а молекулярная система — статистической системой.

Целью анализа статистических систем является определение их макроскопических характеристик (макропараметров). Например, в случае идеального газа нас интересуют полная энергия системы и суммарное действие всех молекул на стенки сосуда, т. е. давление и др. Суммарную характеристику запишем в виде

$$A(t) = \sum_{i=1}^n a_i(t),$$

где $A(t)$ — значение суммарной характеристики в момент времени t ; $a_i(t)$ — значение этой характеристики для i -й частицы.

Принципиально, что каждое слагаемое $a_i(t)$ можно было бы рассчитать на основании законов механики (при известных начальных условиях). Однако практически это сделать невозможно. Поскольку значения $a_i(t)$ зависят от большого числа факторов, характеристики $A(t)$ и $a_i(t)$ рассматриваются как случайные величины и описываются статистически.

Статистический метод описания базируется на знании «микроскопического строения» системы. Поэтому *статистическая теория является микроскопической*.

Микропараметры — характеристики одной частицы статистической системы, определяющие ее состояние в этой системе случайных величин.

Микросостояние статистической системы — это состояние, задаваемое значениями всех случайных величин для всех частиц системы, что соответствует наиболее подробному описанию системы.

Макропараметр — величина, которая может быть определена с помощью макроскопических измерений, ее значение зависит от суммарного действия всех частиц системы.

Макросостояние — состояние системы, описанное с помощью макроскопически измеряемых параметров — макропараметров.

Функция (закон) распределения случайной величины — это функция, определяющая вероятность каждого состояния из числа доступных состояний или плотность вероятности (см. определение ниже) случайной величины.

Цель описания случайной величины — получение функции распределения случайной величины, которая используется для вычисления средних значений макроскопических параметров и стандартных отклонений от средних значений:

описание		определение
случайной величины	\Rightarrow	статистический закон
		\Rightarrow
		средних значений
		макропараметров.

Рассмотрим сначала *системы, значения случайных величин в которых не связаны с энергией системы*. В частности, для идеального газа к такой системе случайных величин относятся координаты частиц при условии, что газ не находится в каком-либо потенциальном поле.

Перед тем как перейти к рассмотрению идеального газа как статистической системы, рассмотрим простейшую модель статистической системы, определим основные характеристики статистических систем, введем понятие статистического метода описания систем случайных величин и рассмотрим действие статистических законов на примере следующей задачи.

Задача 1.12. Четыре $n = 4$ одинаковые монеты одновременно подбрасываются и падают орлом (o) или решкой (r) вверх. Какова вероятность $P(n, m)$ выпадения m решек при одном броске? Число выпадающих решек при одном опыте в данной задаче является макропараметром. Каково среднее значение $\langle m \rangle$ числа выпадающих решек, если опыты продолжают достаточно долго (в пределе бесконечно долго)? Найти стандартное отклонение σ_m числа m выпадающих решек от среднего значения $\langle m \rangle$.

Решение. Выпадение орла (o) или решки (r) для одной монеты является случайной величиной. Суммарное число m решек в системе (макропараметр системы), состоящей из четырех случайных величин, также является случайной величиной. При описании макроскопической случайной величины (числа решек в системе) используем два подхода: эмпирический и статистический.

ЭМПИРИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ СЛУЧАЙНОЙ ВЕЛИЧИНЫ

Вычисление вероятности выпадения m решек эмпирическим путем основано на определении частоты появления случайного события.

Частота появления случайного события — отношение числа благоприятных исходов опытов $N(m)$ к полному числу N произведенных опытов: $N(m)/N$.

Проведем (мысленно) следующий эксперимент. Каждому из студентов предлагается сделать один опыт: *бросить монету четыре раза* и подсчитать число выпавших решек и орлов. Результаты всех опытов записываются на доске. В табл. 1.1 представлены данные опытов $N_{\text{exp}} = 20$ студентов. В табл. 1.2 обобщены опыты $N_{\text{exp}} = 10$ первых студентов, в табл. 1.3 — опыты всех $N_{\text{exp}} = 20$ студентов.

На рис. 1.3 представлены зависимости частот $v(m) = N(m)/N_{\text{exp}}$ появления m решек в N_{exp} опытах (у N_{exp} студентов) в зависимости от m . Видим, что частота появления зависит от N_{exp} . Однако если увеличивать число экспериментов (студентов), то не монотонно, но с увеличением числа опытов N_{exp} разброс точек на графике будет уменьшаться и гистограмма будет приближаться к некоторой окончательной форме, определяющей **статистический закон**:

$$\text{вероятность появления } m \text{ решек при бесконечном числе опытов} \quad \lim_{N_{\text{exp}} \rightarrow \infty} v(m) = \lim_{N_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{N(m)}{N_{\text{exp}}} = P(m). \quad (1.17)$$

Таблица 1.1

Данные опытов 20 студентов

№ опыта	Число решек m	Число орлов	№ опыта	Число решек m	Число орлов
1	2	2	11	2	2
2	3	1	12	1	3
3	0	4	13	0	4
4	3	1	14	0	4
5	1	3	15	2	2
6	2	2	16	1	3
7	2	2	17	2	2
8	2	2	18	1	3
9	3	1	19	2	2
10	4	0	20	3	1

Таблица 1.2

Обобщенные опыты первых 10 студентов

Для $N_{\text{exp}} = 10$ опытов		
m	$N(m)$	$N(m)/N_{\text{exp}}$
0	1	0,1
1	1	0,1
2	4	0,4
3	3	0,3
4	1	0,1

Таблица 1.3

Обобщенные опыты всех 20 студентов

Для $N_{\text{exp}} = 20$ опытов		
m	$N(m)$	$N(m)/N_{\text{exp}}$
0	3	0,15
1	4	0,20
2	8	0,40
3	4	0,20
4	1	0,05

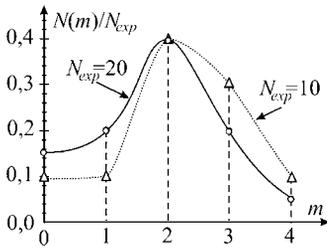


Рис. 1.3

Частота $\nu(m) = \frac{N(m)}{N_{\text{эксп}}}$ появления m решек в $N_{\text{эксп}}$ опытах в зависимости от m при $N_{\text{эксп}} = 10$ и $N_{\text{эксп}} = 20$

В механике, например, зная силы, действующие на материальную точку известной массы, можно «предсказать» движение точки, основываясь на законах динамики. Аналогично, основываясь на полученной зависимости $P(n, m)$ — законе статистики, можно «предсказать», например, у какого числа студентов $N(3)$ выпадет 3 решки, если в эксперименте принимают участие N студентов, каждый из которых подбрасывает монету четыре раза:

$$N(3) = N \cdot P(n = 4, m = 3) = N \cdot P(4, 3).$$

«Предсказание» это будет не точным (в отличие от механики), а наиболее вероятным.

Можно предсказать (и это главное!) наиболее вероятное значение макропараметра m . Не точное состояние системы (в отличие от механики), а наиболее вероятное ее состояние. Статистический закон распределения макропараметра числа решек $P(n, m)$ (вероятность из общего числа n опытов иметь m благоприятных) в данной задаче описывается *биномиальным законом*. Напомним, что $P(n, m)$ — это вероятность, с которой в системе из n частиц m частиц находятся в благоприятном состоянии. Вывод аналитической формулы биномиального закона $P(n, m)$ наиболее нагляден при статистическом описании системы.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ВЕЛИЧИН

Статистическое описание микроскопической случайной величины (одной частицы системы) включает в себя определение всех возможных (доступных) состояний этой величины и вероятностей, с которыми она их принимает, т. е. определение закона распределения случайной величины.

В нашем случае случайная величина может принимать только два значения: орел или решка, выпадение которых равновероятно. Обозначим значения случайной величины u_i .

Поскольку благоприятным, т. е. интересующим нас исходом является выпадение решки, определим случайную величину следующим образом:

$$u_i = \begin{cases} u_1 = 1 & \text{при выпадении решки;} \\ u_2 = 0 & \text{при выпадении орла.} \end{cases} \quad (1.18)$$

Учитывая условие нормировки вероятности

$$\sum_i P(u_i) = 1, \quad (1.19)$$

получаем для вероятности выпадения решки $p = 1/2$, орла — $q = 1 - p = 1/2$.

В табл. 1.4 отражено полное описание случайной величины.

Полное описание случайной величины

Номер состояния i	Доступные состояния случайной величины	Значение случайной величины u_i	Вероятность состояний случайной величины $P(u_i)$
1	r — решка	1	$p = 1/2$
2	0 — орел	0	$q = 1 - p = 1/2$

Воспользуемся следующей *схемой статистического описания макроскопической случайной величины*.

1. Анализ доступных *микросостояний системы*.
2. Подсчет полного числа доступных микросостояний G_0 .
3. Использование основного постулата статистической физики и определение вероятности любого доступного микросостояния системы — P_s .



Основной постулат статистической физики — постулат равной априорной вероятности: если изолированная система находится в равновесии, то ее можно обнаружить с равной вероятностью в любом из доступных микросостояний:

$$P_s = 1/G_0. \quad (1.20)$$

4. Описание возможных макросостояний системы и определение их термодинамической $\Gamma(n, m)$ и математической $P(n, m)$ вероятности.

Термодинамическая вероятность макросостояния $\Gamma(n, m)$ — число микросостояний, которыми оно осуществляется.

Математическая вероятность макросостояния $P(n, m)$ равна отношению термодинамической вероятности $\Gamma(n, m)$ к полному числу G_0 доступных микросостояний системы:

$$P(n, m) = \Gamma(n, m)/G_0 = \Gamma(n, m) \cdot P_s. \quad (1.21)$$

В данной задаче система случайных величин состоит из $n = 4$ монет.

Рассмотрим $N \rightarrow \infty$ одинаковых статистических систем — **ансамбль статистических систем** (одинаковых, т. е. удовлетворяющих тем же условиям, что и рассматриваемая система). Запишем весь спектр доступных микросостояний ансамбля систем (два левых столбца в табл. 1.5).

Так как случайная величина может принимать только два значения — или 0 (орел), или 1 (r — решка), полное число доступных состояний G_0 системы равно

$$G_0 = 2^n = 2^4 = 16. \quad (1.22)$$

Действительно,

$$\text{для } n = 1 \quad G_0 = (0 + r) = 2;$$

$$\text{для } n = 2 \quad G_0 = (0 + r) \cdot (0 + r) = (00) + (0r) + (r0) + (rr) = 2^2 = 4;$$

$$\text{для } n = 3 \quad G_0 = (0 + r) \cdot (0 + r) \cdot (0 + r) = 2^3 = 8;$$

...

$$\text{для любого } n \quad G_0 = (0 + r)^n = 2^n.$$

Описание состояний ансамбля систем

Микроскопическое описание		Описание макросостояний		
№ микро- состояния s	Доступные микросостояния	Значение макро- параметра m (числа решек)	Т/д вероятность макросостояния $\Gamma(n, m)$	Частотная веро- ятность макросо- стояния $P(n, m)$
1	0 0 0 0	0	$\Gamma(4, 0) = C_4^0 = 1$	$1/16 = 0,0625$
2	r 0 0 0	1	$\Gamma(4, 1) = C_4^1 = 4$	$4/16 = 0,25$
3	0 r 0 0			
4	0 0 r 0			
5	0 0 0 r			
6	r r 0 0	2	$\Gamma(4, 2) = C_4^2 = 6$	$6/16 = 0,375$
7	r 0 r 0			
8	r 0 0 r			
9	0 r r 0			
10	0 r 0 r			
11	0 0 r r	3	$\Gamma(4, 3) = C_4^3 = 4$	$4/16 = 0,25$
12	r r r 0			
13	r r 0 r			
14	r 0 r r			
15	0 r r r	4	$\Gamma(4, 4) = C_4^4 = 1$	$1/16 = 0,0625$
16	r r r r			

Вероятность каждого i -го микросостояния (табл. 1.5) определяется на основании постулата (1.20), удовлетворяющего условию нормировки:

$$\sum P_s = 1. \quad (1.23)$$

Таким образом, с учетом равной вероятности всех доступных микросостояний

$$P_s = 1/\Gamma_0 = 1/16. \quad (1.24)$$

Число различных микросостояний с одним и тем же числом решек — m , т. е. термодинамическая вероятность $\Gamma(n, m)$ в нашем случае равна C_n^m — числу сочетаний из n (числа частиц в системе) по m :

$$\Gamma(n, m) = C_n^m. \quad (1.25a)$$

Закон распределения для числа решек (частотная вероятность выпадения m решек) имеет вид:

$$P(n, m) = \frac{\Gamma(n, m)}{\Gamma_0} = \frac{C_n^m}{2^n} = \frac{n!}{2^n m!(n-m)!}. \quad (1.25b)$$

Для данной задачи

$$P(4, m) = C_4^m \frac{1}{2^4} = \frac{4!}{m!(4-m)!} \cdot \frac{1}{16}. \quad (1.26)$$

Гистограмма зависимости частотной вероятности $P(n, m)$ (1.26) от значения макропараметра m приведена на рис. 1.4 для $n = 4$ и $n = 10$ в двух вариантах изображения.

Закон распределения числа решек (1.25б) является биномиальным законом, принимающим конкретный вид (1.25б) для данной задачи.

Общая форма записи биномиального закона распределения:

$$P(n, m) = C_n^m p^m q^{n-m}, \quad (1.27)$$

где (n, m) — вероятность состояния, в котором из n частиц системы m частиц находятся в благоприятных микросостояниях; p — вероятность, с которой каждая частица находится в благоприятном состоянии; $q = 1 - p$ — вероятность, с которой каждая частица находится в неблагоприятном состоянии (с которой частица не находится в благоприятном состоянии); $p^m q^{n-m}$ — вероятность одного состояния системы $(m, (n - m))$, в котором m частиц находятся в благоприятном состоянии, а $(n - m)$ частиц — в неблагоприятном. Например, первые m случайных величин имеют благоприятное значение с вероятностью p , а оставшиеся $(n - m)$ — неблагоприятное значение с вероятностью $q = 1 - p$. Заметим, что в общем случае $p^m q^{n-m}$ — вероятность состояния, а не микросостояния, в чем легко убедиться на примере следующей задачи 1.13. C_n^m — число сочетаний из n по m , равное числу различных состояний $(m, (n - m))$, вероятность каждого из которых равна $p^m q^{n-m}$.

Биномиальный закон применим для следующих систем случайных величин:

- идентичных;
- независимых;
- не влияющих на энергию системы;
- принимающих дискретный ряд значений, которые относительно m -макропараметра могут быть разделены на две категории значений: условно называемых благоприятными (интересующими нас) или неблагоприятными (не интересующими нас) значениями.

1.5. НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОЕ И СРЕДНЕЕ ЗНАЧЕНИЯ. ДИСПЕРСИЯ СЛУЧАЙНОЙ ВЕЛИЧИНЫ, ПОДЧИНЯЮЩЕЙСЯ БИНОМИАЛЬНОМУ ЗАКОНУ

Наивероятнейшее значение случайной величины x_{mp} , принимающей дискретный ряд значений x_i , соответствует условию максимального значения вероятности при $x = x_{mp}$:

$$P(x_i) \Big|_{x=x_{mp}} = P_{\max}. \quad (1.28)$$

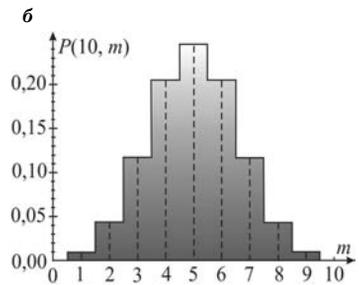
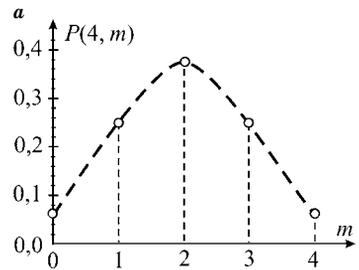


Рис. 1.4
Гистограмма зависимости частотной вероятности $P(n, m)$ от значения макропараметра m :
а — для $n = 4$; б — для $n = 10$.

Среднее значение любой функции $\varphi(x_i)$ от дискретной случайной величины x , принимающей значения x_i с вероятностью $P(x_i)$, вычисляется по формуле

$$\langle \varphi(x) \rangle = \sum_i \varphi(x_i) P(x_i). \quad (1.29)$$

Дисперсия случайной величины — это среднее значение квадрата отклонения случайной величины x от ее среднего значения:

$$\sigma_x^2 = \langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \quad (1.30)$$

где среднее значение случайной величины и среднее значение квадрата случайной величины определяются согласно (1.29):

$$\langle x^2 \rangle = \sum_i x_i^2 P(x_i); \quad (1.31)$$

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i P(x_i). \quad (1.32)$$

Стандартное отклонение случайной величины от ее среднего значения равно квадратному корню из дисперсии:

$$\sigma_x = \sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}. \quad (1.33)$$

Рассмотрим два способа (I и II) вычислений среднего значения числа решек $\langle m \rangle$ и стандартного отклонения σ_m , основанных на использовании функции распределения для макропараметра $P(m)$ (в данной задаче числа решек m) или функции распределения для отдельной случайной величины $P(u)$.

I способ. Использование расчетных значений для функции распределения макропараметра $P(n, t)$ (табл. 1.5) и гистограммы.

Из гистограммы зависимости $P(4, t)$ наивероятнейшее значение равно

$$m_{mp} = 2.$$

Используя (1.29), для среднего числа решек $\langle m \rangle$ при бросании четырех монет получаем:

$$\langle m \rangle = \sum_{m=0}^4 m \cdot P(m) = 0 \cdot \frac{1}{16} + 1 \cdot \frac{4}{16} + 2 \cdot \frac{6}{16} + 3 \cdot \frac{4}{16} + 4 \cdot \frac{1}{16} = 2. \quad (1.34)$$

Следует отметить, что совпадение наивероятнейшего и среднего значений

$$m_{mp} = \langle m \rangle = 2$$

характерно не только для данной задачи, но и для любых систем, содержащих большое число частиц и подчиняющихся биномиальному закону распределения.

Вычисляя $\langle m^2 \rangle$ по стандартной формуле (1.31)

$$\langle m^2 \rangle = \sum_{m=0}^4 m^2 P(m) = 0 \cdot \frac{1}{16} + 1 \cdot \frac{4}{16} + 4 \cdot \frac{6}{16} + 9 \cdot \frac{4}{16} + 16 \cdot \frac{1}{16} = 5$$

и используя (1.34), получаем

$$\sigma_m = \sqrt{5 - 2^2} = 1. \quad (1.35)$$

II способ. Расчет с использованием функции распределения $P(u_i)$ микро-скопической случайной величины u_i (см. табл. 1.4) на основании идентичности и независимости частиц системы.

Определим в самом общем случае среднее значение $\langle m \rangle$ и дисперсию σ_m^2 макроскопической величины:

$$m = \sum_{j=1}^n u_{ij},$$

где j — индекс частицы системы; i — индекс значения случайной величины.

Величины $\langle m \rangle$ и $\langle m^2 \rangle$ можно выразить через $\langle u_i \rangle$ и $\langle u_i^2 \rangle$:

$$\langle m \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^n u_{ij} \right\rangle = \sum_{j=1}^n \langle u_{ij} \rangle; \quad (1.36)$$

$$\langle m^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{j=1}^n u_{ij} \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{j=1}^n u_{ij}^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{j \neq k} u_{ij} u_{ik} \right\rangle. \quad (1.37)$$

\uparrow
 $n(n-1)$ членов

Второе слагаемое в (1.37) содержит $n(n-1)$ членов, так как каждый из n членов суммы $\sum_{j=1}^n u_{ij}$ умножается на каждый из оставшихся, т. е. на $(n-1)$.

Учитывая идентичность и независимость случайных величин, преобразуем (1.36) и (1.37):

$$\langle m \rangle = \sum_{j=1}^n \langle u_{ij} \rangle = n \cdot \langle u_i \rangle; \quad (1.38)$$

$$\langle m^2 \rangle = \sum_{j=1}^n \langle u_{ij}^2 \rangle + \sum_{k \neq j} \langle u_{ij} u_{jk} \rangle = n \langle u_i^2 \rangle + n(n-1) \langle u_i \rangle^2. \quad (1.39)$$

С учетом (1.38) и (1.39) для σ_m^2 имеем:

$$\sigma_m^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = n \{ \langle u_i^2 \rangle - \langle u_i \rangle^2 \}. \quad (1.40)$$

Вычисления средних значений $\langle u_i^2 \rangle$ и $\langle u_i \rangle$ для отдельной случайной величины, функция распределения которой известна, проводим по формулам (1.31) и (1.32):

$$\langle u_i \rangle = \sum_i u_i \cdot P(u_i) = 1 \cdot p + 0 \cdot q = p;$$

$$\langle u_i^2 \rangle = \sum_i u_i^2 \cdot P(u_i) = 1^2 \cdot p + 0^2 \cdot q = p.$$

Подставляя полученные значения в (1.38) и (1.40), находим среднее значение и дисперсию макропараметра m :

$$\boxed{\langle m \rangle = np}; \quad (1.41)$$

$$\boxed{\sigma_m^2 = \langle \Delta m^2 \rangle = npq}. \quad (1.42)$$

В частном случае для числа решет в системе при $n = 4$, $p = q = 1/2$ имеем

$$\langle m \rangle = np = 4 \cdot (1/2) = 2;$$

$$\sigma_m = \sqrt{4 \cdot (1/2) \cdot (1/2)} = 1.$$

Замечание. Функция распределения $P(n, m)$ для m -макропараметра (см. рис. 1.4) показывает, что, в отличие от микросостояний, *макросостояния не равновероятны.*

Ответ: $P(n, m) = \frac{\Gamma(n, m)}{\Gamma_0} = \frac{C_n^m}{2^n}$, $P(4, m) = \frac{C_4^m}{2^4} = \frac{4!}{m!(4-m)!} \cdot \frac{1}{16}$, $\langle m \rangle = np = 2$, $\sigma_m = \sqrt{npq} = 1$.

Вопрос для самопроверки. Чему равно полное число доступных состояний системы из n идентичных случайных величин, если каждая случайная величина может принимать k равновероятных значений?

Ответ: $\Gamma_0 = k^n$. Например, бросаем два раза $n = 2$ шестигранный кубик, на каждой стороне которого изображены цифры от 1 до 6. Тогда $k = 6$ и возможны следующие варианты (микросостояния):

$$(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) \times \\ \times (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6),$$

где $1 \leq \alpha_i \leq 6$ — цифра на верхней грани кубика. Все доступные микросостояния для кубика отображены в первом сомножителе, для второго — во втором. Раскрывая скобки, получаем $\Gamma_0 = 6^2$ слагаемых — число различных микросостояний. Для n бросаний $\Gamma_0 = 6^n$.

Задача 1.13. При бросании кубика выпадение любой цифры от 1 до 6 равновероятно. Пусть благоприятным исходом является выпадение цифры 5, а неблагоприятным — выпадение любой другой цифры, тогда $p = 1/6$, $q = 5/6$. Какова вероятность $P(prq)$ при броске трех таких кубиков получить результат prq : первые два кубика в благоприятном состоянии, а третий — в неблагоприятном? И какова вероятность $P(n = 3, m = 2)$ при бросании трех кубиков получить два (любых) кубика с цифрой 5 наверху?

Решение. Состояние prq осуществляется в следующих пяти микросостояниях: 5, 5, 1; 5, 5, 2; 5, 5, 3; 5, 5, 4; 5, 5, 6, т. е. термодинамическая вероятность $\Gamma(prq) = 5$. Полное число доступных микросостояний для системы из трех кубиков $\Gamma_0 = 6^3$, вероятность любого из них $P = 1/\Gamma_0 = 1/6^3$. Таким образом, вероятность состояния prq

$$P(prq) = \Gamma(prq)/\Gamma_0 = 5/6^3.$$

Используя биномиальное распределение, для $P(3, 2)$ находим:

$$P(n = 3, m = 2) = C_3^2 p^2 q^1 = 15/6^3.$$

Заметим, что $P(prq) = p^2 q$, а $P(n = 3, m = 2) = C_n^m P(prq)$, где $C_n^m = C_3^2 = 3$ — число различных состояний из числа благоприятных: (prq) , (pqr) , (qpr) .

Ответ: $P(prq) = 5/6^3$, $P(n = 3, m = 2) = 15/6^3$.

1.6. НЕПРЕРЫВНАЯ СЛУЧАЙНАЯ ВЕЛИЧИНА. ФУНКЦИЯ ПЛОТНОСТИ ВЕРОЯТНОСТИ

1. Вероятность того, что значение случайной величины x , принимающей непрерывный ряд значений, находится в интервале $(x, x + dx)$, пропорциональна ширине dx этого интервала:

$$P(x, x + dx) = f(x)dx.$$

Функция $f(x)$ описывает распределение случайной величины и называется **функцией плотности вероятности**. Она равна отношению вероятности $P(x, x + dx)$ того, что значение случайной величины находится в бесконечно малом интервале значений $(x, x + dx)$, к величине этого интервала dx :

$$f(x) = \frac{P(x, x + dx)}{dx}. \quad (1.43)$$

Вероятность $P(x_1, x_2)$ того, что значение случайной величины x находится в интервале от x_1 до x_2 , равна

$$P(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx.$$

2. *Условие нормировки* для функции плотности вероятности (1.43):

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 1. \quad (1.44)$$

Вычисление средних значений $\langle \varphi(x) \rangle$ проводится по аналогии с (1.29):

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)f(x)dx. \quad (1.45)$$

3. Пусть две случайные величины x и y связаны друг с другом *функционально* $y = y(x)$, причем связь между ними *однозначная*: каждому значению x соответствует одно значение y и, наоборот, каждому y соответствует одно значение x . В этом случае вероятность $P_x(x, x + dx) = f(x)dx$ того, что значение случайной величины x находится в интервале $(x, x + dx)$, и вероятность $P_y(y, y + dy) = \Psi(y)dy$ того, что значение случайной величины $y = y(x)$ находится в интервале $(y, y + dy)$, одинаковы:

$$P(y, y + dy) = P(y(x), y(x) + dy(x)) = P(x, x + dx) \text{ или} \\ \Psi(y) |dy| = f(x) |dx|.$$

Действительно, рассмотрим N_0 частиц (в пределе бесконечный ансамбль частиц $N_0 \rightarrow \infty$), каждая из которых характеризуется случайными величинами x и y . Число частиц $N(y, y + dy)$, имеющих значение случайной величины y в интервале $(y, y + dy)$, при однозначной связи $x = y(x)$ совпадает с числом частиц $N(x, x + dx)$, имеющих значение случайной величины x

в интервале $(x, x + dx)$, где $dx = \left[\frac{dx}{dy} \right] dy$. Используя частотное определение вероятности:

$$P(x, x + dx) = f(x) |dx| = \lim_{N_0 \rightarrow \infty} \frac{N(x, x + dx)}{N_0} = \\ = \lim_{N_0 \rightarrow \infty} \frac{N(y, y + dy)}{N_0} = P(y, y + dy) = \Psi(y) |dy|,$$

получаем

$$\boxed{f(x)dx = \Psi(y)dy.}$$

Дифференциалы dx и dy берутся по модулю, так как входящие в формулы вероятности положительны.

Заметим, что плотности вероятности для функционально связанных случайных величин не обязательно равны друг другу:

$$f(x) \neq \Psi(y(x)).$$

Задача 1.14. С помощью деревянного бруска длиной 1 м измеряется расстояние 50 м. При этом брусок последовательно укладывается 50 раз, причем каждый раз ставится метка, соответствующая концу бруска. Эта операция сопряжена с ошибками, и расстояние между двумя соседними метками на земле в точности не равно метру. Известно, что расстояния между двумя последовательными метками с равной вероятностью лежат в интервале от 99,8 см до 100,2 см и не выходят за эти пределы. Среднее значение измеренного расстояния после 50-кратной укладки бруска равно 50 м. Найти полную ошибку, вычислив стандартное отклонение измеренного расстояния.

Решение. 1. Выбор статистической системы случайных величин. В данной задаче статистическая система будет состоять из $n = 50$ случайных величин. За случайную величину можно взять x_i — отклонение расстояния между соседними $(i + 1)$ и i метками от 1 м.

2. Описание случайной величины. В задаче случайная величина x_i принимает непрерывный ряд значений в интервале $-0,02 \leq x \leq +0,02$.

По условию задачи плотность вероятности $f(x) = f_0 = \text{const}$ при $-0,2 \leq x \leq 0,2$ (рис. 1.5). Величина f_0 может быть определена из условия нормировки функции плотности вероятности (1.44):

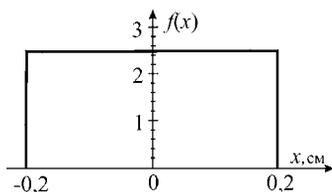


Рис. 1.5
Функция плотности вероятности отклонения расстояния между соседними метками от 1 м

$$\int_{-0,2}^{0,2} f_0 dx = 1. \quad (1.46)$$

Из (1.46) получаем

$$f(x) = f_0 = 2,5 \text{ см}^{-1}. \quad (1.47)$$

3. Нахождение средних значений.

Суммарная ошибка в результате 50-кратной укладки равна

$$y = \sum_{i=1}^{50} x_i. \quad (1.48)$$

По аналогии с вычислением средних значений II способом (1.38) и (1.40) находим

$$\langle y \rangle = n\langle x \rangle; \quad (1.49)$$

$$\sigma_y^2 = \langle \Delta y^2 \rangle = n\sigma_x^2 = n\{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2\}. \quad (1.50)$$

Используя функцию плотности вероятности (1.47) для случайной величины x , по формуле (1.45) имеем

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-0,2}^{+0,2} xf(x)dx = \int_{-0,2}^{+0,2} 2,5xdx = 0 \text{ см}; \\ \langle x^2 \rangle &= \int_{-0,2}^{+0,2} x^2f(x)dx = \int_{-0,2}^{+0,2} 2,5x^2dx = \frac{4}{3} \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \approx 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2. \end{aligned}$$

Подставив полученные значения в (1.49) и (1.50), получаем

$$\langle y \rangle = n\langle x \rangle = 0 \text{ см};$$

$$\sigma_y^2 = n\langle x^2 \rangle = \frac{2}{3} \text{ см}^2; \quad \sigma_y = \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 0,8 \text{ см}.$$

Ответ: полная ошибка равна $\approx 0,8$ см.

Вопрос для самопроверки. В условиях предыдущей задачи найдите функцию плотности вероятности $\Psi(y)$ для случайной величины $y_i = x_i^2$ и с ее помощью определите $\langle y \rangle$.

Ответ: связь $y = x^2$ не является однозначной, так как одному y соответствуют два значения x : $x_1 = +\sqrt{y}$ и $x_2 = -\sqrt{y}$. Поэтому

$$\Psi(y)dy = f(x_1 = \sqrt{y})dx + f(x_2 = -\sqrt{y})dx = 2f(x)dx$$

и

$$\begin{aligned} \Psi(y) &= 2f(x) \frac{dx}{dy} = 2 \cdot 2,5 \cdot \frac{1}{2\sqrt{y}} = \frac{2,5}{\sqrt{y}}; \\ \langle x^2 \rangle = \langle y \rangle &= \int_0^{0,04} y\Psi(y)dy = \int_0^{0,04} 2,5\sqrt{y}dy = \frac{4}{3} \cdot 10^{-2} \text{ см}^2. \end{aligned}$$

Задача 1.15. (Временная вероятность.) Смещение простого классического гармонического осциллятора изменяется во времени по закону $x = A\cos(\omega t + \varphi)$, где ω — угловая частота колебаний; A — их амплитуда; φ — начальная фаза, которая с равной вероятностью может принимать любое значение в интервале $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Найдите плотность вероятности $\Psi(x)$ (или вероятность $P(x, x + dx) = \Psi(x)dx$) того, что смещение данного осциллятора в фиксированный момент времени t находится в интервале значений $(x, x + dx)$.

Решение. В данной задаче следует выделить две случайные величины: начальную фазу осциллятора φ и смещение x осциллятора. Поэтому рассмотрим два способа решения.

1-й способ основан на рассмотрении фазы φ как случайной величины.

Описание случайной величины. Случайная величина φ принимает значения в интервале $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ с равной вероятностью $f(\varphi) = f_0 = \text{const}$, которая находится из условия нормировки:

$$\int_0^{2\pi} f(\varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} f_0 d\varphi = 1.$$

Отсюда

$$f(\varphi) = f_0 = \frac{1}{2\pi}. \quad (1.51)$$

Необходимо определить плотность вероятности $\Psi(x)$ другой случайной величины x , функционально связанной с φ по закону $x = A \cos(\omega t + \varphi)$.

Из-за неоднозначности связи x и φ (рис. 1.6) в области определения случайной величины $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ имеем:

$$\Psi(x_1) |dx| = f(\varphi_1) |d\varphi| + f(\varphi_2) |d\varphi|. \quad (1.52)$$

Учитывая, что

$$f(\varphi_1) = f(\varphi_2) = f(\varphi) = \frac{1}{2\pi},$$

можем записать:

$$\Psi(x) |dx| = 2f(\varphi) |d\varphi|. \quad (1.53)$$

В соответствии с (1.53)

$$\Psi(x) = 2f(\varphi) \left| \frac{d\varphi}{dx} \right| = \frac{2f(\varphi)}{\left| \frac{dx}{d\varphi} \right|} = \frac{1}{\pi \sqrt{A^2 - x^2}}, \quad (1.54)$$

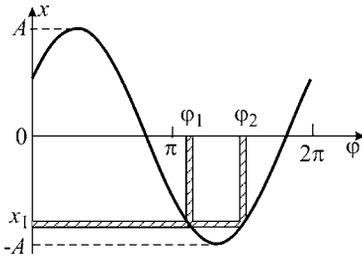
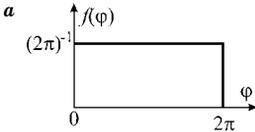


Рис. 1.6

Смещения осцилляторов в зависимости от их начальной фазы в некоторый фиксированный момент времени



б

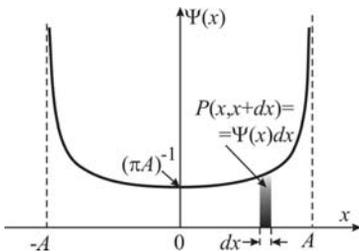


Рис. 1.7

Функция плотности вероятности (а) $f(\varphi)$, с которой осциллятор имеет заданную начальную фазу, и (б) $\Psi(x)$, с которой осциллятор имеет заданное смещение в некоторый момент времени

где учтено, что

$$\begin{aligned} \left| \frac{dx}{d\varphi} \right| &= \left| \frac{d(A \cos(\omega t + \varphi))}{d\varphi} \right| = \\ &= A \sin(\omega t + \varphi) = \sqrt{A^2 - x^2}. \end{aligned}$$

Таким образом, две случайные величины x и φ , связанные друг с другом функционально $x = A \cos(\omega t + \varphi)$, имеют разные плотности вероятности (рис. 1.7а, б).

2-й способ. Рассмотрим один осциллятор в течение длительного времени $t \rightarrow \infty$. Начальная фаза этого осциллятора $\varphi = \text{const}$, но значение ее неизвестно (и может быть равновероятно любым из интервала $0 \leq \varphi \leq 2\pi$).

Этот способ вычисления функции плотности вероятности $\Psi(x)$ основан на **временном определении вероятности**: вероятность \tilde{P}_j , с которой случайная величина находится в j -со-

стоянии, равна пределу отношения времени пребывания в этом состоянии t_j ко времени наблюдения t_{exp} при $t_{\text{exp}} \rightarrow \infty$:

$$\tilde{P}_j = \lim_{t_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \left[\frac{t_j}{t_{\text{exp}}} \right]. \quad (1.55)$$

Вероятность того, что в данный момент времени осциллятор имеет координату x в интервале $x, x + dx$, по определению (1.55) равна

$$\tilde{P}_j = \tilde{\Psi}(x)dx = \lim_{t_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \left[\frac{t(x, x + dx)}{t_{\text{exp}}} \right]. \quad (1.56)$$

Учитывая периодичность движения осциллятора, весь интервал времени наблюдения t_{exp} можно разбить на k периодов T_0 : $t_{\text{exp}} = kT_0$. В течение одного периода случайная величина бывает в интервале $(x, x + |dx|)$ дважды: время $|dt_1|$ при прямом движении и $|dt_2| = |dt_1|$ при обратном движении (здесь, как и раньше, по смыслу записи $|dt|$ и $|dx|$ — модули соответствующих дифференциалов). Следовательно,

$$\tilde{\Psi}(x)dx = \lim_{t_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \left[\frac{t(x, x + dx)}{t_{\text{exp}}} \right] = \lim_{k \rightarrow \infty} \left[\frac{k(|dt_1| + |dt_2|)}{kT_0} \right] = \frac{2|dt|}{T_0}. \quad (1.57)$$

Из (1.57) вытекает, что

$$\tilde{\Psi}(x) = \frac{2|dt|}{T_0|dx|},$$

а поскольку

$$\left| \frac{dx}{dt} \right| = A\omega |\sin(\omega t + \varphi)| = \frac{2\pi}{T_0} \sqrt{A^2 - [A \cos(\omega t + \varphi)]^2} = \frac{2\pi}{T_0} \sqrt{A^2 - x^2},$$

окончательно получаем:

$$\tilde{\Psi}(x) = \frac{1}{\pi \sqrt{A^2 - x^2}}. \quad (1.58)$$

Вывод. Одинаковые результаты (1.54) и (1.58) решения задачи двумя способами подтверждают справедливость **эргодической гипотезы**, согласно которой частотное и временное определения вероятностей совпадают, а усреднение случайной величины по времени за время наблюдения $t_{\text{exp}} \rightarrow \infty$ тождественно усреднению случайной величины по ансамблю, содержащему $N_{\text{exp}} \rightarrow \infty$ идентичных статистических систем:

$$P(x, x + dx) = \lim_{N_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{N(x, x + dx)}{N_{\text{exp}}} = \tilde{P}(x, x + dx) = \tilde{\Psi}(x)dx = \lim_{t_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{t(x, x + dx)}{t_{\text{exp}}}.$$

Приведем в заключение **четыре определения вероятности макросостояния.**

Эмпирическая вероятность m -макросостояния для дискретных случайных величин:

1) предел частоты $N(m)/N_{\text{exp}}$ появления m благоприятных исходов у одной системы случайных величин при числе опытов $N_{\text{exp}} \rightarrow \infty$

$$\lim_{N_{\text{exp}} \rightarrow \infty} v(m) = \lim_{N_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{N(m)}{N_{\text{exp}}} = P(m);$$

2) предел отношения числа $N(m)$ систем с m -макропараметром к полному числу N_{sis} систем в ансамбле при $N_{\text{sis}} \rightarrow \infty$

$$\lim_{N_{\text{sis}} \rightarrow \infty} \frac{N(m)}{N_{\text{sis}}} = P(m).$$

Эмпирическая вероятность m -макросостояния для системы, состояние которой непрерывно изменяется со временем:

3) предел отношения времени $t(m)$ пребывания системы в m -макросостоянии ко времени наблюдения T_{exp} при $T_{\text{exp}} \rightarrow \infty$

$$\lim_{T_{\text{exp}} \rightarrow \infty} \frac{t(m)}{T_{\text{exp}}} = P(m).$$

Статистическая вероятность:

4) отношение числа $N(m)$ благоприятных состояний к числу доступных состояний Γ_0

$$\frac{N(m)}{\Gamma_0} = P(m).$$

Вероятности, соответствующие первому и второму определениям, с очевидностью одинаковы.

Вероятности, соответствующие первому и третьему определениям, равны друг другу на основании эргодической гипотезы.

Вероятности, соответствующие первому и четвертому определениям, равны друг другу на основании основного постулата статистической физики.

1.7. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ФОРМЫ БИНОМИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПУАССОНА И ГАУССА

Биномиальный закон $P(N, m) = \frac{N!}{m!(N-m)!} p^m q^{N-m}$ приводится к виду

$$P(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} e^{-\langle m \rangle}, \quad (1.59)$$

называемому **распределением Пуассона**, при следующих трех условиях:

- 1) число частиц (случайных величин) $N \gg 1$ (в пределе $N \rightarrow \infty$);
- 2) вероятность p реализации благоприятного события для одной случайной величины очень мала: $p \ll 1$;
- 3) $Np = \text{const}$.

Как и для биномиального распределения, для распределения Пуассона среднее значение случайной величины $\langle m \rangle = Np$ и дисперсия $\sigma_m^2 = Npq$.

Характерной особенностью распределения Пуассона (1.59) является его зависимость только от среднего значения m -макропараметра $\langle m \rangle = Np$. Распределение Пуассона не зависит ни от числа опытов N , ни от вероятности появления искомой случайной величины p в каждом отдельном опыте, как в случае биномиального распределения.

Это распределение часто используется в тех случаях, когда нужно найти вероятность обнаружения небольшого числа объектов ($\langle m \rangle \ll N$) в $N \gg 1$ про-

изведенных опытах (случайных выборках) при условии, что вероятность появления этих объектов в каждом опыте мала ($p \ll 1$).

Нормальное распределение Гаусса. Другим важным предельным случаем биномиального распределения является непрерывное распределение Гаусса, функция плотности вероятности которого имеет вид:

$$P_G(m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(m-\langle m \rangle)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1.61)$$

где $\langle m \rangle = Np$ — среднее значение макропараметра m ; $\sigma = \sigma_m = \sqrt{Npq}$ — среднеквадратичное отклонение от среднего значения. Распределение Гаусса используется

- 1) для систем с большим числом частиц $N \gg 1$ (как и в случае распределения Пуассона): $N \rightarrow \infty$;
- 2) для значений m , близких к $\langle m \rangle$;
- 3) при малом шаге изменения макропараметра $\Delta m \ll \sigma$.

Высокий и острый при $N \gg 1$ максимум биномиального распределения $P(m)$ заменяется непрерывной (так как $\Delta m \ll \sigma$) экспоненциальной функцией Гаусса:

$$P(m) = P_G(m)dm.$$

При этом несколько отличаются крылья, соответствующие значениям m , для которых $P(m) \ll P(\langle m \rangle)$.

Заметим, что вычисления по формуле распределения Гаусса гораздо проще вычислений по формуле биномиального распределения, так как распределение Гаусса не содержит факториалов.

Примером применения распределения Гаусса является расчет относительного числа пуль $\frac{dN}{N}$, попавших в площадку dS с координатами $(x, y, 0)$ при стрельбе в мишень (параллельно оси OZ) с намерением попасть в центр $(0, 0, 0)$.

Функция плотности вероятности для x -координаты пули имеет стандартный вид (1.61):

$$f_G(x) = \frac{1}{\sigma_x\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}\right).$$

Плотность вероятности попадания в точку с координатой $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ равна $f_G(r) = f_G(x) \cdot f_G(y)$, так как случайные величины x и y являются независимыми. Для σ^2 имеем

$$\sigma^2 = \langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 2\langle x^2 \rangle = 2\sigma_x^2.$$

Таким образом, вероятность отклонения r пули от центра ($r = 0$) описывается распределением Гаусса с плотностью вероятности

$$f_G(r) = \frac{1}{\pi\sigma^2} e^{-r^2/\sigma^2}.$$

Среднее относительное число пуль, попадающих в площадку $dS = dx dy$, равно

$$\frac{dN(x, y)}{N} = \frac{1}{\pi\sigma^2} e^{-(r/\sigma)^2} dx dy,$$

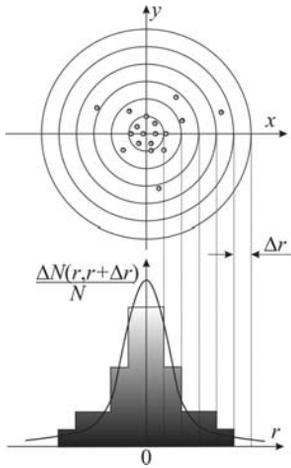


Рис. 1.8
Мишень с отметками от пуль (сверху). Гистограмма попадания $N = 18$ пуль в кольца шириной Δr и вероятность попадания пули на расстоянии r от центра мишени

а попадающих в кольцо с радиусом r и площадью $dS = 2\pi r dr$ (рис. 1.8)

$$\frac{dN(r)}{N} = \frac{1}{\pi\sigma^2} e^{-(r/\sigma)^2} 2\pi r dr. \quad (1.62)$$

На рис. 1.8 изображена функция плотности вероятности $f_G(r)$ и гистограмма попадания $N = 18$ пуль в кольца, имеющие одинаковую ширину Δr .

Замечание. Распределению Гаусса (или нормальному распределению), описывающему вероятность малых отклонений от среднего значения, подчиняется широкий круг случайных величин. Если случайная величина зависит от большого числа (в пределе $N \rightarrow \infty$, а реально при $N \geq (30/50)$) независимых случайных факторов, каждый из которых не превалирует над остальными, то такая случайная величина распределена по нормальному закону.

Вернемся к задаче 1.14, где определялась суммарная ошибка при измерении метровым бруском расстояния 50 м. Распределение ошибки x_i в каждом из $N = 50$ опытов в этой задаче прямоугольное, равновероятное, а суммарная ошибка $y = \sum_i x_i$, так-

же являющаяся случайной величиной, подчиняется распределению Гаусса с плотностью вероятности

$$f_G(y) = C e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}, \quad (1.63)$$

где константа C находится из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_G(y) dy = 1.$$

Используя табличное значение интеграла

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2},$$

получаем

$$C = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}.$$

Дисперсия случайной величины y , полученная в задаче, равна $\sigma_y^2 = n\langle x^2 \rangle = 2/3 \text{ см}^2$.

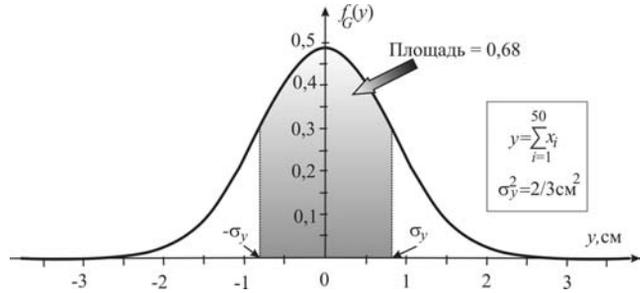
Таким образом, для плотности вероятности распределения ошибки, измеряемой в сантиметрах, получаем формулу (рис. 1.9):

$$f_G(y) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3y^2}{4}}, \quad (1.64)$$

с помощью которой можно определить, например, вероятность того, что ошибка лежит в интервале $-0,01 \text{ см} < y < +0,01 \text{ см}$. Поскольку ширина интерва-

Рис. 1.9

График функции плотности вероятности $f_G(y)$ (1.64) для случайной величины y , являющейся суммарной ошибкой, при 50-кратной укладке метровой линейки (задача 1.14). Среднее значение ошибки $\langle y \rangle = 0$, дисперсия $\sigma^2 = 2/3$. Затемненная площадь равна вероятности попадания ошибки в интервал $-\sigma_y < y < +\sigma_y$



ла мала: $\Delta y = 0,02 \text{ см} \ll \sigma = \sqrt{2/3} \text{ см} \approx 0,82 \text{ см}$, можно воспользоваться приближенным вычислением:

$$P_G \approx f_G(0)\Delta y = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} 0,02 \approx 9,8 \cdot 10^{-3} \approx 1\%.$$

Задача 1.16. В среднем на 1000 лотерейных билетов приходится один выигрышный. Какова вероятность хоть что-нибудь выиграть при покупке:

1) 100 билетов; 2) 1000 билетов?

Решение. Покупку одного билета можно рассматривать как один опыт (одно испытание).

В первом случае проводятся $N = 100$ испытаний ($N \gg 1$). По условию задачи вероятность выигрыша в одном испытании равна

$$p = \frac{1}{1000} \ll 1. \quad (1.65)$$

Среднее число выигрышных билетов $\langle m_1 \rangle$ при $N = 100$ испытаниях

$$\langle m_1 \rangle = Np = 100/1000 = 0,1 \ll N. \quad (1.66)$$

При таких условиях для определения вероятности $P(m)$ произвольного числа m выигрышных билетов применимо распределение Пуассона (1.59), которое при $\langle m_1 \rangle = 0,1$ принимает вид:

$$P(m) = (0,1)^m \exp[(-0,1)/m!]. \quad (1.67)$$

Расчет по формуле (1.67) вероятностей:

- отсутствия выигрыша $m = 0: P(0) = 0,9048;$
- выигрыша одного билета $m = 1: P(1) = 0,0905;$
- выигрыша двух билетов $m = 2: P(2) = 0,0045;$
- выигрыша трех билетов $m = 3: P(3) = 0,0002.$

Вероятность хоть что-нибудь выиграть

$$P(m \geq 1) = 1 - P(0) = 1 - 0,9048 = 0,0952 \quad (1.68)$$

немного больше, чем вероятность выигрыша одного билета, и составляет около 10%.

Поскольку во втором случае покупается в 10 раз больше билетов, можно ли ожидать, что в 10 раз возрастет и вероятность хоть что-нибудь выиграть (1.68), т. е. что вероятность будет близка к единице?

Проводя аналогичные расчеты, как и в первом случае, получаем:

$$p = \frac{1}{1000} \ll 1,$$

среднее число выигрышных билетов $\langle m_2 \rangle$ при $N = 1000$ испытаниях: $\langle m_2 \rangle = Np = 1 \ll N$; распределение Пуассона (1.59)

$$P(m) = \exp[-1/m!]. \quad (1.69)$$

При этом вероятность хоть что-нибудь выиграть

$$P(m \geq 1) = 1 - P(0) = 1 - 1/e = 0,63.$$

Ответ: 1) 0,0952; 2) 0,63.

Вопрос для самопроверки. Какова вероятность того, что среди 100 билетов не меньше двух выигрышных?

Ответ: $P(m \geq 2) = 1 - \{P(0) + P(1)\} = 0,0047$.

Задача 1.17. Радиоактивный источник испускает α -частицы, которые регистрируются со средней частотой $\nu = 0,4$ частиц в секунду. Какова вероятность зарегистрировать точно m частиц за время $\tau = 10$ с?

Решение. Покажем сначала, что вероятность $P(m)$ того, что за время τ будет зарегистрировано m частиц, определяется распределением Пуассона. Для этого разделим мысленно интервал времени эксперимента $\tau = 10$ с на большое число малых интервалов Δt . Так как α -частицы испускаются случайным образом, вероятность испускания в течение любого из интервалов Δt не зависит от того, испускались ли частицы в другие интервалы Δt . Интервал Δt возьмем настолько малым, чтобы вероятность излучения частицы за Δt была очень мала. Учитывая, что в среднем за время $(1/\nu)$ секунды излучается одна частица, выберем

$$\Delta t = 0,01 \cdot (1/\nu).$$

Таким образом, в каждом интервале Δt производится независимое испытание на появление α -частицы, а число испытаний

$$N = \frac{\tau}{\Delta t} = 400 \gg 1.$$

При этом среднее значение m -макропараметра

$$\langle m \rangle = \nu\tau = 4 \ll N,$$

а вероятность регистрации α -частицы в одном испытании (в интервале Δt) равна

$$p = \frac{\langle m \rangle}{N} = 0,01 \ll 1.$$

Следовательно, применимо распределение Пуассона (1.59), которое при $\langle m \rangle = 4$ принимает вид

$$P(m) = \frac{4^m e^{-4}}{m!}. \quad (1.70)$$

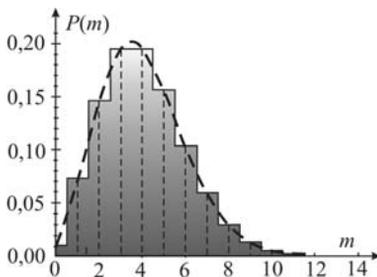


Рис. 1.10

Гистограмма дискретного распределения Пуассона для $\langle m \rangle = 4$

Результаты вычисления $P(m)$ с помощью распределения Пуассона (1.70) и по (1.27) для биномиального распределения

m	$P_P(m) = \frac{4^m e^{-4}}{m!}$	$P_B(m) = C_N^m p^m (1-p)^{N-m} = \frac{400!}{(400-m)!m!} \cdot 0,01^m \cdot 0,99^{400-m}$	$\frac{P_P(m) - P_B(m)}{P_B(m)} \cdot 100\%$
0	0,0183	0,0180	1,6667
1	0,0733	0,0725	1,1034
2	0,1465	0,1462	0,2052
3	0,1954	0,1959	-0,2552
4	0,1954	0,1964	-0,5092
5	0,1563	0,1571	-0,5092
6	0,1042	0,1045	-0,2871
7	0,0595	0,0594	0,1684
8	0,0298	0,0295	1,0169
9	0,0132	0,0130	1,5385
10	0,0053	0,0051	3,9216
	$\sum_{m=0}^{10} P(m) = 0,9972$	$\sum_{m=0}^{10} P(m) = 0,9976$	

Заметим, что вероятность (1.70) регистрации m α -частиц за время τ зависит только от $\langle m \rangle = \nu\tau$ и не зависит от числа делений N и величины интервала Δt .

Результаты вычисления $P(m)$ с помощью распределения Пуассона (1.70) и для сравнения по формуле (1.27) для биномиального распределения приведены в табл. 1.6.

На рис. 1.10 изображена гистограмма дискретного распределения Пуассона для $\langle m \rangle = 4$.

Распределение Пуассона описывает вероятность появления уникальных редких событий. Учитывая это, легко проанализировать следующие особенности распределения Пуассона.

Вопросы для самопроверки.

1. Одинаковы ли вероятности $P(\langle m \rangle - 1)$ и $P(\langle m \rangle + 1)$ одного и того же единичного отклонения от среднего значения в разные стороны?

2. Одинаковы ли вероятности P_1 — зарегистрировать одну частицу за $\tau_1 = 5$ с и P_2 — зарегистрировать две частицы за $\tau_2 = 10$ с?

3. Одинаковы ли вероятности P_1 — за $\tau_1 = 5$ с зарегистрировать среднее значение m -макропараметра $\langle m \rangle_1 = \nu\tau_1 = 2$ частицы и P_2 за $\tau_2 = 10$ с зарегистрировать среднее значение m -макропараметра $\langle m \rangle_2 = \nu\tau_2 = 4$ частицы?

4. Изобразите на одном графике $P_1(m)$ при $\langle m \rangle = 2$ и $P_2(m)$ при $\langle m \rangle = 4$.

Ответы:

1. $P(\langle m \rangle - 1) > P(\langle m \rangle + 1)$ — несимметричность относительно среднего значения.

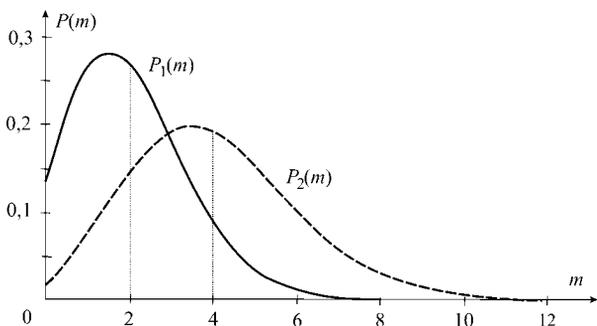


Рис. 1.11
 $P(m)$ имеет максимум вблизи $\langle m \rangle$, величина которого уменьшается с ростом $\langle m \rangle$, так как растет область значимых (где $P(m)$ заметно отличается от нуля) значений m , а по условию нормировки $\sum_m P(m) = 1$

2. $P_1 > P_2$, так как $P_1 = P(1, \langle m \rangle = \nu\tau_1 = 2) = 2e^{-2} = 0,2707$, а $P_2 = P(2, \langle m \rangle = \nu\tau_2 = 4) = 4e^{-4}/2 = 0,1465$.
3. $P_1 > P_2$, так как $P_1 = P(2, \langle m \rangle = 2) = 0,2707$, $P_2 = P(4, \langle m \rangle = 4) = 0,1954$.
4. См. рис. 1.11.

Задача 1.18. Простейшей моделью макромолекулы является **свободно сочлененная полимерная цепь** (приложение 12.3). Такая макромолекула представляет собой одномерную полимерную цепочку, состоящую из одинаковых звеньев цепи (**мономеров**) — жестких сегментов, обозначенных на рис. 1.12 направленными отрезками прямых \mathbf{u}_i . **Звенья цепи** могут поворачиваться друг относительно друга, т. е. как бы «шарнирно» соединены друг с другом. Образуется цепь длиной $L = Na$, где a — длина одного звена, N — число звеньев в линейной цепочке. В синтетических полимерах $N \sim 10^2 - 10^3$, в биологических макромолекулах число звеньев достигает $N \sim 10^9$.

В **идеальной полимерной цепи** взаимодействие (кроме «шарнирного» крепления) между звеньями цепи отсутствует, так что угол между векторами \mathbf{u}_i и \mathbf{u}_{i+1} (соседними звеньями) является случайной величиной и может принимать с равной вероятностью любое значение от нуля до 2π . Во внешней среде (например, в растворе) полимерная цепь всегда существует в виде рыхлого клубка. **Клубок** представляет собой «размазанное облако» звеньев: относительно более плотное в центре и менее плотное на периферии. Вектор \mathbf{R} , направленный от начала цепи N (начала первого звена) к концу C (концу последнего звена цепи), характеризует размер макромолекулы. Определите средний размер R идеальной свободно сочлененной полимерной цепи и вероятность $P(R)$, с которой размер цепи имеет определенное значение. Постройте зависимость $P(R)$ для $N_1 = 10$, $N_2 = 20$, $N_3 = 30$ при $a = 0,01$.

Решение. Расположение звеньев в пространстве, а также пространственное движение отдельных атомов или групп атомов определяют **конформационные свойства** полимерных макромолекул, связанные с числом различных способов взаимного расположения звеньев. Вероятность перехода из одной конформации в другую характеризуется **термодинамической** (статической) **гибкостью** макромолекул. Конформационные свойства обуславливают основные особенности биологических и синтетических полимеров. Полимерные молекулы обладают большим набором конформаций, способностью к кон-

формационным перестройкам при изменении температуры, растворителя и т. п., широким диапазоном гибкости.

Размер макромолекулы является макроскопической случайной величиной, значение которой связано со случайным направлением звеньев цепи \mathbf{u}_i :

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i. \quad (1.71)$$

Среднее значение $\langle \mathbf{R}_0 \rangle = 0$, так как все направления \mathbf{R} равновероятны. Поэтому за размер макромолекулы принимается среднеквадратичное, усредненное по всевозможным конфигурациям клубка значение вектора \mathbf{R} , соединяющего концы цепи (рис. 1.12):

$$R = \sqrt{\langle R^2 \rangle}. \quad (1.72)$$

Используя (1.71), получаем

$$R^2 = \langle R^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N u_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N u_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle u_i u_j \rangle. \quad (1.73)$$

Второе слагаемое в (1.73) содержит $N(N-1)$ членов, каждый из которых равен нулю, так как $\langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle = a^2 \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$ (угол θ_{ij} между векторами \mathbf{u}_i и \mathbf{u}_j при

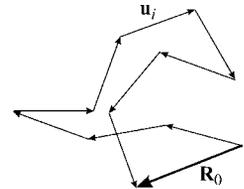


Рис. 1.12

Свободно сочлененная полимерная цепь в виде N шарнирно соединенных жестких сегментов длины a . $R = \sqrt{\langle R^2 \rangle}$ — характерный размер клубка, образованного полимерной цепочкой

Рис. 1.13
Функция плотности вероятности $f_G(\mathbf{R})$ для $N = 10$, $N = 20$ и $N = 30$ при $a^2 = 0,015$

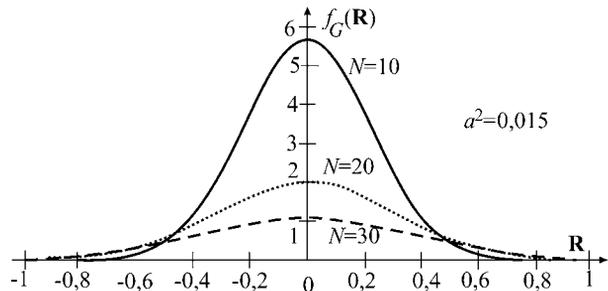
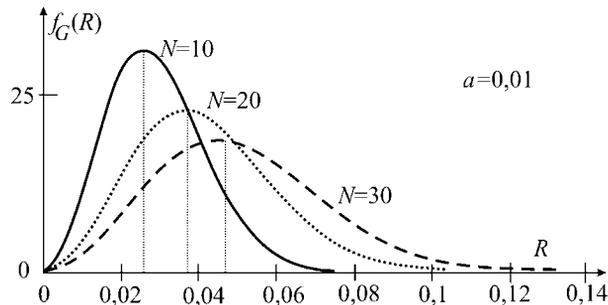


Рис. 1.14
Плотность вероятности (1.79) при $N = 10$, $N = 20$ и $N = 30$



свободном сочленении звеньев с равной вероятностью принимает любое значение в интервале $0 \leq \theta_{ij} \leq 2\pi$). В общем случае значение $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$ характеризует жесткость цепи. Для абсолютно жесткой (прямолинейной) цепи $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 1$, так как все углы $\theta_{ij} = 0$.

Первое слагаемое в (1.73) содержит N одинаковых слагаемых $\langle \mathbf{u}_i^2 \rangle = a^2$, поэтому

$$R^2 = \langle \mathbf{R}^2 \rangle = Na^2 = La \quad (1.74)$$

и

$$R = \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle} = a\sqrt{N} = \sqrt{La}. \quad (1.75)$$

Из (1.75) следует, что с ростом числа звеньев длина цепочки $L \sim N$ растет быстрее, чем размер клубка $R \sim \sqrt{N}$. При $N \gg 1$ средний размер макромолекулы много меньше длины цепи. Это означает, что из множества возможных конформаций сильно вытянутые ($R \sim L$) конформации маловероятны, а термодинамически более вероятными являются конформации в виде беспорядочно запутанного в пространстве клубка, в котором возможно существование значительно большего числа конформаций, чем в состоянии вытянутой нити.

Такая форма клубкообразных макромолекул, среднеквадратичный линейный размер которых $\sim \sqrt{N}$ (1.75), называется **гауссовым клубком**.

Поскольку для свободно сочлененной цепи вектора \mathbf{u}_i можно считать независимыми, вероятность, с которой цепь характеризуется значением макропараметра R , описывается распределением Гаусса. **Функция плотности вероятности** для компоненты размера макромолекулы (например, R_x) имеет стандартный вид (1.63):

$$f_G(R_x) = A_1 \exp\left(-\frac{R_x^2}{2\langle R_x^2 \rangle}\right). \quad (1.76)$$

Из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_G(R_x) dR_x = 1$$

получаем выражение для константы:

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle R_x^2 \rangle}}. \quad (1.77)$$

Так как $f_G(\mathbf{R}) = f_G(R_x) \cdot f_G(R_y) \cdot f_G(R_z)$ и

$$\langle R^2 \rangle = \langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle = 3\langle R_x^2 \rangle,$$

для плотности вероятности, имея заданную величину и направление \mathbf{R} , получаем:

$$f_G(\mathbf{R}) = A_1^3 \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2\langle R^2 \rangle}\right)$$

и окончательно, с учетом (1.75) и (1.77):

$$f_G(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2Na^2}\right). \quad (1.78)$$

Как следует из (1.78) и рис. 1.13, максимальная вероятность соответствует состоянию клубка с $\mathbf{R} = 0$. Чтобы определить плотность вероятности $f_G(R)$ и иметь заданный размер R независимо от направления вектора \mathbf{R} , нужно учесть, что

$$f_G(\mathbf{R})d\tau = f_G(\mathbf{R}) \cdot 4\pi R^2 dR = f_G(R)dR,$$

где $d\tau = 4\pi R^2 dR$ — объем сферического слоя, а $f_G(\mathbf{R})d\tau$ — вероятность, с которой конец вектора \mathbf{R} у клубка заканчивается в объеме этого слоя. Зависимость плотности вероятности

$$f_G(R) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Na^2}\right) 4\pi R^2, \quad (1.79)$$

с которой клубок имеет размер R , для трех случаев с разным числом звеньев представлена на рис. 1.14, где принято $a = 0,01$ (в условных единицах).

Ответ: $R = \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle} = a\sqrt{N}$, $P(R) = f_G(R)dR =$
 $= \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Na^2}\right) 4\pi R^2 dR.$

Задача 1.19. В закрытом сосуде, имеющем объем $V = 1 \text{ м}^3$, при нормальных условиях (давления $p_A = 1 \text{ атм} \approx 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T = 273, 15 \text{ К}$) находится идеальный газ (молекулярная статистическая система), на который не действуют внешние силовые поля. Состояние каждого элемента статистической системы (молекулы газа) полностью определяется шестью независимыми параметрами: $x, y, z, \mathbf{v}_x, \mathbf{v}_y, \mathbf{v}_z$. Последние три параметра связаны с энергетическим состоянием системы, а x, y, z не оказывают влияния на энергию, так как внешние силовые поля отсутствуют. В объеме V выделен малый объем $w = 1 \text{ см}^3$: $w \ll V$.

1. Определите среднее число частиц $\langle m \rangle$ в объеме w и среднеквадратичное отклонение от среднего σ_m .

2. С какой вероятностью объем w окажется пустым?

3. Определите вероятность $P(\langle m \rangle)$ того, что в объеме w наблюдается среднее число $\langle m \rangle$ молекул газа.

4. Сколько молекул δ должно покинуть объем w , чтобы вероятность этого состояния $P(\langle m \rangle - \delta)$ была в e раз меньше вероятности, с которой в объеме w насчитывается $\langle m \rangle$ частиц: $P(\langle m \rangle - \delta) = \frac{P(\langle m \rangle)}{e}$?

Решение. Радиус-вектор частицы является случайной величиной, все значения которой можно разделить на две категории.

1. Радиус-вектор соответствует точкам в объеме w . Это благоприятные значения координат, которые каждая молекула принимает с вероятностью

$$p = \frac{w}{V}. \quad (1.80)$$

Заметим, что в модели идеального газа молекулы считаются материальными точками, поэтому вероятность появления частицы в объеме w не зависит от наличия в нем других частиц.

2. Радиус-вектор соответствует точкам вне выделенного объема w . Это неблагоприятные значения координат, которые молекула принимает с вероятностью

$$q = 1 - p = 1 - \frac{w}{V}. \quad (1.81)$$

При условиях задачи для определения макроскопических характеристик системы применимо биномиальное распределение:

$$P(m) = \frac{N!}{m!(N-m)!} p^m q^{N-m}, \quad (1.82)$$

$$\langle m \rangle = Np = \frac{N}{V} w = nw, \quad (1.83)$$

где N — полное число молекул в объеме V ; $n = N/V$ — средняя концентрация молекул.

$$\sigma_m^2 = Npq = nw \frac{V-w}{V} \approx nw = \langle m \rangle. \quad (1.84)$$

1. Используя уравнение состояния идеального газа (будет получено ниже) $p_A = n_0 k_B T$ (где постоянная Больцмана $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), находим среднюю концентрацию молекул:

$$n_0 = \frac{p_A}{k_B T} \approx 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}; \quad (1.85)$$

по формуле (1.83) определяем среднее число молекул в объеме $w = 1 \text{ см}^3$:

$$\langle m \rangle = n_0 w = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ частиц}; \quad (1.86)$$

и по формуле (1.84) — стандартное отклонение от среднего $\langle m \rangle$:

$$\sigma_m = \sqrt{\langle m \rangle} \approx 5,2 \cdot 10^9 \text{ частиц}.$$

2. По биномиальному распределению объем w окажется пустым ($m = 0$) с вероятностью

$$\begin{aligned} P(0) &= q^N = \left(1 - \frac{1}{10^6}\right)^{2,7 \cdot 10^{25}} = \\ &= \exp \ln[(1 - 10^{-6})^{2,7 \cdot 10^{25}}] \approx \exp[-2,7 \cdot 10^{19}]. \end{aligned}$$

Для получения ответа на второй вопрос задачи можно было также воспользоваться распределением Пуассона, так как $w \ll V$, N — велико и

$$p = \frac{w}{V} \ll 1, \quad (1.87)$$

$$\langle m \rangle = N \frac{w}{V} \ll N. \quad (1.88)$$

Поэтому

$$P(0) = \langle m \rangle^0 e^{-\frac{\langle m \rangle}{0!}} = e^{-2,7 \cdot 10^{19}}.$$

Как видим, вероятность отсутствия молекул газа в выбранном объеме w пренебрежимо мала.

3. Благодаря условиям (1.87)–(1.88) вычисление вероятности $P(\langle m \rangle)$ значительно проще выполнить, используя распределение Гаусса (1.61), чем биномиальное распределение.

Подставляя в распределение Гаусса

$$P_G(m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(m-\langle m \rangle)^2}{2\sigma^2}}$$

значения $\sigma_m = \sqrt{\langle m \rangle} \approx 5,2 \cdot 10^9$ и $m = \langle m \rangle$, получаем:

$$P_G(\langle m \rangle) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \approx 7,7 \cdot 10^{-11}. \quad (1.89)$$

Заметим, что $7,7 \cdot 10^{-11}$ — это максимальное значение вероятности, вероятность любого другого числа частиц m в объеме w будет меньше. Такая маленькая вероятность означает, что максимум распределения Гаусса для молекул в объеме w должен быть достаточно широким, чтобы выполнялось условие нормировки.

4. За **полуширину распределения Гаусса** принимается такое отклонение δ от среднего значения $\langle m \rangle$, для которого вероятность в e раз меньше максимальной (рис. 1.15):

$$P(\langle m \rangle \pm \delta) = \frac{P(\langle m \rangle)}{e}.$$

Это означает, что показатель экспоненты для вероятности δ -отклонения от среднего значения равен единице:

$$\frac{(m - \langle m \rangle)^2}{2\sigma^2} = \frac{\delta^2}{2\sigma^2} = 1$$

и

$$\delta = \sigma\sqrt{2} = \sqrt{2Npq} \approx 5,2 \cdot 10^9 \sqrt{2} \approx 7,3 \cdot 10^9.$$

Таким образом, если объем w покинут $\sim 10^9$ частиц, то вероятность уменьшится только в e раз. Следовательно, возможны значительные флуктуации числа частиц в объеме w , хотя в то же время относительная флуктуация (доля молекул, участвующих во флуктуации) очень мала:

$$\frac{\delta}{\langle m \rangle} = \frac{\sqrt{2}\sqrt{\langle m \rangle}}{\langle m \rangle} = \sqrt{\frac{2}{\langle m \rangle}} \approx 2,7 \cdot 10^{-10}.$$

С увеличением числа частиц системы, с одной стороны, растет ширина $\delta = \sqrt{2Npq}$ распределения $P_G(m)$, а с другой — во столько же раз уменьшается величина его максимума:

$$P(\langle m \rangle) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{\delta\sqrt{\pi}} \approx \frac{0,56}{\delta}.$$

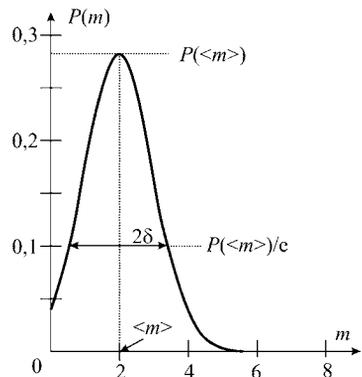


Рис. 1.15
К определению ширины распределения Гаусса

Вопрос для самопроверки.

Во сколько раз вероятность состояния, когда в объеме w находится число молекул, равное среднему числу частиц $\langle m \rangle$, больше вероятности состояния при наличии отклонения от среднего числа частиц на 2δ ?

$$\text{Ответ: } P_G(\langle m \rangle \pm 2\delta) = \frac{P(\langle m \rangle)}{e^4} \approx \frac{P(\langle m \rangle)}{54,6} \text{ и } \frac{P(\langle m \rangle)}{P_G(\langle m \rangle \pm 2\delta)} \approx 54,6.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

КОМБИНАТОРИКА

Задача D1.1. Доказать, что число способов появления 10 очков при трехкратном бросании игральной кости равно коэффициенту при x^{10} в многочлене $(x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + x^6)^3$ и равно 27.

Задача D1.2. В ящике $n = 5$ разноцветных шаров. Определить вероятность изъятия шаров в определенной, наперед заданной последовательности без возвращений шаров.

$$\text{Ответ: } P(A) = 1/P_n = 1/5! = 1/120.$$

Задача D1.3. В колоде $n = 36$ карт. Карты вынимаются и в колоду не возвращаются. Найти вероятность изъятия подряд $m = 3$ карт одной масти, например червей (событие A).

$$\text{Ответ: } P(AAA) = P(A) \cdot P(A/A) \cdot P(A/AA) = \frac{9}{36} \cdot \frac{8}{35} \cdot \frac{7}{34} = \frac{1}{85}.$$

БИНОМИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Задача D1.4. Сосуд, содержащий N молекул идеального газа, разделен мысленно на две равные по объему части A и B .

1. Какова термодинамическая вероятность наиболее вероятного распределения N молекул по объемам A и B сосуда?

2. Чему равно полное число доступных состояний всей системы?

3. Чему равна вероятность наиболее вероятного распределения N молекул по объемам A и B в случае $N = 6$?

4. С какой вероятностью N_1 молекул окажутся в объеме A ? Найти численные значения для $N = 6$ и $N_1 = 0, 1, 2$.

Ответ:

$$\begin{aligned} \Gamma(N/2, N/2) &= C_N^{N/2} = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}, \quad \Gamma_0 = 2^N; \\ P(N/2, N/2) &= \Gamma/\Gamma_0 = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!2^N} = \frac{6!}{3!3!2^6} = \frac{5}{16} = 0,312; \\ P(N_1, N) &= \frac{N!}{(N_1)!(N-N_1)!2^N}, \quad P(0,6) = \frac{6!}{0!6!2^6} = \frac{1}{64} \approx 0,016; \\ P(1,6) &= \frac{6!}{1!5!2^6} = \frac{3}{32} = 0,094, \quad P(2,6) = \frac{6!}{2!4!2^6} = \frac{15}{64} = 0,234. \end{aligned}$$

Задача D1.5. Давление идеального газа при температуре $T = 300$ К равно $p = 1$ атм. В каком объеме газа w относительная флуктуация числа молекул равна $\alpha = 0,001$? Чему равно среднее число молекул в этом объеме?

Ответ: $w = \frac{1}{n_0 \alpha^2} = \frac{k_B T}{p \alpha^2} = 0,04 \text{ мкм}^3 = [0,34 \text{ мкм}]^3$, $N_w = n_0 w = 1/\alpha^2 = 10^6$.

Задача D1.6. $N = 100$ молекул водорода находятся при температуре 300 К в сосуде кубической формы. Сторона куба $a = 1$ см. Какое вероятное время наблюдения T_n требуется для появления события, при котором все молекулы соберутся в одной половинке сосуда? Можно считать, что минимальное время τ существования данного события равно времени пролета одной молекулой расстояния, равного размеру сосуда 1 см.

Ответ: так как $P(0, N) = \tau/T_n$, где $\tau = \frac{a}{\langle v \rangle} = a \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}$, $T_n = \tau \cdot 2^N = \tau \cdot 10^{N \ln 2 / \ln 10} \approx 5,6 \cdot 10^{26} \text{ с} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ лет}$.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ. РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ. ТЕМПЕРАТУРА

Это был только грубый набросок, болванка, воплощение голого принципа, остров мечты.

В. Набоков. «Король, дама, валет»

Статистическая термодинамическая система содержит большое (порядка числа Лошмидта $\sim 10^{19}$ в см^3) число частиц, энергия которых является случайной величиной. Задание только одной интегральной величины в термодинамике — *энергии* — заменяет собой задание огромного количества начальных условий для уравнений движения всех отдельных частиц, составляющих макроскопическую систему, которое потребовалось бы для ее описания в классической механике.

Статистический метод в термодинамике был развит позднее, но он не только дает обоснование термодинамического подхода к молекулярной физике, но и позволяет вычислять макроскопические характеристики системы, которые могут быть определены экспериментально, раскрывает физическую сущность термодинамических характеристик, таких как давление, температура и энтропия.

Статистическая термодинамика (равновесная) — раздел статистической физики, в котором находят обоснование законы общей феноменологической термодинамики равновесных состояний и равновесных процессов, выводятся уравнения состояний, вычисляются термодинамические характеристики макроскопических систем на основании свойств частиц и взаимодействий между ними.

2.1. О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ СТАТИСТИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ

Предположим, что у вас в руках кусок киноленты, на которой заснят фильм, демонстрирующий абсолютно упругое соударение двух шариков (рис. 2.1). Можете ли вы определить, какие скорости были у шариков в начале и каковы они стали после взаимодействия? Другими словами, как правильно расположить ось времени (или в каком направлении рассматривать этот обрывок ленты), чтобы она соответствовала поставленному в демонстрации эксперименту?

Рис. 2.1
Обратимость во времени
абсолютно упругого удара двух
шариков (светлого и темного)

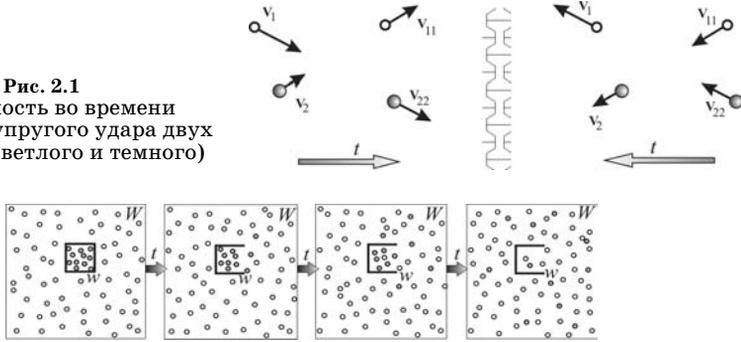


Рис. 2.2

Необратимость во времени процесса перемешивания молекул (темные кружки) из объема w и молекул (светлые кружки) из объема W . В течение процесса происходит большое количество абсолютно упругих соударений молекул друг с другом и со стенками сосудов

Оказывается, это невозможно, так как абсолютно упругие удары обратимы во времени.

Теперь предположим, что у нас имеется достаточно большой объем W с газом, молекулы которого обозначены белыми шариками на рис. 2.2. В сосуд W помещен небольшой объем w с другим газом (темные шарик). Молекулы газов соударяются друг с другом, и эти удары можно считать абсолютно упругими. Удалим одну из стенок маленького сосуда w и снимем на видеопленку процесс распространения темных молекул по объему W .

Молекулы в сосуде совершают тепловое хаотическое (случайное) движение. Система «забывает» о начальных условиях. Наблюдаемый процесс, как смена состояний системы, описывается статистическими (вероятностными) законами. Один из таких законов (II закон термодинамики) определяет направление («путь»), по которому система движется к своему наиболее вероятному равновесному макроскопическому состоянию.

Хотя каждое отдельное взаимодействие молекул является обратимым, весь процесс необратим, так как трудно себе представить, что в каком-нибудь реально обозримом будущем все темные молекулы вновь соберутся в маленьком объеме w , так как вероятность такого события мала.

Понять рассматриваемые в молекулярной физике процессы невозможно, не используя статистические законы.

2.2. ОПИСАНИЕ ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ДИСКРЕТНЫХ СЛУЧАЙНЫХ ВЕЛИЧИН

Описание макроскопических термодинамических (энергетических) систем осуществляется на основе вероятностных представлений по той же схеме, что и в случае, например, опытов с монетами.

1. Перечисление доступных микросостояний системы.

2. Подсчет числа микросостояний с заданным значением макропараметра (термодинамическая вероятность макропараметра).

3. Использование статистических постулатов.

4. Вычисление вероятностей.

Содержание вышеуказанных пунктов для энергетических систем следующее.

1. Микроскопическое состояние системы задается указанием состояний каждой частицы. Если каждая частица системы имеет f степеней свободы, то микросостояние задается значениями Nf параметров, где N — число частиц в системе.

2. Описание макросостояний начинается с рассмотрения **изолированной системы** — системы, энергия которой не изменяется с течением времени. Макроскопическое состояние изолированной системы задано, если известна энергия (или узкий интервал энергий $(E, E + \delta E)$) системы и значения внешних параметров F_{ext} .

Мы будем рассматривать, в основном, *две системы*: идеальную **систему магнитных моментов**, энергия частиц которой имеет только два *дискретных значения*, и **идеальный газ**, энергия молекул которого может принимать *непрерывный ряд значений*. В обеих системах (как абстрактных моделях) *частицы почти не взаимодействуют друг с другом*, но взаимодействие не отсутствует полностью. В системе спинов — это слабое взаимодействие магнитного момента отдельной частицы с магнитным полем соседа, а в газе — абсолютно упругие соударения. Эти взаимодействия вызывают переходы системы между микросостояниями (с одной и той же полной энергией).

Одно макросостояние (E^*, F_{ext}) может реализовываться в ряде микросостояний, которые называются **доступными состояниями** системы. Их число обозначается $\Gamma(E, F_{\text{ext}})$ и называется **степенью вырождения данного энергетического уровня E^*** . Знак «*» будем применять для изолированных систем.

3. В основе вычисления вероятностей лежит **основной постулат статистической механики** для изолированных систем — постулат равной априорной вероятности микросостояний (1.20).

Из постулата следует, что вероятность любого микросостояния с энергией E^* и при заданных внешних параметрах F_{ext} равна

$$P_s(E^*, F_{\text{ext}}) = \frac{1}{\Gamma(E^*, F_{\text{ext}})}. \quad (2.1)$$

Основной постулат совместно с умением вычислять число микросостояний дает возможность рассчитывать все свойства любой статистической системы, находящейся в равновесии.

4. Пусть нас интересует **макроскопический параметр y** изолированной системы, находящейся в равновесии (магнитный момент всей системы или ее части (задачи 2.3 и 2.5), объем (задача 2.6)). И пусть среди доступных состояний системы Γ_0 будет $\Gamma(y_i)$ микросостояний с заданным значением y_i . Тогда вероятность, с которой параметр y системы принимает заданное значение $y = y_i$, и среднее значение $\langle y \rangle$ равны соответственно:

$$P_i = \frac{\Gamma(y_i)}{\Gamma_0}; \quad (2.2)$$

$$\langle y \rangle = \sum_i y_i P_i = \frac{1}{\Gamma_0} \sum_i y_i \Gamma(y_i). \quad (2.3)$$

Задача 2.1. Доступные состояния изолированной системы. Изолированная парамагнитная система состоит из N магнитных моментов (спинов) μ_0 , расположенных в фиксированных точках (рис. 2.3). Каждый спин имеет только два возможных состояния: магнитный момент может быть направлен либо вверх $\uparrow (+\mu_0)$, либо вниз $\downarrow (-\mu_0)$. Система находится во внешнем постоянном магнитном поле с индукцией \mathbf{B} , направленной вверх. Полная энергия системы равна E^* . Определить число $\Gamma(E, \mathbf{B})$ доступных состояний системы, т. е. степень вырождения уровня энергии E^* .

Решение. Если система изолирована, то ее полная энергия $E^* = \text{const}$. Поскольку мы рассматриваем систему только с одной степенью свободы, значение энергии E^* связано только с этой степенью свободы и определяется магнитным моментом \mathbf{M} всей системы. Так как энергия системы постоянна,

$$-(\mathbf{M}\mathbf{B}) = E^* = \text{const}, \quad (2.4)$$

магнитный момент $\mathbf{M} = \text{const}$ также не изменяется. Введем безразмерный магнитный момент:

$$m = \frac{|\mathbf{M}|}{\mu_0}, \quad (2.5)$$

который, как и \mathbf{M} , является макропараметром системы.

Доступные состояния — это все состояния с $m = \text{const}$, т. е. с определенным числом n частиц в состоянии $\uparrow (+\mu_0)$ и $(N - n)$ частиц в состоянии $\downarrow (-\mu_0)$:

$$m = n - (N - n) = 2n - N. \quad (2.6)$$

Согласно (2.6) число магнитных моментов, направленных вверх:

$$n = \frac{(N + m)}{2}, \quad (2.7)$$

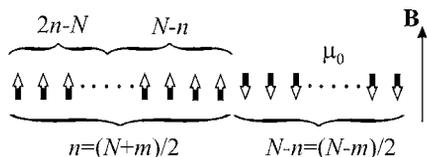
а направленных вниз:

$$n' = N - (N + m)/2 = (N - m)/2.$$

Термодинамическая вероятность такого состояния $\Gamma(E^*, \mathbf{B})$ может быть вычислена по аналогии с задачей о монетах (задача 1.12), так как и там,

Рис. 2.3

Линейная цепочка из N идентичных спинов, обладающих магнитными моментами μ_0 , находится в магнитном поле с индукцией \mathbf{B} . Система изолирована и имеет магнитный момент $\mathbf{M} = \mathbf{m}\mu_0 = (2n - N)\mu_0\mathbf{e}_z$ и энергию $E^* = -(\mathbf{m}\mathbf{B})\mu_0$. Показано одно из возможных микросостояний системы, в котором магнитные моменты первых n спинов в линейной цепочке сонаправлены с вектором магнитной индукции \mathbf{B} , а остальные $(N - n)$ спинов имеют магнитные моменты, ориентированные против направления индукции \mathbf{B}



и здесь каждая случайная величина может принимать только два значения. Таким образом, степень вырождения энергетического уровня E^* равна (1.25)

$$\Gamma(E^*, B) = C_N^n = C_N^{\frac{(N+m)}{2}} = C_N^{\left(N - \frac{E^*}{\mu_0 B}\right) \frac{1}{2}}. \quad (2.8)$$

Замечание. Число доступных состояний изолированной системы N магнитных моментов зависит от значения E^* , т. е. от m . В табл. 2.1 и на гистограмме (рис. 2.4) для системы из $N = 11$ моментов приведены значения числа доступных состояний $\Gamma(m)$ системы с разной энергией $E^* = -(MB) = -m\mu_0 B$, т. е. с разным магнитным моментом m .

Вычисление $\Gamma(m)$ по формуле (2.8) при больших значениях числа частиц в системе достаточно трудоемко. Однако в случае $N \gg 1$, $n \gg 1$ и $n' \gg 1$ можно воспользоваться **формулой Стирлинга** для больших чисел:

$$\ln n! = n \ln n - n. \quad (2.9)$$

Таблица 2.1

Значения числа доступных состояний $\Gamma(m)$ для системы из $N = 11$ моментов с разной энергией $E^* = -(MB) = -m\mu_0 B$

Спектр возможных значений магнитного момента m	Возможные значения энергии $E^* = -m\mu_0 B$	Степень вырождения энергетического уровня с магнитным моментом m : $\Gamma(m) = C_N^{\frac{(N+m)}{2}}$
-11	$11\mu_0 B$	$C_{11}^0 = 1$
-9	$9\mu_0 B$	$C_{11}^1 = 11$
-7	$7\mu_0 B$	$C_{11}^2 = 55$
-5	$5\mu_0 B$	$C_{11}^3 = 165$
-3	$3\mu_0 B$	$C_{11}^4 = 330$
-1	$\mu_0 B$	$C_{11}^5 = 462$
+1	$-\mu_0 B$	$C_{11}^6 = 462$
+3	$-3\mu_0 B$	$C_{11}^7 = 330$
+5	$-5\mu_0 B$	$C_{11}^8 = 165$
+7	$-7\mu_0 B$	$C_{11}^9 = 55$
+9	$-9\mu_0 B$	$C_{11}^{10} = 11$
+11	$-11\mu_0 B$	$C_{11}^{11} = 1$

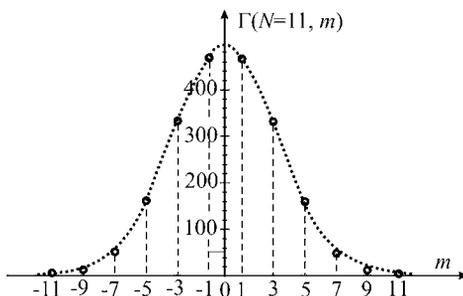


Рис. 2.4
Число доступных состояний $\Gamma(m)$ изолированной системы $N = 11$ магнитных моментов в зависимости от безразмерного магнитного момента системы $m = -E^*/(\mu_0 B)$, где E^* — энергия изолированной системы

Логарифмируя (2.8), получаем:

$$\ln \Gamma(m) = \ln C_N \frac{(N+m)}{2} = \ln N! - \ln \left(\frac{(N+m)}{2} \right)! - \ln \left(\frac{(N-m)}{2} \right)!,$$

а с учетом (2.9):

$$\ln \Gamma(m) = \ln C_N \frac{(N+m)}{2} = \ln N! - \ln \left(\frac{(N+m)}{2} \right)! - \ln \left(\frac{(N-m)}{2} \right)!. \quad (2.10)$$

Определим, какому m соответствует максимальное число микросостояний. Для этого сначала найдем производную от $\ln \Gamma(m)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Gamma(m)}{\partial m} &= \frac{Nm}{N^2 - m^2} - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{N+m}{N-m} \right) - \frac{m(N-m)}{2(N+m)} \frac{[(N-m) + (N+m)]}{(N-m)^2} = \\ &= -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{N+m}{N-m} \right) = -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+m/N}{1-m/N} \right) = -\operatorname{arth} \frac{m}{N} \end{aligned} \quad (2.11)$$

(формулы (2.10) и (2.11) нам в дальнейшем понадобятся). При вычислении (2.11) использовано равенство

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} = \operatorname{arth} x \quad \text{при } |x| < 1. \quad (2.12)$$

Решая уравнение, соответствующее условию максимума $\left. \frac{\partial \ln \Gamma(m)}{\partial m} \right|_{\langle m \rangle} = 0$, находим, что максимальной термодинамической вероятностью обладает макросостояние, для которого $\operatorname{arth} \frac{\langle m \rangle}{N} = 0$, т. е. $\langle m \rangle = 0$ (рис. 2.4).

Преобразуем выражение (2.10) для случая $m/N \ll 1$.

Второе слагаемое в правой части (2.10) раскладываем в ряд по малому параметру $\frac{m}{N}$:

$$\frac{N}{2} \ln(N^2 - m^2) = \frac{N}{2} \ln N^2 \left[1 - \left(\frac{m}{N} \right)^2 \right] \approx N \ln N - \frac{N}{2} \left(\frac{m}{N} \right)^2. \quad (2.13)$$

Третье слагаемое формулы (2.10) преобразуем, используя (2.12) и приближение

$$\operatorname{arth} x \approx x \quad \text{при } x \ll 1. \quad (2.14)$$

В результате

$$\frac{m}{2} \ln \left(\frac{N+m}{N-m} \right) = \frac{m}{2} \ln \left(\frac{1+m/N}{1-m/N} \right) = m \operatorname{arth} \frac{m}{N} \approx \frac{m^2}{N}.$$

Таким образом, для (2.10) получаем

$$\ln \Gamma(m) = N \ln 2 - \frac{m^2}{2N}$$

и

$$\Gamma(m) = 2^N \exp \left(-\frac{m^2}{2N} \right). \quad (2.15)$$

Выражение (2.15) является **распределением Гаусса** и может быть записано в общем виде:

$$\Gamma(m) = A \exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right), \quad (2.16)$$

где константа A находится из условия нормировки распределения.

Замечание. В задаче не рассчитывается вероятность, с которой система магнитных моментов обладает энергией E^* , а вычисляется, сколько доступных состояний у системы, если ее энергия известна и равна E^* , т. е. если известно число n магнитных моментов с направлением вверх. Таким образом вычисляется термодинамическая вероятность, с которой система имеет n магнитных моментов, направленных вверх, а $(n - m)$ моментов — вниз. Аналогичная задача рассматривалась выше (задача 1.12) при определении термодинамической вероятности появления определенного числа m решек в системе, состоящей из $N = 4$ монет.

Учитывая сказанное, данный результат (распределение Гаусса (2.16)) можно было предвидеть заранее, поскольку использовались предположения о малых отклонениях от средних значений в системе большого числа частиц: $n, n' \gg 1$ при $m \ll N$. В данном приближении рассматривается система $N \gg 1$ спинов. Каждый спин с равной вероятностью может иметь направление вверх или вниз: $p = q = 1/2$. Вероятность, с которой в системе n спинов направлены вверх, а остальные — вниз, определяется биномиальным распределением (1.27). Среднее число частиц со спином вверх — среднее значение макропараметра системы: $\langle n \rangle = Np = N/2$; среднеквадратичное отклонение от среднего значения $\sigma_n^2 = Npq = N/4$.

При $N \gg 1$ и малых отклонениях макропараметра от среднего значения можно перейти от биномиального распределения к непрерывному распределению Гаусса (1.61). Вероятность отклонения от среднего $n - \langle n \rangle$ для распределения Гаусса равна

$$P(n) = P_G(n) \Delta n = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2\sigma^2}\right] \Delta n,$$

где $\Delta n = 1$ — шаг, с которым изменяется макропараметр.

Перейдем к макропараметру m , учитывая, что

$$\begin{aligned} n &= (m + N)/2; \\ \Delta n &= \Delta m/2; \\ n - \langle n \rangle &= m/2; \\ \sigma^2 &= Npq = N/4; \end{aligned}$$

$$P(m) = P_G(m) \Delta m = \frac{2}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left[-\frac{(m - \langle m \rangle)^2}{2N}\right] \Delta m.$$

Так как $\langle m \rangle = 0$, для вероятности получаем

$$P(m) = P_G(m) \Delta m = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left[-\frac{m^2}{2N}\right] \Delta m = A \exp\left[-\frac{m^2}{2N}\right] \Delta m, \quad (2.17)$$

а для плотности вероятности

$$P_G(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left[-\frac{m^2}{2N}\right] = A \exp\left[-\frac{m^2}{2N}\right], \quad (2.18)$$

причем минимальный шаг изменения безразмерного магнитного момента системы $\Delta m = 2$.

2.3. МИКРОСОСТОЯНИЯ ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Я смело могу сказать, что квантовой механики никто не понимает.

Ричард Фейнман

Теперь перейдем к описанию микросостояний системы молекул идеального газа, т. е. углубимся в микромир частиц, размеры которых имеют порядок нескольких ангстрем (10^{-10} м). Казалось бы, ничего не должно измениться, если рассмотреть движение в некотором объеме V маленького шарика, имеющего диаметр порядка 1 мм, и, непрерывно уменьшая его размер и массу, перейти к описанию движения молекулы. Однако такой подход оказывается неправильным. Измерения показывают, что импульс шарика может изменяться непрерывно, в то время как импульс молекулы может изменяться только дискретно, квантами. Переход в микромир — это переход к законам квантовой физики.

Представим, что за движением пешехода следят два наблюдателя: один находится на вертолете, а другой — в нескольких шагах от пешехода. Первый наблюдатель описывает движение пешехода как непрерывное перемещение вдоль дороги, второй наблюдатель регистрирует, что движение является пошаговым, «квантованным».

В микромире у микрочастиц «шаговое» изменение импульса частицы связано с ограниченностью ее перемещения в координатном пространстве. Из экспериментов известно, что микрочастица ведет себя как волна с волновым вектором \mathbf{k} , связанным с импульсом частицы уравнением де Бройля $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, где $\hbar = 1,07 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка. Максимально возможная длина волны λ частицы, движущейся в объеме куба L^3 в направлении его граней (осей координат), равна L . Максимальной длине

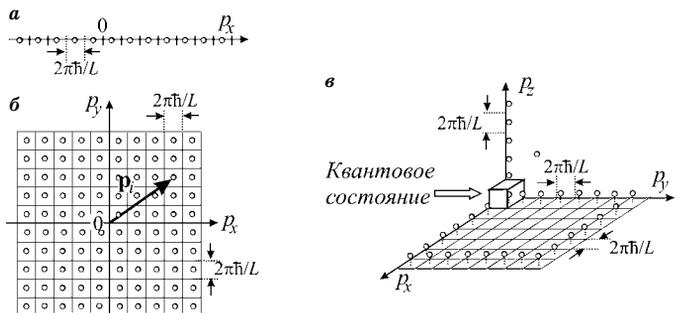


Рис. 2.5
Значения проекций импульса в одномерном (а), двумерном (б) и трехмерном (в) случаях (на оси Ox , Oy , Oz соответственно) у молекулы газа, заключенной в объеме $V = L^3$, могут быть только дискретными, кратными $2\pi\hbar/L$

волны λ_{\max} соответствует минимально возможное значение импульса $p_{\min} = \hbar k_{\min} = 2\pi\hbar/\lambda_{\max} = 2\pi\hbar/L$, которое и представляет собой минимальный «шаг» при изменении проекций импульса \mathbf{p} на оси OX , OY , OZ равен $\Delta p_x = \Delta p_y = \Delta p_z = 2\pi\hbar/L$.

Это означает, что при прямолинейном движении частицы вдоль оси OX ее импульс может принимать только значения, отмеченные точками на рис. 2.5а.

Если частица движется в двумерном координатном пространстве, то разрешенным значениям импульса \mathbf{p}_i на плоскости $(p_x - p_y)$ соответствуют центры квадратов со стороной $2\pi\hbar/L$ (рис. 2.5б).

При движении в трехмерном координатном пространстве разрешенным значениям импульсов соответствуют центры кубиков со сторонами $2\pi\hbar/L$ (рис. 2.5в).

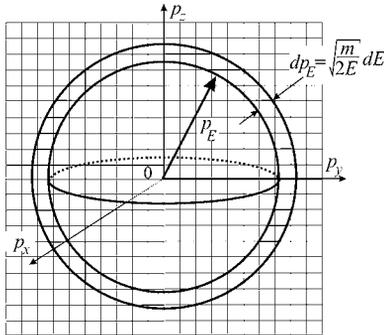
Поскольку импульс характеризует состояние частицы в импульсном пространстве, кубик со стороной $2\pi\hbar/L$ представляет собой одно **квантовое состояние частицы в импульсном пространстве**, объем которого равен

$$\Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z = \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3. \quad (2.19)$$

Если известен импульс $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ частицы массой m , то известна и ее кинетическая энергия E , т. е. энергетический уровень, на котором находится данная частица:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}. \quad (2.20)$$

Если известно, что значение энергии частицы заключено в интервале $(E, E + dE)$, то в импульсном пространстве существует множество квантовых состояний с такой энергией, отличающихся направлением импульса \mathbf{p} . Эти состояния заключены в сферическом слое (рис. 2.6), радиус которого p_E определяется из (2.20):



$$p_E = \sqrt{2mE}. \quad (2.21)$$

Дифференцируя уравнение (2.21), получаем связь интервала энергии dE с толщиной сферического слоя dp_E :

$$dp_E = \sqrt{\frac{m}{2E}} dE. \quad (2.22)$$

Полное число состояний, имеющих одну и ту же энергию, называется **степенью вырождения данного энергетического уровня** $g(E)$.

Рис. 2.6

Шаровой слой, в котором находятся квантовые состояния молекулы идеального одноатомного газа, находящейся в объеме $V = L^3$ и имеющей значение энергии в интервале $(E, E + dE)$ и импульс $p_E = \sqrt{2mE}$

Число G_1 доступных состояний одной частицы, находящейся в объеме $V = L^3$ и обладающей энергией в интервале $(E, E + dE)$, равно объему шарового слоя $4\pi p_E^2 \cdot dp_E$, де-

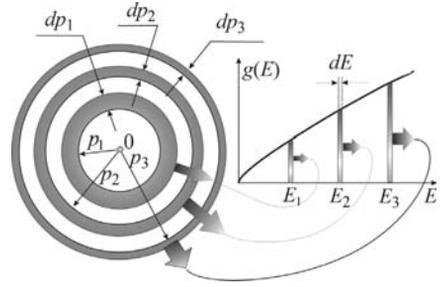


Рис. 2.7

При фиксированной ширине энергетического интервала dE с ростом энергии частицы ($E_1 \rightarrow E_2 \rightarrow E_3$) ширина сферического слоя $dp \sim dE/\sqrt{E}$ (2.22) в импульсном пространстве уменьшается $dp_1 > dp_2 > dp_3$, а степень вырождения (2.23) растет пропорционально \sqrt{E}

ленному на объем $(2\pi\hbar/L)^3$ одного квантового состояния в импульсном пространстве:

$$\Gamma_1 \equiv g(E) = \frac{4\pi p_E^2 \cdot dp_E}{(2\pi\hbar/L)^3} = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} V \sqrt{E} dE. \quad (2.23)$$

Число состояний $\Gamma_1 \equiv g(E)$, соответствующих одному и тому же интервалу энергии $(E, E + dE)$, с ростом энергии ($E_1 \rightarrow E_2 \rightarrow E_3$) растет пропорционально $\sqrt{E}dE$ (2.23), несмотря на то, что в импульсном пространстве ширина $dp \sim dE/\sqrt{E}$ соответствующего сферического слоя уменьшается с ростом энергии: $dp_1 > dp_2 > dp_3$ (рис. 2.7).

Рассмотрим систему, состоящую из N молекул, находящихся в кубическом сосуде объемом $V = L^3$, где L — длина грани куба. Определим число доступных состояний этой системы со значением энергии меньше E , где

$$E = \sum_{i=1}^N E_i,$$

а E_i — энергия i -й частицы. Состояния всех N частиц в импульсном пространстве описывается $3N$ -параметрами: $(p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x}, p_{2y}, p_{2z}, \dots, p_{Nx}, p_{Ny}, p_{Nz})$. Поэтому искомые состояния находятся внутри $3N$ -мерной сферы, радиус p_E которой в импульсном $3N$ -мерном пространстве также определяется соотношением (2.21): $p_E = \sqrt{2mE}$. Действительно, максимальное значение, которое может иметь, например, p_{1x} , определяется условием, что все проекции импульсов всех других частиц равны нулю, а также $p_{1y} = p_{1z} = 0$.

В одномерном случае число состояний Ω_1 , энергия которых $\leq E$, пропорционально длине интервала $2p_E$ (удвоение происходит из-за учета как положительных, так и отрицательных импульсов):

$$\Omega_1 = \frac{2p_E}{2\pi\hbar/L} \sim L \cdot p_E \sim L\sqrt{E}.$$

В двумерном случае Ω_2 пропорционально площади круга с радиусом p_E :

$$\Omega_2 = \frac{\pi p_E^2}{(2\pi\hbar/L)^2} \sim L^2 \cdot p_E^2 \sim L^2 E.$$

В трехмерном случае Ω_3 пропорционально объему шара с радиусом p_E :

$$\Omega_3 = \frac{4}{3} \frac{\pi p_E^3}{(2\pi\hbar/L)^3} \sim L^3 \cdot p_E^3 = V \cdot E^{3/2}.$$

Следовательно, по аналогии можно ожидать, что в $3N$ -мерном пространстве для импульсов N молекул число состояний Ω_{3N} пропорционально

$$\Omega_{3N} \sim L^{3N} \cdot p_E^{3N} = V^N \cdot E^{3N/2}.$$

Определяя приращение $d\Omega_{3N}$ при бесконечно малом возрастании энергии dE , получаем число состояний, энергия которых лежит в интервале $(E, E + dE)$:

$$\Gamma_{3N} = d\Omega_{3N} \sim V^N E^{3N/2-1} dE.$$

Поскольку число молекул в газах очень велико, в показателе у энергии E можно пренебречь единицей. Тогда окончательно получаем выражение для полного числа доступных состояний $\Gamma(E, V, N)$ изолированной системы из N одноатомных молекул идеального газа, имеющего энергию в интервале значений $(E, E + dE)$:

$$\Gamma(E, V, N) \sim V^N E^{3N/2} dE. \quad (2.24)$$

Выше был рассмотрен случай, когда вероятность, с которой частица имеет энергию E , не зависит от ее положения в объеме V . Если система находится в некотором внешнем поле и энергия частиц различна в разных точках объема: $E = E(\mathbf{r}_i)$, то для N частиц следует рассматривать не только $3N$ -мерное импульсное пространство $\{\mathbf{p}_i\}$, а $6N$ -мерное **фазовое пространство** $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ — пространство координат \mathbf{r} и импульсов \mathbf{p} . В этом случае квантовое состояние частицы в координатно-импульсном фазовом пространстве занимает объем $\Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z = (2\pi\hbar)^3$. Число состояний в фазовом объеме $dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z \cdot dx \cdot dy \cdot dz \equiv d\tau_p d\tau_r$ равно

$$dN = \frac{dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z \cdot dx \cdot dy \cdot dz}{(2\pi\hbar)^3} \equiv \frac{d\tau_p d\tau_r}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Вероятность нахождения частицы в элементе фазового пространства $d\tau_p d\tau_r = dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z \cdot dx \cdot dy \cdot dz$ вблизи точки (p_x, p_y, p_z, x, y, z) фазового пространства можно рассматривать как вероятность, с которой частица имеет заданную энергию $E(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, соответствующую этому элементу фазового пространства.

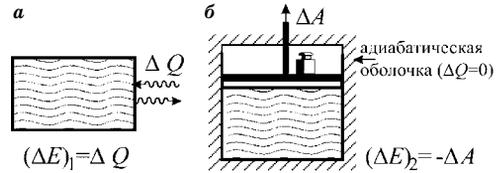
2.4. НЕИЗОЛИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ. УСЛОВИЕ ТЕПЛООВОГО РАВНОВЕСИЯ. ТЕМПЕРАТУРА

Теперь кратко рассмотрим взаимодействующие системы и определим условия их равновесия. Более подробно эта тема будет рассмотрена в главе 5. Существует два вида взаимодействий.

1. **Тепловое взаимодействие** — взаимодействие с обменом энергией при фиксированных внешних параметрах. При этом уровни энергии остаются неизменными. Энергия, приобретенная системой при фиксированных внешних параметрах, называется **теплотой**, поглощенной системой (рис. 2.8а): $(\Delta E)_1 = \Delta Q$.

2. **Адиабатическое, или механическое, взаимодействие** — обмен энергией между взаимодействующими термически изолированными системами при изменении хотя бы одного из внешних параметров (рис. 2.8б). Уменьшение

Рис. 2.8
Тепловое (а)
и механическое (б) взаимодействие



средней энергии системы в этом случае происходит за счет макроскопической работы, совершенной системой $-(\Delta E)_2 = \Delta A$.

В общем случае, учитывая оба вида взаимодействия, изменение энергии системы $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$ запишется в виде

$$\boxed{\Delta E = \Delta Q - \Delta A.} \quad (2.25)$$

Дифференциальная форма уравнения (2.25):

$$\boxed{dE = \delta Q - \delta A.} \quad (2.26)$$

Соотношения (2.25) и (2.26) выражают **первое начало термодинамики**:



существуют только два способа изменения внутренней энергии dE системы: теплообмен δQ и совершение системой работы $-\delta A$.

Первое начало термодинамики устанавливает различие между работой и теплотой как *формами обмена энергией*.

Задача 2.2. Вывести условие теплового равновесия системы A_1 с некоторой системой A_2 , если вместе они составляют изолированную систему $A^* = A_1 + A_2$ с неизменной энергией $E^* = \text{const}$ (рис. 2.9).

Решение. Тепловому равновесию систем A_1 и A_2 соответствует наиболее вероятное распределение энергии E^* между системами A_1 и A_2 .

Определим вероятность, с которой система A_1 имеет энергию E_1 , а система A_2 — энергию $E_2 = E^* - E_1$. Пусть степень вырождения энергетического уровня E_1 у системы A_1 равна $\Gamma_1(E_1)$, а степень вырождения уровня энергии $E_2 = E^* - E_1$ у системы A_2 равна $\Gamma_2(E^* - E_1)$. Чтобы воспользоваться постулатом равной вероятности микросостояний (1.20), будем рассматривать микросостояния изолированной системы $A^* = A_1 + A_2$. В системе A^* с каждым из состояний $\Gamma_1(E_1)$ может реализоваться любое из состояний $\Gamma_2(E^* - E_1)$. Для *выбранного состояния* s системы A_1 (s -микросостояние, в котором известны состояния всех частиц, входящих в систему A_1) с энергией E_1 число $\Gamma_2(E^* - E_1)$ равно числу возможных состояний всей системы A^* , при котором реализуется данное состояние системы A_1 , т. е. $\Gamma_2(E^* - E_1)$ является термодинамической вероятностью данного s -состояния с энергией E_1 .

На основании постулата равной вероятности всех состояний изолированной системы вероятность выбранного s -состояния (s -микросостояния) системы A_1 с энергией E_1 равна

$$P_s(E_1) = \frac{\Gamma_2(E^* - E_1)}{\Gamma_0(E^*)}, \quad (2.27)$$

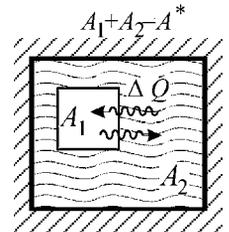


Рис. 2.9
Изолированная система A^* с энергией $E^* = \text{const}$ состоит из двух подсистем A_1 и A_2 , которые могут обмениваться энергией друг с другом

где $\Gamma_0(E^*)$ — полное число доступных состояний системы A^* с энергией E^* (при всевозможных распределениях энергии между системами A_1 и A_2).

Поскольку число различных s -состояний, каждое из которых характеризуется энергией E_1 , равно $\Gamma_1(E_1)$, число доступных состояний $\Gamma(E_1, E^* - E_1)$ всей системы A^* с распределением энергии между системами A_1 и A_2 ($E_1, E^* - E_1$):

$$\Gamma(E_1, E^* - E_1) = \Gamma_1(E_1) \cdot \Gamma_2(E^* - E_1). \quad (2.28)$$

Если рассматривать выражение (2.28) с точки зрения реализации определенного энергетического состояния системы A_1 , то параметры Γ_1 и Γ_2 в (2.28) приобретают определенный физический смысл:

- $\Gamma_2(E - E_1)$ — термодинамическая вероятность любого из состояний системы A_1 с энергией E_1 ;
- $\Gamma_1(E_1)$ — степень вырождения уровня энергии E_1 ;
- $\Gamma(E_1, E^* - E_1) = \Gamma_1(E_1) \cdot \Gamma_2(E^* - E_1)$ — термодинамическая вероятность, с которой система A_1 обладает энергией E_1 , — *вероятность энергетического уровня E_1* , т. е. вероятность макросостояния с энергией E_1 для системы A_1 .

Используя постулат равной вероятности микросостояний, получаем вероятность E_1 -уровня (макросостояния) системы A_1 с энергией E_1 :

$$P_L(E_1) = \frac{\Gamma(E_1, E^* - E_1)}{\Gamma_0(E^*)}. \quad (2.29)$$

Заметим, что для состояний системы A_2 сомножители имели бы следующую интерпретацию:

- $\Gamma_2(E^* - E_1)$ — степень вырождения уровня энергии $E_2 = E^* - E_1$;
- $\Gamma_1(E_1)$ — термодинамическая вероятность любого из состояний системы A_2 с энергией E_2 ;
- $\Gamma(E_1, E^* - E_1) = \Gamma_1(E_1) \cdot \Gamma_2(E^* - E_1)$ — термодинамическая вероятность, с которой система A_2 обладает энергией E_2 , — *вероятность энергетического уровня E_2* , т. е. вероятность макросостояния с энергией E_2 для системы A_2 .

Условие энергетического (теплового) равновесия — это условие максимума вероятности (2.28) для функции $\Gamma(E_1, E^* - E_1)$ относительно E_1 :

$$\left. \frac{d\Gamma(E_1, E^* - E_1)}{dE_1} \right|_{\substack{\text{тепл.} \\ \text{равнов.}}} = 0. \quad (2.30)$$

С учетом (2.28) выражение (2.30) принимает вид

$$\Gamma_2 \frac{d\Gamma_1}{dE_1} + \Gamma_1 \frac{d\Gamma_2}{dE_1} = 0. \quad (2.31)$$

Поскольку $dE_1 = -dE_2$ (так как $E_1 + E_2 = \text{const}$), при тепловом равновесии систем A_1 и A_2 имеем

$$\Gamma_2 \frac{d\Gamma_1}{dE_1} = \Gamma_1 \frac{d\Gamma_2}{dE_2}. \quad (2.32)$$

Разделим параметры, относящиеся к разным системам. Тогда (2.32) можно записать в виде

$$\frac{d \ln \Gamma_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Gamma_2}{dE_2}. \quad (2.33)$$

Соотношение (2.33) означает, что скорость изменения с энергией логарифма числа доступных состояний $\frac{d \ln \Gamma(E)}{dE}$ для систем, находящихся в тепловом равновесии друг с другом, одинакова. Эта величина в статистической термодинамике определяется как **обратная абсолютная температура T** в соответствии с уравнением

$$\boxed{\frac{d \ln \Gamma}{dE} = \frac{1}{k_B T}}, \quad (2.34)$$

где k_B — постоянная Больцмана. Абсолютная температура является положительной величиной. (Понятие отрицательных температур используется для описания неравновесных систем.)

Таким образом, условием теплового равновесия (2.33) для систем, имеющих возможность обмена энергией, является равенство их температур:

$$\boxed{T_1 = T_2}. \quad (2.35)$$

Нулевое начало термодинамики: существует функция равновесного состояния системы, называемая температурой. Условие теплового равновесия разных систем и частей одной системы — равенство температур (2.35) во всех точках. Температура определяется только для состояний равновесия.

Замечания.

1. Системы A_1 и A_2 могут быть совершенно различными по своей природе. Например, A_1 может быть куском металла, а A_2 — окружающим его воздухом в комнате, имеющим температуру T . В условиях установившегося теплового равновесия температура металла равна температуре окружающего воздуха.

2. Система A_1 может являться подсистемой системы A_2 . В этом случае (2.35) является условием теплового равновесия внутри системы.

3. В качестве системы A_1 можно выделить определенные степени свободы всей системы, тогда условие (2.35) означает равновесное распределение энергии между степенями свободы внутри системы.

Температура T — макроскопический параметр равновесного состояния, определяемый экспериментально. Поэтому представляет большой интерес связь с температурой других характеристик равновесной системы. Например, можно определить при заданной температуре равновесное, т. е. наиболее вероятное значение какого-либо изучаемого макропараметра, а также вероятность s -микросостояния с известной энергией.

Следует также обратить внимание на то, что если задана температура T системы, то система находится в равновесном, наиболее вероятном состоянии.

Задача 2.3. Рассмотрим систему A_1 , состоящую из $N_1 = 4$ частиц, положение которых в пространстве фиксировано. Пусть каждая частица обладает

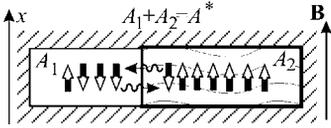


Рис. 2.10

Одно из возможных состояний изолированной системы A^* , при котором система A_1 имеет безразмерный магнитный момент $m_1 = -2$, а система A_2 — безразмерный магнитный момент $m_2 = +5$

магнитным моментом μ , который может быть направлен либо вдоль оси OX (вверх \uparrow), либо в противоположном направлении (вниз \downarrow) (аналогично двум состояниям монет: орел и решка в задаче 1.12). Исследуемая система A_1 находится в тепловом равновесии с аналогичной системой A_2 , содержащей $N_2 = 7$ таких же частиц. Совокупная система $A^* = A_1 + A_2$ помещается во внешнее постоянное магнитное поле с магнитной индукцией \mathbf{B} , направленной вверх вдоль оси OX . В этом случае энергия частицы с магнитным моментом вверх \uparrow равна $-(\mu\mathbf{B})$, а вниз \downarrow — $+(\mu\mathbf{B})$. Таким образом, в отличие от системы монет, два состояния частицы с магнитным моментом характеризуются разной энергией (рис. 2.10).

Пусть система $A^* = A_1 + A_2$ изолирована и имеет энергию $E^* = -3\mu_0 B$. Определить:

- 1) вероятность $P_S(E)$ (s — state) одного из состояний с энергией E для неизолированной системы A_1 ;
- 2) вероятность $P_L(L - level)$, с которой система A_1 имеет энергию E .

Найти состояния и их энергию, соответствующие равновесию системы A_1 с системой A_2 .

Решение. Задача сводится к рассмотрению микро- и макросостояний подсистемы A_1 изолированной системы A^* .

Изолированная система A^* содержит $N = N_1 + N_2 = 11$ частиц. Число доступных состояний такой системы было определено в задаче 2.1 ((2.8), рис. 2.4):

$$\Gamma(E^*) = C_N^{(N+m^*)/2} = \frac{11!}{\left(\frac{11+3}{2}\right)! \left(\frac{11-3}{2}\right)!} = 330.$$

В соответствии с основным постулатом для изолированных систем вероятность каждого из 330 доступных микросостояний одинакова и равна

$$\frac{1}{\Gamma(E^*)} = \frac{1}{330}. \quad (2.36)$$

Для удобства рассмотрения микросостояний системы A_1 составим табл. 2.2.

Таблица 2.2

Статистическое описание системы A_1

Индекс уровня энергии системы A_1	Параметры состояния A_1		Одна из возможных конфигураций системы A^*		Т/д вероятность s -состояния A_1	Степень вырождения энергии E для A_1	Т/д вероятность уровня E для A_1
	E	m	A_1	A_2			
1	$-4\mu_0 B$	+4	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$C_7^3 = 35$	$C_4^4 = 1$	35
2	$-2\mu_0 B$	+2	$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$C_7^4 = 35$	$C_4^3 = 4$	140
3	0	0	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$C_7^5 = 21$	$C_4^2 = 6$	126
4	$+2\mu_0 B$	-2	$\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$C_7^6 = 7$	$C_4^1 = 4$	28
5	$+4\mu_0 B$	-4	$\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$C_7^7 = 1$	$C_4^0 = 1$	1

Γ_S — термодинамическая вероятность s -микросостояния системы A_1 , обладающей моментом m . Она определяется числом микросостояний изолированной системы A^* , в которых у подсистемы A_1 фиксированное s -микросостояние. Так, например, состояние $(\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow)$ системы A_1 с магнитным моментом $m_1 = -2$ осуществляется в семи микросостояниях изолированной системы A^* , изображенных на рис. 2.11.

Термодинамическая вероятность состояния $(\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow)$ равна

$$\Gamma_1(\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow) = \Gamma_2(N_2 = 7, m_2 = 5) = C_7^{(N_2+m_2)/2} = C_7^6 = 7,$$

а с учетом (2.36) вероятность этого состояния равна

$$P(\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow) = \Gamma_1(\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow) \cdot \frac{1}{330} = \frac{7}{330} \approx 0,021.$$

Таким образом, термодинамическая вероятность Γ_S s -состояния системы A_1 равна числу возможных микросостояний системы A_2 , составляющей вместе с A_1 изолированную систему. Другими словами, термодинамическая вероятность, с которой система A_1 находится в одном из состояний с безразмерным магнитным моментом m (и с соответствующей ему энергией), равна термодинамической вероятности, с которой система A_2 имеет магнитный момент $m_2 = m^* - m$:

$$\Gamma_S \equiv \Gamma_S(E) \equiv \Gamma(m) = \Gamma_2(N_2, m^* - m) = C_{N_2}^{(N_2+m^*-m)/2} \quad (2.37)$$

Термодинамическая вероятность $\Gamma_S(E)$ состояния с энергией E (т. е. с моментом m) убывает с ростом энергии (рис. 2.12). Вероятность $\Gamma_S(E)$ одна и та же для любого состояния системы A_1 с одной и той же энергией E при фиксированном m . Например, состояния $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$, $\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$ имеют один и тот же безразмерный магнитный момент $m = +2$, одну и ту же энергию $E = -2\mu_0 B$ и одну и ту же термодинамическую вероятность $\Gamma_S = 35$.

Степень вырождения $g(E)$ энергетического уровня E системы A_1 — число возможных микросостояний $\Gamma_1(N_1, m)$ системы A_1 с одной и той же энергией E :

$$g(E) = \Gamma_1(N_1, m) = C_{N_1}^{(N_1+m)/2}. \quad (2.38)$$

Например, $g(m = 2) = \Gamma_1(4, 3) = C_4^3 = 4$.

Термодинамическая вероятность $\Gamma_L(E)$ энергетического уровня E системы A_1 является произведением термодинамической вероятности любого состояния системы A_1 с энергией E (2.37) и степени вырождения энергетического уровня E (2.38):

$$\Gamma_L(E) = g(E)\Gamma_S(E) = \Gamma_1(N_1, m)\Gamma_2(N_2, m^* - m) = C_{N_1}^{(N_1+m)/2} C_{N_2}^{(N_2+m^*-m)/2}. \quad (2.39)$$

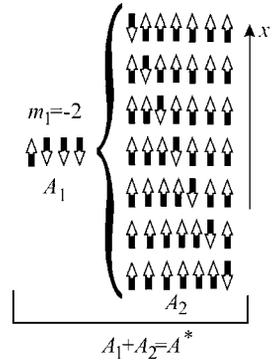


Рис. 2.11

Одно из микросостояний изолированной системы A^* , в котором система A_1 имеет магнитный момент $m_1 = -2$, а система A_2 имеет магнитный момент $m_2 = +5$

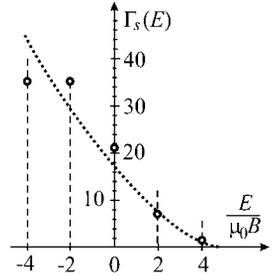


Рис. 2.12

Гистограмма $\Gamma_S(E)$

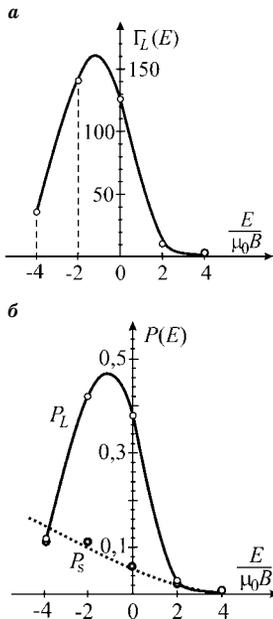


Рис. 2.13
 Гистограммы $\Gamma_L(E)$ (а), $P_S(E)$ и $P_L(E)$ (б) для системы A_1 из 4 магнитных моментов. Для наглядности гистограммы обведены сплошными и пунктирными линиями

Благодаря различной степени вырождения $g(E)$ разных энергетических уровней, термодинамическая вероятность $\Gamma_L(E)$ энергетического уровня, в отличие от термодинамической вероятности $\Gamma_S(E)$ состояния, имеет максимум (рис. 2.13а): $E_m = -2\mu_0B$, $m_m = 2$.

Вопрос для самопроверки. Изобразите качественно на одном рисунке гистограммы $P_S(E)$ и $P_L(E)$. Удовлетворяют ли эти вероятности условиям нормировки:

$$\sum_i P_S(E_i) = 1 \quad \text{и} \quad \sum_i P_L(E_i) = 1? \quad (2.40)$$

Ответ: условие нормировки (2.40) выполняется только для $P_L(E_i)$, а чтобы записать условие нормировки для $P_S(E_i)$, следует учесть все возможные состояния системы A_1 с одной и той же энергией (степень вырождения энергетического уровня E_i системы A_1):

$$\sum_i \sum_j^{g(E_i)} P_{S_j}(E_i) = 1.$$

Выводы.

1. Вероятность $P_S(E)$ состояния уменьшается с ростом энергии.

2. Вероятность $P_L(E)$ энергетического уровня имеет максимум, соответствующий наиболее вероятному значению энергии E_m . Для макроскопических систем $N_1 \gg 1$ и $N_1 \ll N_2$ при условии $m^* \ll N$ малой

энергии у полной изолированной системы этот максимум, в отличие от максимума на рис. 2.13, очень узкий и соответствует равновесной энергии E_m . Все возможные состояния системы с энергией E_m являются равновесными, т. е. соответствующими тепловому равновесию систем A_1 и A_2 .

3. Равновесное значение энергии E_m соответствует такому распределению энергии между системами (у A_1 — (E) , у A_2 — $(E^* - E)$), которое осуществляется максимальным числом способов, т. е. характеризуется максимальным числом возможных состояний составной изолированной системы A^* :

$$\left. \frac{\partial \Gamma(E, E^* - E)}{\partial E} \right|_{E_m} = 0.$$

2.5. ВЕРОЯТНОСТЬ МИКРОСОСТОЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

Задача 2.4. Система в термостате. Вероятность микросостояний. Система A_1 , содержащая $N_1 \gg 1$ частиц, находится в тепловом контакте с большим резервуаром — термостатом, имеющим температуру T и число частиц $N_T \gg N_1$. Система A_1 и термостат вместе образуют изолированную сис-

тему A^* . Определить вероятность s -микросостояния с энергией E для системы A_1 .

Решение. Тепловой контакт систем A_1 и A_T обеспечивает возможность энергетического обмена между ними. В соответствии с нулевым началом термодинамики температуры систем в равновесном состоянии одинаковы: $T_1 = T_2$. Поскольку система A_T значительно превосходит по размерам систему A_1 , любые изменения энергии системы A_1 происходят без изменения температуры термостата, которая по определению (2.34) равна

$$\frac{\partial \ln \Gamma_T}{\partial E_T} = \frac{1}{k_B T}. \quad (2.41)$$

Обозначая полное число доступных состояний изолированной системы A^* с энергией E^* через Γ_0 , для вероятности какого-либо состояния системы A_1 с энергией E имеем (аналогично (2.27)):

$$P_s = \frac{\Gamma_T(E^* - E)}{\Gamma_0}. \quad (2.42)$$

Умножая и деля правую часть равенства на число доступных состояний $\Gamma_T(E^*)$ термостата с энергией E^* , получаем:

$$P_s = \frac{\Gamma_T(E^* - E)}{\Gamma_0} = \frac{\Gamma_T(E^* - E)}{\Gamma_T(E^*)} \cdot \frac{\Gamma_T(E^*)}{\Gamma_0}. \quad (2.43)$$

Второй сомножитель не зависит от E и обозначается $1/Z$.

Первый сомножитель равен отношению одинаковых функций, аргументы которых отличаются на малую величину $E \ll E^*$ (так как $N_1 \ll N^*$). Разность этих функций представляла бы дифференциал функции. Поэтому, чтобы привести это отношение к дифференциалу некоторой функции, запишем его в виде экспоненты от логарифма:

$$\frac{\Gamma_T(E^* - E)}{\Gamma_T(E^*)} = \exp \ln \left\{ \frac{\Gamma_T(E^* - E)}{\Gamma_T(E^*)} \right\} = \exp [\ln \Gamma_T(E^* - E) - \ln \Gamma_T(E^*)]. \quad (2.44)$$

Полученное выражение в квадратных скобках представляет собой дифференциал функции $\ln \Gamma_T(E^*)$, соответствующий изменению энергии $dE^* = -E$:

$$\ln \Gamma_T(E^* - E) - \ln \Gamma_T(E^*) \approx \frac{d[\ln \Gamma_T(E^*)]}{dE^*}(-E). \quad (2.45)$$

Учитывая определение температуры (2.41), можем (2.45) представить в виде

$$\ln \Gamma_T(E^* - E) - \ln \Gamma_T(E^*) = \frac{-E}{k_B T}.$$

Таким образом, первый сомножитель в (2.43) приводится к виду:

$$\exp \ln \left\{ \frac{\Gamma_T(E^* - E)}{\Gamma_T(E^*)} \right\} = \exp \left\{ \frac{-E}{k_B T} \right\}.$$

И, наконец, вероятность микросостояния системы A_1 с энергией E

$$P_s(E) = \frac{1}{Z} \exp \left[\frac{-E}{k_B T} \right]. \quad (2.46)$$

Распределение (2.46) называется **распределением Гиббса**. Оно применимо для любой термодинамической системы, находящейся в равновесном состоянии при температуре T .

2.6. ВЕРОЯТНОСТЬ МАКРОСОСТОЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Распределение Гиббса определяет вероятность *одного* (любого) *микросостояния* с энергией E для произвольной термодинамической системы. Зная эту вероятность $P_s(E)$ и степень вырождения $g(E)$ данного энергетического уровня в какой-либо термодинамической системе, т. е. зная число доступных состояний с заданной энергией, можно определить вероятность $P_L(E)$, с которой система может иметь данное значение энергии, называемую **вероятностью энергетического уровня E** :

$$P_L(E) = g(E)P_s(E) = g(E) \frac{1}{Z} \exp \left[\frac{-E}{k_B T} \right]. \quad (2.47)$$

Заметим, что если вероятность $P_s(E)$ одного состояния (микросостояния) с энергией E для всех термодинамических систем одна и та же и задается распределением Гиббса (2.46), то вероятность энергетического уровня $P_L(E)$ с энергией E различна для различных систем из-за различной функциональной зависимости от энергии степени вырождения $g(E)$ энергетических уровней.

На основании распределения Гиббса строятся распределения по уровням энергии для всех термодинамических систем, включая и квантово-механические системы.

В приложении 2.1 показано применение этого распределения при вычислении температурной зависимости:

- 1) коэффициента жесткости полимерной молекулы;
- 2) магнитной восприимчивости парамагнитной системы;
- 3) диэлектрической восприимчивости и поляризации диэлектриков.

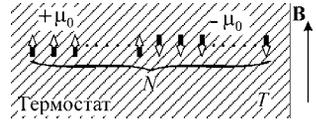
Приложение 2.1.

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГИББСА

Задача 2.5. Магнитный момент системы спинов. Парамагнитная система из $N \gg 1$ спинов, каждый из которых может иметь только два выделенных в пространстве направления: вверх с магнитным моментом $+\mu_0$ и вниз с магнитным моментом $-\mu_0$, находится при температуре T в магнитном поле с индукцией \mathbf{B} , направленной вверх (рис. 2.14). Определить равновесное значение магнитного момента \mathbf{M} .

Рис. 2.14

В термостате при температуре T в магнитном поле с индукцией \mathbf{B} находится N спинов, каждый из которых обладает магнитным моментом μ_0 . Магнитные моменты спинов могут быть направлены либо вдоль, либо против направления индукции \mathbf{B}



Решение. Энергия парамагнитной системы определяется ее магнитным моментом $M = t\mu_0$, где t — безразмерный магнитный момент:

$$E(m) = -(\mathbf{M}\mathbf{B}) = -t\mu_0 B.$$

Число доступных состояний (степень вырождения энергетического уровня) $g(m) \equiv \Gamma(m)$ системы с $N \gg 1$ и с заданным магнитным моментом t было вычислено в задаче 2.1 (2.10):

$$\ln \Gamma(m) = N \ln(2N) - \frac{N}{2} \ln(N^2 - m^2) - \frac{m}{2} \ln \left(\frac{N+m}{N-m} \right). \quad (2.48)$$

Вероятность, с которой система имеет заданный магнитный момент, — вероятность энергетического уровня (2.47):

$$P_L(E) = \frac{1}{Z} g(E) \exp \left[\frac{-E}{k_B T} \right] = \frac{1}{Z} \exp \left[\ln \Gamma(m) + \frac{m\mu_0 B}{k_B T} \right], \quad (2.49)$$

где использовано представление $g(E)$ в виде $g(E) = \exp[\ln \Gamma(m)]$.

Равновесное при температуре T значение магнитного момента (и энергии) является наиболее вероятным значением, т. е. находится из условия экстремума $P_L(E)$:

$$\frac{dP_L(E)}{dE} = \frac{dP_L(m)}{dm} \frac{dm}{dE} \Big|_{\langle m \rangle} = 0. \quad (2.50)$$

Подставляя (2.49) в условие (2.50), получаем:

$$\frac{d}{dm} \left[\ln \Gamma(m) + \frac{m\mu_0 B}{k_B T} \right] \Big|_{\langle m \rangle} = 0. \quad (2.51)$$

Используем для $\ln \Gamma(m)$ соотношение (2.48):

$$\frac{d \ln \Gamma(m)}{dm} = -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{N+m}{N-m} \right) = -\operatorname{arth} \frac{m}{N}. \quad (2.52)$$

С учетом (2.52) выражение (2.51) принимает вид:

$$\operatorname{arth} \frac{\langle m \rangle}{N} = \frac{\mu_0 B}{k_B T} \quad (2.53)$$

и

$$\langle m \rangle = N \operatorname{th} \frac{\mu_0 B}{k_B T}.$$

Зависимость магнитного момента системы $\langle M \rangle = \mu_0 \langle m \rangle$

$$\langle M \rangle = N\mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 B}{k_B T} \quad (2.54)$$

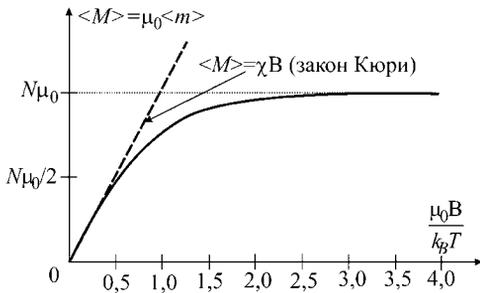


Рис. 2.15

Зависимость магнитного момента $\langle M \rangle$ системы спинов от параметра $\mu_0 B / (k_B T)$, связанного с температурой T и величиной магнитной индукции B . При высоких температурах (или в слабых магнитных полях), когда $\mu_0 B / (k_B T) \ll 1$, зависимость магнитного момента от индукции описывается законом Кюри. При низких температурах магнитный момент системы достигает насыщения: $\langle M \rangle \rightarrow N\mu_0$

от параметра $\mu_0 B / (k_B T)$, связанного с температурой T и величиной магнитной индукции B , представлена на рис. 2.15.

При $\frac{\mu_0 B}{k_B T} \gg 1$, т. е. при низких температурах T (или в области сильных магнитных полей), когда $\text{th}\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right) \rightarrow 1$, магнитный момент стремится к насыщению (рис. 2.15):

$$M \rightarrow N\mu_0.$$

При высоких температурах (или в области слабых полей) $\frac{\mu_0 B}{k_B T} \ll 1$, когда справедливо $\text{th}\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right) \approx \frac{\mu_0 B}{k_B T}$:

$$M = N \frac{\mu_0^2 B}{k_B T}. \quad (2.55)$$

Температурная зависимость магнитной восприимчивости системы $\chi = \frac{dM}{dB}$ при низких температурах имеет вид:

$$\chi = \frac{dM}{dB} = N \frac{\mu_0^2}{k_B T} \sim \frac{1}{T} \text{ (закон Кюри)}. \quad (2.56)$$

Вопрос для самопроверки. Выделим в рассматриваемой системе две подсистемы A_1 и A_2 , содержащие соответственно $N_1 \gg 1$ и $N_2 \gg 1$ магнитных моментов. Каково будет условие теплового равновесия этих подсистем?

Ответ: условие теплового равновесия $T_1 = T_2$, с учетом того, что T_1 и T_2 определяются выражением (2.53), записывается в виде:

$$\text{arth}\left(\frac{\langle m_1 \rangle}{N_1}\right) = \text{arth}\left(\frac{\langle m_2 \rangle}{N_2}\right),$$

т. е.

$$\frac{\langle m_1 \rangle}{N_1} = \frac{\langle m_2 \rangle}{N_2},$$

что соответствует равенству средних значений энергии, приходящейся на одну частицу:

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \langle \varepsilon_2 \rangle. \quad (2.57)$$

Таким образом, температура T и средняя энергия, приходящаяся на одну частицу, являются двумя параметрами теплового равновесия. Как следует из (2.54), для парамагнитной системы они связаны между собой уравнением

$$\varepsilon = -\mu_0 B \cdot \text{th}\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right). \quad (2.58)$$

Задача 2.6. Адиабатически изолированная система идеального газа при постоянном внешнем давлении. Идеальный газ, содержащий $N \gg 1$ число молекул, имеет температуру T и находится в теплоизолированном сосуде под поршнем. Масса поршня m , площадь сечения S (рис. 2.16). Внешним давлением на поршень можно пренебречь. Определить равновесное положение поршня и получить уравнение, связывающее параметры равновесного состояния: давление p и температуру T .

Решение. Систему «газ — поршень» можно считать изолированной. Равновесному положению поршня $\langle h \rangle$ соответствует максимум числа доступных состояний системы при температуре T и давлении $p = mg/S$. Число доступных состояний (термодинамическая вероятность) системы $\Gamma_s(h)$ при положении поршня h равно произведению числа доступных состояний газа $\Gamma_g(V(h), E(h))$ и числа доступных состояний поршня $\Gamma_p(h)$:

$$\Gamma_s(h) = \Gamma_g(V(h), E(h)) \cdot \Gamma_p(h). \quad (2.59)$$

Поршень обладает потенциальной энергией mgh (при нормировке на нуль в таком положении, когда поршень находится на дне сосуда). Число его доступных состояний при фиксированном h равно единице: $\Gamma_p(h) = 1$.

Обозначим энергию изолированной системы «газ — поршень» как E^* .

Число доступных состояний $\Gamma_g(V, E)$ идеального газа, находящегося в объеме $V = Sh$ с энергией $E = E^* - mgh$, описывается формулой (2.24), которая для данной задачи принимает вид

$$\Gamma_g(E, V, N) = AV^N E^{3N/2} dE = A(Sh)^N (E^* - mgh)^{3N/2} dE = g(h) dE.$$

Экстремум функции $g(E(h), V(h), N)$ относительно h запишем в виде условия

$$\left. \frac{dg(E(h), V(h), N)}{g \cdot dh} \right|_{\langle h \rangle} = 0,$$

т. е.

$$\left[\frac{\partial \ln g(E(h), V(h), N)}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial h} + \frac{\partial \ln g(E(h), V(h), N)}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial h} \right]_{\langle h \rangle} = 0.$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial \ln g(E(h), V(h), N)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}, \quad \frac{\partial E}{\partial h} = -mg;$$

$$\frac{\partial \ln g(E(h), V(h), N)}{\partial V} = \frac{N}{V}, \quad \frac{\partial V}{\partial h} = S,$$

получаем

$$\frac{1}{k_B T} (-mg) + \frac{N}{\langle V \rangle} \cdot S = 0. \quad (2.60)$$

Из (2.60) находим равновесное положение поршня:

$$\langle h \rangle = \frac{N k_B T}{mg}$$

и уравнение равновесного состояния идеального газа при давлении $p = mg/S$ и температуре T :

$$\boxed{pV = N k_B T.} \quad (2.61)$$

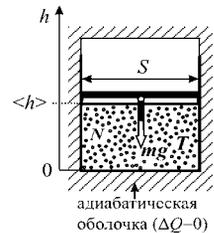


Рис. 2.16
В теплоизолированном сосуде под тяжелым поршнем находится идеальный газ при температуре T . Масса поршня m , площадь сечения S

Замечание о равновесии газа и поршня. При изменении положения поршня, например при увеличении h , газ совершает работу. При этом за счет энергии газа увеличивается потенциальная энергия поршня. В отличие от предыдущих задач передача энергии от одной подсистемы (газа) к другой (поршню) происходит не за счет теплообмена, а в результате совершения газом работы. С уменьшением энергии газа уменьшается и число доступных состояний $\Gamma_g \sim E^{3N/2}$, но в то же время из-за увеличения объема число доступных состояний растет: $\Gamma_g \sim V^N$. В результате термодинамическая вероятность $\Gamma(h)$ имеет максимум при определенном значении h , которое соответствует термодинамическому равновесию поршня и газа.

Задача 2.7. Одномерная резина. Один конец длинной тонкой резиновой нити закреплен, а к другому подвешивается груз массой m (рис. 2.17а). Найдите удлинение нити, находящейся в помещении при температуре T .

Решите задачу двумя способами, используя:

1) утрированную модель резиновой нити (до нагрузки показана на рис. 2.17б), в которой после того, как нить подвесили и укрепили на ней груз, каждый вектор \mathbf{a}_i (звено цепи) может быть направлен либо по оси $Ox \downarrow$: $\mathbf{a}_i = a\mathbf{e}_x$, либо против оси \uparrow : $\mathbf{a}_i = -a\mathbf{e}_x$ (рис. 2.17в);

2) модель (рис. 2.18а), в которой резиновая нить представляется в виде полимерной макромолекулы, размер которой описывается распределением Гаусса (задача 1.18).

Решение. 1. На рис. 2.17 изображена идеальная линейная макромолекула в свободном состоянии (б) и подвешенная вертикально за один конец с грузом массой m на другом конце (в).

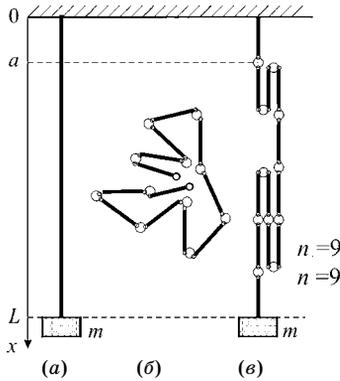


Рис. 2.17

Модель резиновой нити (а). Нить состоит из N жестких идентичных звеньев, шарнирно скрепленных друг с другом. Положение в пространстве каждого звена описывается вектором \mathbf{a} . На рисунке $N = 12$. Без нагрузки направления векторов \mathbf{a} хаотическое (б). При наличии нагрузки вектор \mathbf{a} может быть направлен либо вдоль, либо против направления ускорения силы тяжести (в)

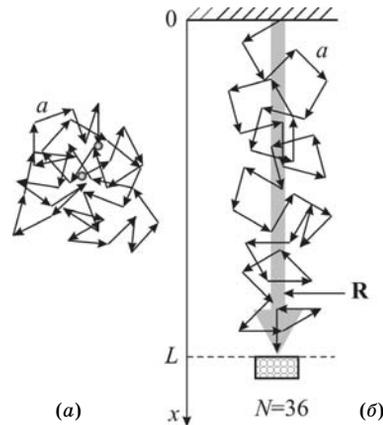


Рис. 2.18

Полимерная молекула без внешнего воздействия имеет среднюю длину $R = 0$ (начало и конец цепи отмечены серыми точками) (а). Под действием нагрузки цепь растягивается (б), ее длина L указана широкой стрелкой

Пусть полное число звеньев, находящихся в состоянии \uparrow , равно n_- , а число элементов в состоянии \downarrow — n_+ . Тогда длина макромолекулы однозначно определяется числом n_+ , так как $n_- = N - n_+$:

$$L = a(n_+ - n_-) = a(2n_+ - N). \quad (2.62)$$

Термодинамическая вероятность (число микросостояний) состояния макромолекулы с длиной L (2.62), т. е. с заданным значением $n_+ = \frac{1}{2}\left(\frac{L}{a} + N\right)$, равна (2.8):

$$\Gamma_L(L) = C_N^{n_+} = C_N^{(N+L/a)/2}. \quad (2.63)$$

Будем считать систему «нить — груз» изолированной, т. е.

$$E_L + E_p = E^* = \text{const}. \quad (2.64)$$

где E_L — энергия нити, E_p — потенциальная энергия груза (при нормировке $E_p = 0$ при $x = 0$).

$$E_p = -mgL. \quad (2.65)$$

Аналогично решению предыдущей задачи число доступных состояний системы A^* с заданной длиной нити L записывается в виде

$$\Gamma(L) = \Gamma_L(E_L = E^* + mgL, L) \cdot \Gamma_p(E_p = -mgL),$$

причем $\Gamma_p(-mgL) = 1$.

Максимум $\ln \Gamma(L)$, соответствующий термодинамически равновесному состоянию полимерной цепочки, находится из условия $\left. \frac{d \ln \Gamma(L)}{dL} \right|_{\langle L \rangle} = 0$:

$$\frac{\partial \ln \Gamma_L}{\partial E_L} \frac{\partial E_L}{\partial L} + \frac{\partial \ln \Gamma_L}{\partial L} = 0. \quad (2.66)$$

Первое слагаемое в (2.66) с учетом (2.64), (2.65) и определения абсолютной температуры

$$\frac{\partial \ln \Gamma_L}{\partial E_L} \cdot \frac{\partial E_L}{\partial L} = \frac{1}{k_B T} \cdot mg. \quad (2.67)$$

Используя для (2.63) при $N \gg 1$ преобразование (2.10), где следует сделать замену $m \rightarrow L/a$, получаем

$$\ln \Gamma_L = N \ln(2N) - \frac{N}{2} \ln[N^2 - (L/a)^2] - \frac{L}{2a} \ln \left[\frac{N + L/a}{N - L/a} \right].$$

Тогда второе слагаемое:

$$\frac{\partial \ln \Gamma_L}{\partial L} = -\frac{1}{a} \operatorname{arth} \left[\frac{L}{aN} \right] \quad (2.68)$$

и (2.66) принимает вид

$$\frac{mg}{k_B T} - \frac{1}{a} \operatorname{arth} \frac{\langle L \rangle}{aN} = 0. \quad (2.69)$$

Откуда для равновесной длины нити имеем

$$\langle L \rangle = aN \operatorname{th} \frac{mga}{k_B T}. \quad (2.70)$$

При $mg = 0$ равновесное значение длины равно нулю. При слабых деформациях $\frac{mga}{k_B T} \ll 1$ удлинение нити

$$\langle L \rangle \approx N \frac{mga^2}{k_B T}. \quad (2.71)$$

Выражение (2.71) можно представить в виде, аналогичном закону Гука $F = k\Delta L$:

$$mg = \frac{k_B T}{a^2 N} \cdot L. \quad (2.72)$$

Таким образом, коэффициент жесткости резины:

$$k_G = \frac{k_B T}{a^2 N} \sim T. \quad (2.73)$$

Во время растяжения макромолекулы ($R \neq 0$) (рис. 2.18б) сила $F = mg$ совершает работу $\Delta A = F \cdot R = mgR$ против сил упругости цепи. При этом полимерная цепочка приобретает потенциальную энергию, равную работе силы: $E_g = mgR$. Полная энергия полимерной цепи равна $E = E_{\text{in}} + E_g$, где E_{in} — энергия, приходящаяся на другие степени свободы молекулы.

2. До подвешивания груза полимерная молекула имела средний размер $R = 0$ (рис. 2.18а) и максимальное число доступных состояний (задача 1.18). Пусть потенциальная энергия груза в поле силы тяжести в этом состоянии равна нулю: $E_F(R = 0) = 0$.

Равновесное значение длины $\langle R \rangle$ цепочки соответствует наиболее вероятному состоянию, т. е. определяется из условия:

$$\left. \frac{d \ln \Gamma(E(R), R)}{dR} \right|_{\langle R \rangle} = 0, \quad (2.74)$$

где $\Gamma(E(R), R)$ — число доступных состояний цепочки при заданной энергии и длине. Полное число доступных состояний $\Gamma(E, R)$ (степень вырождения) связано как с наличием конформационных степеней свободы $\Gamma_R(R)$, так и других степеней свободы $\Gamma_{\text{in}}(E)$, определяющих энергию системы. Поскольку степени свободы являются независимыми, $\Gamma(E, R) = \Gamma_{\text{in}}(E) \Gamma_R(R)$. Число доступных состояний при заданной конформации полимерной цепочки пропорционально функции плотности вероятности Гаусса $\Gamma_R(R) \sim f_G(R) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Na^2}\right)$ (задача 1.18).

С учетом зависимости $f_G(R)$, определения температуры $\frac{\partial \ln \Gamma(E(R))}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}$ и $\frac{\partial E}{\partial R} = mg$, левую часть уравнения (2.74) можно представить в виде

$$\frac{d \ln \Gamma(E, R)}{dR} = \frac{\partial \ln \Gamma(E)}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial R} + \frac{\partial \ln \Gamma(R)}{\partial R} = \frac{1}{k_B T} mg - \frac{3R}{Na^2}.$$

Таким образом, условие (2.74) приводит к равенству

$$mg = \frac{3k_B T}{Na^2} R, \quad (2.75)$$

аналогичному (2.72).

Выводы.

1. Несмотря на значительные упрощения, использованные при описании полимерной цепи в первом способе решения, оба способа дают качественно одинаковый результат.

2. Из (2.72) и (2.75) следует, что, в отличие от обычных тел, резина при нагревании сжимается: $k_G = \frac{mg}{R} = \frac{3k_B T}{a^2 N} \sim T$.

3. В динамическом равновесии сила тяжести mg уравнивается силой упругости полимерной цепи, препятствующей растяжению. Сила упругости полимерной цепочки в данном случае связана с числом конформационных степеней свободы, а не с упругими силами взаимодействия отдельных звеньев цепи друг с другом, которые в данной модели идеальной свободносочлененной цепи вообще отсутствуют.

4. Коэффициент жесткости полимерной цепочки $k_G = \frac{3k_B T}{aL} \sim \frac{1}{L}$ обратно пропорционален длине $L = aN$ всей цепочки: чем длиннее цепочка, тем она мягче.

Задача 2.8. Примесная поляризация твердого тела. Рассмотрим следующую *двумерную модель* твердого тела. В узлах плоской кристаллической квадратной решетки на расстоянии a друг от друга расположены атомы (атомы матрицы), не обладающие дипольными моментами. Часть атомов матрицы заменяется на примесные атомы, концентрация которых равна n . Примесный атом обладает дипольным моментом \mathbf{p}_0 , который может быть направлен только по диагонали квадратной ячейки решетки. Твердое тело имеет температуру T . Так как в отсутствие электрического поля любое положение дипольных моментов равновероятно, поляризация тела равна нулю. **Вектор поляризации \mathbf{P}** равен среднему дипольному моменту единицы объема (в данном случае — единицы площади) тела. Пусть в направлении x приложено слабое электрическое поле с напряженностью \mathbf{D} . Вычислите равновесную электрическую поляризацию тела при температуре T .

Решение. Рассмотрим тело *единичной площади*. В электрическом поле дипольный момент примесного атома имеет энергию $E_1 = -(\mathbf{D}\mathbf{p}_0) = -Dp_{0x}$, где p_{0x} — компонента вектора \mathbf{p}_0 на направление напряженности \mathbf{D} . Состояния 1 и 2 (рис. 2.19), дипольный момент которых имеет положительную компоненту $p_{0x} > 0$ вдоль напряженности, и состояния 3 и 4, дипольный момент которых имеет отрицательную $p_{0x} < 0$ x -компоненту, становятся энергетически различными. Тело приобретает дипольный момент \mathbf{P} , величина которого зависит от разности числа атомов n_+ , дипольный момент которых находится в положениях 1 и 2, и числа атомов n_- , дипольный момент которых находится в положениях 3 и 4:

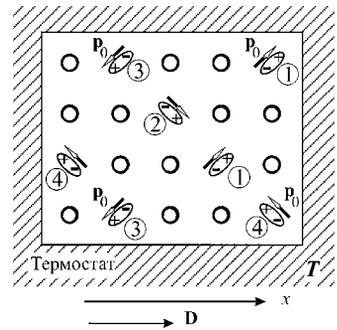


Рис. 2.19 Двумерная модель твердого тела. Круги — атомы в узлах кристаллической решетки. Часть атомов основной решетки заменена примесными атомами (овалы), обладающими дипольными моментами \mathbf{p}_0 , направление которых указано стрелками

$$\Pi = p_{0x}(n_+ - n_-) = p_{0x}(2n_+ - n), \quad (2.76)$$

где учтено, что $n = n_+ + n_-$.

Из (2.76) следует, что

$$n_+ = \frac{1}{2}(n + \Pi/p_{0x}). \quad (2.77)$$

Полная энергия дипольных моментов примесных атомов

$$E = -(\Pi D) = -\Pi D. \quad (2.78)$$

Вероятность $P_L(\Pi)$, с которой тело при температуре T имеет дипольный момент (поляризацию) Π , определяется распределением Гиббса:

$$P_s(\Pi) \sim \exp\left[+\frac{D\Pi}{k_B T}\right] \quad (2.79)$$

и степенью вырождения $g(\Pi)$:

$$P_L(\Pi) = g(\Pi) \cdot P_s(\Pi). \quad (2.80)$$

Так как все состояния примесного атома разделились на две категории: с $p_{0x} > 0$ и с $p_{0x} < 0$, степень вырождения состояния с заданным значением поляризации определяется числом сочетаний (задача 2.5). Условие равновесного состояния запишем в виде $\left.\frac{d \ln P_L(\Pi)}{d\Pi}\right|_{\langle \Pi \rangle} = 0$:

$$\left[\frac{\partial \ln g(\Pi)}{\partial \Pi} + \frac{d \ln P_s(\Pi)}{d\Pi}\right]_{\langle \Pi \rangle} = 0. \quad (2.81)$$

При вычислении первого слагаемого используем (2.52) с заменой $m \rightarrow \Pi/p_{0x}$:

$$\frac{\partial \ln g(\Pi)}{\partial \Pi} = -\frac{1}{p_{0x}} \operatorname{arth} \frac{\Pi}{p_{0x} n},$$

а при вычислении второго слагаемого — (2.79):

$$\frac{\partial \ln P_s(\Pi)}{\partial \Pi} = \frac{D}{k_B T}.$$

Окончательно получаем

$$-\frac{1}{p_{0x}} \operatorname{arth} \frac{\Pi}{p_{0x} n} + \frac{D}{k_B T} = 0. \quad (2.82)$$

Из (2.82) имеем выражение для вектора поляризации тела:

$$\Pi = np_{0x} \cdot \operatorname{th}\left(\frac{Dp_{0x}}{k_B T}\right), \quad (2.83)$$

которое в случае слабого электрического поля $\left(\frac{Dp_{0x}}{k_B T} \ll 1\right)$ может быть записано в виде **линейного материального уравнения** $\Pi = \frac{np_{0x}^2}{k_B T} D$ или, учитывая $p_{0x} = p_0 \cos 45^\circ = p_0 / \sqrt{2}$:

$$\Pi = \frac{np_0^2}{2k_B T} D. \quad (2.84)$$

Из (2.84) получаем температурную зависимость диэлектрической восприимчивости исследуемого двумерного кристалла:

$$\chi = \frac{\Pi}{\varepsilon_0 D} = \frac{np_0^2}{2\varepsilon_0 k_B T}.$$

Несмотря на абстрактность модели, полученные результаты хорошо описывают поляризацию диэлектриков, содержащих в своем составе слабо связанные частицы, способные менять ориентацию своих моментов при тепловом движении. Точные расчеты диэлектрической восприимчивости при ориентационной (дипольной) поляризации дают температурную зависимость в виде

$$\chi = \frac{np_0^2}{3\varepsilon_0 k_B T}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача D2.1. Изолированная система A^* состоит из двух подсистем A_1 и A_2 . Система A_1 состоит из $N_1 = 3$ частиц, обладающих магнитными моментами μ . Система A_2 содержит $N_2 = 2$ частицы, каждая из которых имеет магнитный момент 2μ . Каждый магнитный момент может быть направлен либо вдоль оси OX (вверх \uparrow), либо — в противоположном направлении (вниз \downarrow). Совокупная система $A^* = A_1 + A_2$ находится во внешнем постоянном магнитном поле с магнитной индукцией \mathbf{B} , направленной вверх вдоль оси OX , и имеет энергию $E^* = -\mu_0 B$. Определить среднее значение энергии системы A_1 .

Ответ: $\langle E(A_1) \rangle = \sum_i E_i P_i = (+3\mu_0 B) \cdot \frac{1}{7} + (-\mu_0 B) \cdot \frac{6}{7} = -\frac{3}{7} \mu_0 B.$

Задача D2.2. Гармонический осциллятор характеризуется угловой частотой колебаний ω . Энергия осциллятора может изменяться дискретно по закону

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega,$$

где $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка, n — квантовое число, принимающее все целые значения: $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Осциллятор находится в термодинамической системе при температуре T . Используя распределение Гиббса, определите вероятность w_n , с которой квантовый осциллятор при температуре T находится на n -м энергетическом уровне. Вычислите среднюю энергию осциллятора.

Ответ: $w_n = \left(1 - \exp \left[-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right] \right) \exp \left[-\frac{n \cdot \hbar \omega}{k_B T} \right],$

$$\langle E \rangle = \left[\frac{1}{2} + \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot w_n \right] \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp[\hbar \omega / (k_B T)] - 1}.$$

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Единственный способ определить границы возможного — выйти за эти границы.

Артур Кларк

3.1. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ В ТЕРМОСТАТЕ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ

Рассмотрим, как используется распределение Гиббса для системы идеального газа.

Задача 3.1. Идеальный газ занимает объем V при температуре T . Газ состоит из N_0 одноатомных молекул. Определить плотность вероятности, с которой кинетическая энергия поступательного движения молекул газа лежит в интервале значений $(E, E + dE)$.

Решение. По условию задачи (задана температура газа) идеальный газ находится в равновесном состоянии, и к нему применимо распределение Гиббса (2.46). Степень вырождения для системы идеального газа (2.24) была вычислена в главе 2:

$$g_N(E_N) = \Gamma(E_N, V, N) \sim V^N E_N^{3N/2} dE_N,$$

где энергия E_N учитывает кинетическую энергию поступательного движения всех молекул.

При записи вероятности нахождения системы на уровне энергии E_N (2.47) объединим все величины, не зависящие от энергии, в константу A_N :

$$dP_L(E_N) = A_N \exp\left(-\frac{E_N}{k_B T}\right) \cdot E_N^{3N/2} dE_N. \quad (3.1)$$

Наивероятнейшее значение энергии системы одноатомных молекул идеального газа определяется из условия $\left. \frac{dP_L(E)}{dE} \right|_{E_m} = 0$:

$$E_m = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (3.2)$$

Энергия ϵ каждой из N молекул как случайная величина не зависит от энергий (случайных величин) других молекул, так как газ идеальный и все частицы и характеризующие их случайные величины являются независимыми. Для любой случайной величины сумма вероятностей, с которыми она принимает весь спектр доступных значений, равна единице (по условию нормировки). Поэтому если исследовать только функцию распределения $f(\epsilon)d\epsilon$

по энергии ε одной молекулы, то нужно учесть, что при этом все остальные частицы принимают всевозможные значения с суммарной вероятностью, равной единице. Таким образом, просуммировав вероятность по энергиям оставшихся $(N - 1)$ частиц и учитывая, что степень вырождения $g_1(\varepsilon)$ уровня энергии для одной частицы описывается выражением (2.23): $g_1(\varepsilon) = \Gamma_1(\varepsilon)$, получаем *вероятность, с которой одна молекула принимает значение энергии ε* :

$$dP_L(\varepsilon) = Ag_1(\varepsilon) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = B_1 \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon. \quad (3.3)$$

Константу B_1 находим из условия нормировки:

$$\int_0^{\infty} dP_L(\varepsilon) = 1. \quad (3.4)$$

Производя замену переменной $y^2 = \frac{\varepsilon}{k_B T}$, вычисляем интеграл:

$$\int_0^{\infty} dP_L(\varepsilon) = B_1 \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon = 2B_1 (k_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} y^2 \exp(-y^2) dy = \frac{B_1}{2} \sqrt{\pi} (k_B T)^{3/2},$$

где использовалось значение интеграла

$$\int_0^{\infty} y^2 \exp(-y^2) dy = \frac{1}{4} \sqrt{\pi}.$$

По условию нормировки (3.4)

$$\frac{B_1}{2} \sqrt{\pi} (k_B T)^{3/2} = 1, \quad B_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2}$$

и вероятность, с которой молекула идеального газа имеет значение энергии в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$, равна

$$dP_L(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon, \quad (3.5)$$

а плотность вероятности:

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right). \quad (3.6)$$

Распределение молекул идеального газа по кинетической энергии поступательного движения (3.5) называется **распределением Максвелла**, а функция (3.6) — функцией плотности вероятности распределения Максвелла по энергии.

Используя функцию плотности распределения по энергии (3.6), можно вычислить *наивероятнейшее значение энергии* для одной молекулы из условия

$$\varepsilon_m = \frac{k_B T}{2}. \quad (3.7)$$

Запишем функцию плотности распределения Максвелла по безразмерному энергетическому параметру $\xi = \varepsilon/\varepsilon_m$. Учитывая, что вероятности $f(\varepsilon)d\varepsilon$ и $f(\xi)d\xi$ равны, т. е. $f(\varepsilon)d\varepsilon = f(\xi)d\xi$, получаем

$$f(\xi) = \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{d(\varepsilon/\varepsilon_m)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\xi} \exp(-\xi/2). \quad (3.8)$$

В полученном выражении (3.8) для плотности вероятности распределения можно выделить два сомножителя, один из которых пропорционален степени вырождения энергетического уровня:

$$g(\xi) = \sqrt{\frac{\xi}{2\pi}}, \quad (3.9)$$

а второй пропорционален вероятности *состояния* с заданной энергией:

$$P_S(\xi) = \exp(-\xi/2). \quad (3.10)$$

На рис. 3.1 приведены зависимости от $\xi = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} = \frac{\varepsilon}{k_B T/2}$ функций ((3.8)–(3.10)).

Видно, что поскольку вероятность состояния уменьшается с ростом энергии, а степень вырождения увеличивается, существует такое значение энергии, при котором их произведение имеет максимум, то есть соответствует наиболее вероятному состоянию молекулы с энергией $\varepsilon = \varepsilon_m = k_B T/2$.

Используя распределение молекул идеального газа по энергии, можно вычислить также *среднюю энергию* одной молекулы $\langle \varepsilon \rangle$ (значение интеграла см. в справочных материалах):

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \int_0^{\infty} \varepsilon dP_L(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon = \\ &= \frac{4k_B T}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} y^4 \exp(-y^2) dy = \frac{3}{2} k_B T; \end{aligned} \quad (3.11)$$

средний квадрат энергии:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon^2 \rangle &= \int_0^{\infty} \varepsilon^2 dP_L(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{5/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon = \\ &= \frac{4(k_B T)^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} y^6 \exp(-y^2) dy = \frac{15}{4} (k_B T)^2 \end{aligned} \quad (3.12)$$

— и средние значения других функций энергии.

Замечание. Операция интегрирования при нахождении средних значений макроскопических величин приводит к потере информации о значениях микроскопических характеристик частиц системы, но при этом появляется новая характеристика системы — термодинамическая величина.

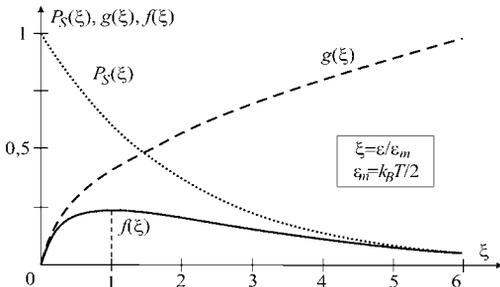


Рис. 3.1
Графики зависимостей функций ((3.8)–(3.10)) от безразмерного параметра

$$\xi = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} = \frac{\varepsilon}{k_B T/2}$$

Для термодинамических статистических систем, находящихся в равновесии, наиболее вероятные значения макроскопических параметров совпадают с их средними значениями, которые экспериментально определяются. Убедимся в этом, сравнивая наивероятнейшее значение (3.2) и среднее значение для энергии системы идеального газа. Для вычисления средней энергии воспользуемся статистической независимостью энергий отдельных молекул газа. Тогда $\langle E \rangle = \langle \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N \rangle = N\langle \varepsilon \rangle$ и с учетом (3.11) получаем, что среднее значение совпадает с наивероятнейшим:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = E_m. \quad (3.13)$$

3.2. ФЛУКТУАЦИИ

Выделим некоторую подсистему, находящуюся в термодинамическом равновесии со всей остальной частью системы. Подсистема также находится в термодинамическом равновесии, однако имеет возможность обмениваться энергией, теплотой и частицами с окружающей ее системой. Возникающие в подсистеме отклонения значений равновесных параметров от их средних значений называются **флуктуациями**.

Задача 3.2. Среднеквадратичные отклонения энергии от среднего значения могут рассматриваться как возможные флуктуации энергии. Определить среднеквадратичное отклонение энергии от среднего (и наивероятнейшего) и относительную флуктуацию энергии для одного моля идеального газа.

Решение. Вычисление средней энергии, среднего квадрата энергии и дисперсии производится аналогично ((1.38)–(1.40)):

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N \rangle = N\langle \varepsilon \rangle; \\ \langle E^2 \rangle &= \langle (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N)^2 \rangle = N\langle \varepsilon^2 \rangle + N(N-1)\langle \varepsilon \rangle^2; \\ \sigma_E^2 &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = N\langle \varepsilon^2 \rangle + N(N-1)\langle \varepsilon \rangle^2 - N^2\langle \varepsilon \rangle^2 = N[\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2] = N\sigma_\varepsilon^2. \end{aligned}$$

Используя (3.11) и (3.12), окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= N\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} N k_B T; \\ \sigma_E^2 &= N[\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2] = \frac{3}{2} N (k_B T)^2. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Относительная флуктуация энергии одного моля идеального газа:

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{N_A} \sigma_\varepsilon}{N_A \varepsilon} = \sqrt{\frac{2}{3N_A}}. \quad (3.15)$$

Учитывая, что в одном моле газа число молекул равно числу Авогадро N_A , получаем очень малое значение относительной флуктуации энергии:

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N_A}} \approx \sqrt{\frac{2}{3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}} \approx 1 \cdot 10^{-12}. \quad (3.16)$$

Ответ: $\sigma_E = k_B T \sqrt{3N/2}$, $\sigma_E/E = \sqrt{2/(3N_A)} \approx 1 \cdot 10^{-12}$.

Вывод. Равновесное состояние термодинамической системы осуществляется наибольшим числом способов, так как соответствует максимуму вероятности. Для больших термодинамических статистических систем максимум вероятности оказывается чрезвычайно резким, узким (см., например, (3.16)). Это означает, что энергия E практически не отличается от $\langle E \rangle$. Отсюда становится ясным *определение равновесного состояния* как макроскопического состояния, параметры которого не меняются со временем, за исключением случайных флуктуаций.

Вопросы для самопроверки.

1. Почему среднее $\langle \varepsilon \rangle = 3k_B T/2$ и наивероятнейшее $\varepsilon_m = k_B T/2$ значения энергии одной частицы идеального газа различны?

Ответ: среднее значение макропараметра с исключительно высокой точностью равно наивероятнейшему значению только для макроскопических систем.

2. В равновесном состоянии отклонения от наивероятнейших (равновесных) значений малы, а в задаче 3.1 (рис. 3.1) наблюдается довольно широкий максимум. Почему?

Ответ: резкий и узкий максимум характерен для макроскопических термодинамических систем с $N \gg 1$.

3. Если известна кинетическая энергия ε одноатомной молекулы в некоторый момент времени, можно ли определить температуру этой молекулы из соотношения $\varepsilon = 3k_B T/2$?

Ответ: во-первых, эта формула определяет среднюю кинетическую энергию $\langle \varepsilon \rangle = 3k_B T/2$, а не мгновенную ε . Во-вторых, нельзя говорить о температуре одной молекулы, так как температура является параметром теплового равновесия больших ($N \gg 1$) статистических систем. Если вопрос сформулировать иначе: можно ли, зная среднюю кинетическую энергию одной молекулы $\langle \varepsilon \rangle$ одноатомного газа, определить температуру газа по формуле $\langle \varepsilon \rangle = 3k_B T/2$, то ответ будет утвердительным.

Задача 3.3. Распределение Максвелла — Больцмана. Идеальный одноатомный газ находится при температуре T в потенциальном поле, так что потенциальная энергия молекулы газа, находящейся в точке с радиус-вектором \mathbf{r} , равна $U(\mathbf{r})$. Покажите, что координаты $\mathbf{r} = (x, y, z)$ и скорости $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ молекулы являются независимыми случайными величинами, т. е. вероятность $dP(\mathbf{v}, \mathbf{r})$, с которой молекула имеет координату в интервале $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}) = [(x, x + dx), (y, y + dy), (z, z + dz)]$ и скорость в интервале $(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) = (v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z)$, является произведением вероятностей: $dP(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = dP_M(\mathbf{v})dP_B(\mathbf{r})$.

Решение. Вероятность $dP(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ нахождения молекулы в элементе фазового пространства $dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z \cdot dx \cdot dy \cdot dz \equiv d\tau_p \cdot d\tau_r$ вблизи точки (p_x, p_y, p_z, x, y, z) фазового пространства равна произведению числа состояний dg в объеме $d\tau_p \cdot d\tau_r$ на вероятность каждого состояния, определяемую распределением Гиббса (2.46), (2.47):

$$dP(p_x, p_y, p_z, x, y, z) = dg(p_x, p_y, p_z, x, y, z) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right).$$

Выразим импульсы \mathbf{p} через скорости \mathbf{v} . Число состояний в фазовом объеме $d\tau_v \cdot d\tau_r$ равно (п. 2.3)

$$dg = \frac{d\tau_p d\tau_r}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{dv_x dv_y dv_z dx dy dz}{(2\pi\hbar/m)^3} = \frac{d\tau_v d\tau_r}{(2\pi\hbar/m)^3}.$$

Полная энергия молекулы

$$E(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = mv^2/2 + U(\mathbf{r}). \quad (3.17)$$

Таким образом, для вероятности $dP(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ нахождения в окрестности точки (\mathbf{v}, \mathbf{r}) фазового пространства получаем:

$$dP(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = A \cdot \exp\left(-\frac{mv^2/2 + U(\mathbf{r})}{k_B T}\right) d\tau_v d\tau_r. \quad (3.18)$$

Вероятность (3.18) может быть представлена в виде

$$dP_{M-B}(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = dP_M(v) dP_B(\mathbf{r}), \quad (3.19)$$

где

$$dP_M(\mathbf{v}) = A_1 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d\tau_v \text{ — распределение Максвелла по скоростям,}$$

$$dP_B(\mathbf{r}) = A_2 \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{k_B T}\right) d\tau_r \quad (3.20)$$

— **распределение Больцмана** по координатам. Константы A_1 и A_2 находят-ся из условий нормировки распределений. *Элемент объема* $d\tau_r$ — это объем

Таблица 3.1

Систематизация распределений

Статистические системы неэнергетических случайных величин	
Вероятность состояния	Вероятность макропараметра m
Все состояния равновероятны	Биномиальный закон $P(N, m)$
	↓ закон Гаусса закон Пуассона
Равновесные термодинамические системы	
Вероятность состояния	Вероятность энергетического уровня E
закон Гиббса: $P_s(E) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$	$P_L(E) = g(E) P_S(E)$
	закон Максвелла — Больцмана для системы идеального газа: $f(\epsilon, \mathbf{r}) = A(k_B T)^{-3/2} \sqrt{\epsilon} \cdot \left[\exp\left(-\frac{\epsilon + U(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \right]$
Среднее значение любой функции $\langle \varphi(x) \rangle$ при заданном распределении вероятности $dP(x)$ случайной величины x :	
$\langle \varphi(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) dP(x);$	
и дисперсия $\sigma_\varphi^2 = \langle \varphi^2(x) \rangle - \langle \varphi(x) \rangle^2$	

в координатном пространстве, находясь в котором молекула имеет потенциальную энергию $U(\mathbf{r})$. В частности, он может быть записан в виде: $d\tau_r = dx dy dz$.

Ответ: $dP_{M-B}(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = dP_M(\mathbf{v})dP_B(\mathbf{r})$.

Систематизация рассмотренных выше распределений представлена в табл. 3.1.

3.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ

Задача 3.4. Используя распределение Гиббса, получите распределение молекул идеального газа по компонентам скоростей и по абсолютным значениям скоростей.

Решение. Определим вероятность $dP(v_x, v_y, v_z)$, с которой молекула идеального газа имеет скорость, компоненты которой лежат в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$. В пространстве скоростей (в координатах (v_x, v_y, v_z)) все благоприятные значения скоростей занимают объем $d\tau_v = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$ вблизи точки (v_x, v_y, v_z) . Объем одного квантового состояния в пространстве скоростей (2.19)

$$\Delta v_x \cdot \Delta v_y \cdot \Delta v_z = \frac{1}{m^3} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^3. \quad (3.21)$$

Число квантовых состояний в объеме $d\tau_v$ пропорционально этому объему:

$$dg = \frac{L^3 m^3}{(2\pi\hbar)^3} d\tau_v = \left(\frac{Lm}{2\pi\hbar} \right)^3 dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z = A \cdot dv_x dv_y dv_z, \quad (3.22)$$

где $A = \left(\frac{mL}{2\pi\hbar} \right)^3$ — постоянная, не зависящая от скорости.

С учетом того, что вероятности всех квантовых состояний в объеме $d\tau_v$ одинаковы и определяются распределением Гиббса (2.46), для вероятности, с которой молекула имеет скорость в заданном объеме $d\tau_v$, получаем:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = dg \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = A \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z. \quad (3.23)$$

Распределение Максвелла (3.23) по компонентам скоростей может быть представлено в виде произведения трех независимых распределений по каждой из компонент в отдельности:

$$\begin{aligned} dP(v_x, v_y, v_z) &= dP(v_x) \cdot dP(v_y) \cdot dP(v_z) = \\ &= A^{1/3} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \cdot A^{1/3} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \cdot A^{1/3} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z. \end{aligned}$$

Определяя константу A из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} A \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z = 1,$$

получаем распределения по компонентам скоростей:

▪ для вероятности:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z; \quad (3.24)$$

▪ для плотности вероятности:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_B T}\right); \quad (3.25)$$

и по каждой компоненте в отдельности:

$$dP(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x; \quad (3.26)$$

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right); \quad (3.27)$$

$$dP(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y; \quad (3.28)$$

$$f(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right); \quad (3.29)$$

$$dP(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z; \quad (3.30)$$

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right). \quad (3.31)$$

Плотность вероятности $f(v_x)$ распределения молекул идеального газа по компоненте скорости v_x представлена на рис. 3.2а.

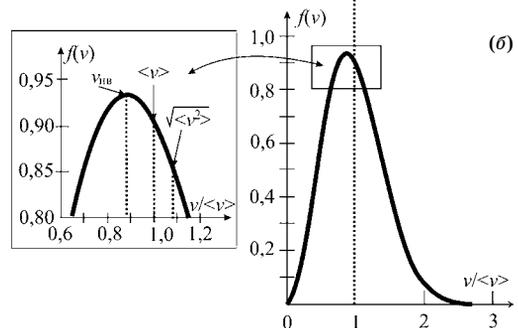
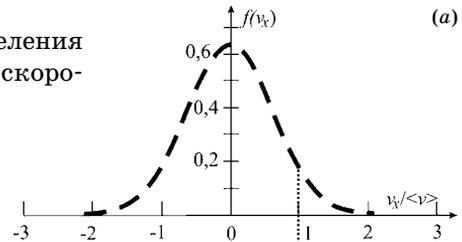


Рис. 3.2

Зависимость плотности вероятности распределения Максвелла $f(v_x)$ по компоненте скорости v_x от безразмерного параметра $v_x / \langle v \rangle$ (а) и плотности распределения $f(v)$ по абсолютной величине скорости от безразмерного параметра $v / \langle v \rangle$ (б). На вставке (рис. б) показаны характерные скорости молекул: средняя, наиболее вероятная и среднеквадратичная

Основные функции плотности распределения Максвелла

Плотность распределения Максвелла	
По энергии ε	$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(k_B T)^{-3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right),$
По скорости v	$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2$
По компоненте v_x	$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)$
По скорости v в направлении под углом $(\theta, \theta + d\theta)$ к оси OZ	$f(v, \theta) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \cdot 2\pi \sin\theta v^2$
По скорости v в направлении телесного угла $(\theta, \theta + d\theta; \varphi, \varphi + d\varphi)$	$f(v, \theta, \varphi) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \cdot \sin\theta v^2 \quad (3.34)$

Распределение Максвелла по абсолютному значению скорости определяет вероятность, с которой молекула идеального газа имеет значение скорости в интервале $(v, v + dv)$, независимо от направления скорости \mathbf{v} . Объем, который занимают интересующие нас скорости в пространстве скоростей, представляет собой сферический слой (аналогичный слою, изображенному на рис. 2.6), радиус которого равен v , а толщина dv . Число квантовых состояний в этом объеме пропорционально объему сферического слоя $4\pi v^2 dv$. По аналогии с (3.22) получаем:

$$dg(v) = B \cdot 4\pi v^2 dv,$$

где B — константа, не зависящая от скорости.

Используя распределение Гиббса для каждого состояния в сферическом слое, находим распределение Максвелла по абсолютным значениям скоростей:

$$dP(v) = dg(v) \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = B \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv.$$

Вычислив B из условия нормировки $\int_0^{\infty} B \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv = 1$, окончательно получаем:

$$dP(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (3.32)$$

и для плотности вероятности распределения молекул по абсолютным значениям скоростей (рис. 3.2):

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2. \quad (3.33)$$

Выражение (3.32) совпадает с полученным ранее распределением Максвелла по энергии (3.5), если сделать замену переменной $\varepsilon = mv^2/2$.

Ответ: в табл. 3.2 представлены основные функции плотности распределения Максвелла.

Замечание. Итак, что можно найти, зная функцию распределения случайной величины, например, $f(v_x)$:

- среднее значение числа частиц с компонентой скорости v_x в узком интервале значений $(v_x, v_x + dv_x)$:

$$dN(v_x) = N_0 f(v_x) dv_x = N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x; \quad (3.35)$$

- среднее значение числа частиц с компонентой скорости v_x в интервале (v_{x1}, v_{x2}) :

$$\Delta N(v_{x1}, v_{x2}) = N_0 \int_{v_{x1}}^{v_{x2}} f(v_x) dv_x = N_0 \int_{v_{x1}}^{v_{x2}} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x, \quad (3.36)$$

при $\Delta v_x = v_{x2} - v_{x1} \ll v_{x1}$

$$\Delta N \approx N_0 f(v_{x1}) \Delta v_x = N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_{x1}^2}{2k_B T}\right) \Delta v_x; \quad (3.37)$$

- наиболее вероятное значение $v_{x\text{нв}}$ из условия $\left. \frac{df(v_x)}{dv_x} \right|_{v_{\text{нв}}} = 0$;
- среднее значение

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x; \quad (3.38)$$

- среднее значение любой функции от v_x :

$$\langle \varphi(v_x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x) f(v_x) dv_x. \quad (3.39)$$

Задача 3.5. Использование распределения Максвелла для определения средних значений физических величин. Применение теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Считая водород идеальным газом, найти наиболее вероятное, среднее и среднеквадратичное значения скоростей, дисперсию скорости, а также среднюю энергию молекулы водорода при стандартных условиях: температуре 25°C и атмосферном давлении.

Решение. Наиболее вероятное значение скорости, соответствующее максимуму $f(v)$ (3.33), находится из условия $\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_{\text{нв}}} = 0$, т. е.

$$\left. \frac{d}{dv} \left\{ \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] 4\pi v^2 \right\} \right|_{v=v_{\text{нв}}} = 0$$

и

$$v_{\text{нв}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1,41 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1570 \text{ м/с}, \quad (3.40)$$

где $R = N_A k_B = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ — универсальная газовая постоянная, $M = m N_A$ — молярная масса.

Средняя скорость:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v dP(v) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1,6 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1780 \text{ м/с}, \quad (3.41)$$

средний квадрат скорости:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 dP(v) = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M},$$

среднеквадратичная скорость:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1,73 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1930 \text{ м/с.} \quad (3.42)$$

Соотношение скоростей представлено на вставке рис. 3.2.

Из условия независимости v_x, v_y, v_z получаем

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T.$$

Этот результат является частным случаем, подтверждающим **теорему о равномерном распределении кинетической энергии** по степеням свободы: в состоянии термодинамического равновесия средняя кинетическая энергия в расчете на каждую степень свободы равна $\frac{k_B T}{2}$.

Для сравнения значений скоростей различных газов в воздухе вычислим средние значения скоростей азота и кислорода:

$$\langle v \rangle_{N_2} = \langle v \rangle_{H_2} \cdot \sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_{N_2}}} \approx 470 \text{ м/с}, \quad \langle v \rangle_{O_2} = \langle v \rangle_{H_2} \cdot \sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_{O_2}}} \approx 440 \text{ м/с}.$$

На рис. 3.3 изображены плотности распределения Максвелла по скоростям для кислорода при двух температурах $T_1 = 0^\circ\text{C}$ (сплошная линия) и $T_2 = 100^\circ\text{C}$ (пунктирная линия). Отмечены наивероятнейшие скорости молекул кислорода при этих температурах.

Дисперсия скорости:

$$\sigma_v^2 = \langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \frac{(3\pi - 8)RT}{\pi M} = 0,18 \langle v \rangle^2.$$

Стандартное отклонение для скорости:

$$\sigma_v = \sqrt{\sigma_v^2} \approx 0,42 \langle v \rangle \approx 750 \text{ м/с}.$$

Относительное стандартное отклонение для скорости:

$$\frac{\sigma_v}{\langle v \rangle} \approx 0,42 = 42\%.$$

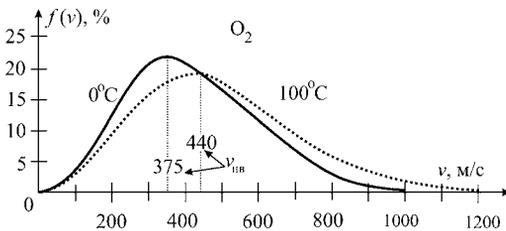


Рис. 3.3
Зависимость плотности распределения молекул кислорода от скорости при двух температурах: $T_1 = 0^\circ\text{C}$ (сплошная кривая) и $T_2 = 100^\circ\text{C}$ (пунктирная кривая). Отмечены наивероятнейшие скорости $v_{нв}$ молекул кислорода при этих температурах

Среднее значение энергии молекулы водорода.

Характерные температуры, при которых возбуждаются вращательная и колебательная степени свободы, находятся из условия $k_B T \approx E$, где E — энергия, приходящаяся на данную степень свободы. Для водорода $T_{вр} = 85,5$ К, $T_{кол} = 6410$ К. При комнатной температуре возбуждаются степени свободы, соответствующие поступательному и вращательному движению молекул водорода. При этом колебательная степень свободы еще «заморожена», не возбуждается (рис. 3.4).

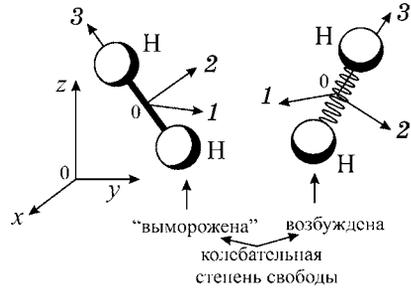


Рис. 3.4

Модели двухатомной молекулы H_2 с «вымороженной» и возбужденной колебательной степенью свободы

С учетом этого энергия молекулы водорода может быть записана в виде суммы кинетических энергий поступательного движения центра масс и вращательного движения относительно центра масс, причем момент инерции молекулы относительно оси 3, соединяющей атомы водорода, можно считать пренебрежимо малым ($J_3 \approx 0$):

$$\varepsilon = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} + \frac{J_1\omega_1^2}{2} + \frac{J_2\omega_2^2}{2},$$

где m — масса молекулы водорода; v_x, v_y, v_z — компоненты скорости центра масс; $J_1, J_2, \omega_1, \omega_2$ — моменты инерции и угловые скорости вращения молекулы водорода относительно ее главных центральных осей 1 и 2, перпендикулярных оси 3 (рис. 3.4).

Применяя теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, имеем:

$$\langle \varepsilon_{H_2} \rangle = i \frac{k_B T}{2} = \frac{5}{2} k_B T \approx 1,04 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Температуры возбуждения вращательных и колебательных степеней свободы для молекул азота и кислорода:

$$N_2: T_{вр} = 2,86 \text{ К}, T_{кол} = 3340 \text{ К};$$

$$O_2: T_{вр} = 2,09 \text{ К}, T_{кол} = 2290 \text{ К.}$$

Следовательно, при комнатной температуре у молекул кислорода и азота, так же как и у молекул водорода, возбуждены только поступательные и вращательные степени свободы, поэтому

$$\langle \varepsilon \rangle_{H_2} = \langle \varepsilon \rangle_{N_2} = \langle \varepsilon \rangle_{O_2}. \quad (3.43)$$

$$\text{Ответ: } v_{нв} = \sqrt{2k_B T / m} = 1570 \text{ м/с}, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = 1780 \text{ м/с},$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T / m} = 1930 \text{ м/с}, \quad \sigma_v = \sqrt{\frac{(3\pi - 8)k_B T}{\pi m}} = 0,42 \langle v \rangle,$$

$$\langle \varepsilon_{H_2} \rangle = i k_B T / 2 = (5/2) k_B T \approx 1,04 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

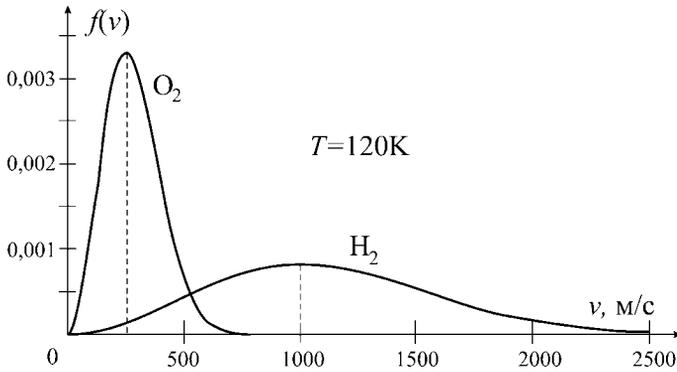


Рис. 3.5
Плотность вероятности распределения молекул кислорода и водорода по скоростям при температуре 120 К

Вопросы для самопроверки.

1. Какой порядок величин имеют скорости молекул в воздухе?
2. Одинаковы ли скорости молекул разных газов в воздухе?
3. Отличаются ли средние и наиболее вероятные скорости одной молекулы?
4. Постройте на одном рисунке графики функции плотности вероятности для скорости молекул с различными массами $f_1(v, m_1)$ и $f_2(v, m_2)$ при одной и той же температуре.

5. Означает ли равенство (3.43), что среднеквадратичные скорости молекул водорода, азота и кислорода также равны?

Ответы: 1–4. см. рис. 3.5.

5. Так как $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3RT/M}$, где M — молярная масса, получаем

$$\begin{aligned} \text{для H}_2: \sqrt{\langle v^2 \rangle} &= 1930 \text{ м/с;} \\ \text{для N}_2: \sqrt{\langle v^2 \rangle} &= 515 \text{ м/с;} \\ \text{для O}_2: \sqrt{\langle v^2 \rangle} &= 480 \text{ м/с.} \end{aligned}$$

Задача 3.6. Применение теоремы о равномерном распределении кинетической энергии и закона Дальтона. Два теплоизолированных баллона соединены короткой трубкой с краном (рис. 3.6). Вначале кран закрыт. В баллоне объемом V_1 при температуре T_1 находится ν_1 молей идеального газа, обладающего числом степеней свободы i_1 , а в баллоне объемом V_2 при температуре T_2 — ν_2 молей идеального газа с числом степеней свободы i_2 . Кран открывают, и газы перемешиваются. Найти значения температуры и давления для смеси газов после установления равновесия.

Решение. В основу решения задачи положим:

- 1) закон сохранения полной энергии газов до и после смешения: $E_n = E_k$;
- 2) теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

До перемешивания энергия газов

$$E_n = N_1 \left(\frac{1}{2} i_1 k_B T_1 \right) + N_2 \left(\frac{1}{2} i_2 k_B T_2 \right),$$

а после перемешивания

$$E_k = N_1 \left(\frac{1}{2} i_1 k_B T \right) + N_2 \left(\frac{1}{2} i_2 k_B T \right).$$

Из закона сохранения энергии, с учетом $N_j = v_j N_A$, получаем

$$T = \frac{(i_1 v_1 T_1 + i_2 v_2 T_2)}{(i_1 v_1 + i_2 v_2)}.$$

После смешения и установления равновесия давление смеси газов равно сумме парциальных давлений смешанных идеальных газов (по закону Дальтона):

$$p = \frac{N_1}{V_1 + V_2} k_B T + \frac{N_2}{V_1 + V_2} k_B T = \frac{v_1 + v_2}{V_1 + V_2} RT = R \frac{(v_1 + v_2)(i_1 v_1 T_1 + i_2 v_2 T_2)}{(V_1 + V_2)(i_1 v_1 + i_2 v_2)}.$$

Ответ: $T = \frac{(i_1 v_1 T_1 + i_2 v_2 T_2)}{(i_1 v_1 + i_2 v_2)}, p = R \frac{(v_1 + v_2)(i_1 v_1 T_1 + i_2 v_2 T_2)}{(V_1 + V_2)(i_1 v_1 + i_2 v_2)}.$

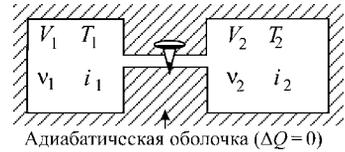


Рис. 3.6
Два сосуда, соединенные трубкой с краном, находятся в адиабатической оболочке. Сосуды заполнены идеальными газами

Задача 3.7. Применение распределения Максвелла. Определить частоту ударов w молекул азота о стенку сосуда при температуре T и концентрации молекул n_0 . Азот считать идеальным газом.

Решение. Распределение Максвелла определяет отношение среднего числа молекул, обладающих определенными значениями скоростей, к полному числу молекул. Поэтому при заданной концентрации n_0 молекул идеального газа, используя различные записи распределения Максвелла, можно определить концентрацию молекул, скорости которых лежат в определенном интервале значений (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Определение концентрации молекул со скоростями, лежащими в определенном интервале значений

Интервал скоростей молекул	Среднее значение концентрации (числа молекул в единице объема), скорости которых лежат в определенном интервале значений	
$-\infty < v_x < +\infty;$ $-\infty < v_y < +\infty;$ $-\infty < v_z < +\infty.$	n_0	(3.44)
$(v_x, v_x + dv_x);$ $-\infty < v_y < +\infty;$ $-\infty < v_z < +\infty.$	$dn(v_x) = n_0 dP(v_x) = n_0 f(v_x) dv_x$	(3.45)
$(v_x, v_x + \Delta v_x)$ при $\Delta v_x \ll v_x;$ $-\infty < v_y < +\infty;$ $-\infty < v_z < +\infty$	$\Delta n(v_x, v_x + \Delta v_x) \approx n_0 f(v_x) \Delta v_x$	(3.46)
$(v, v + dv);$ $-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2;$ $0 \leq \varphi \leq 2\pi.$	$dn(v) = n_0 dP(v) = n_0 f(v) dv$	(3.47)
$(v, v + dv);$ $(\theta, \theta + d\theta);$ $0 \leq \varphi \leq 2\pi.$	$dn(v, \theta) = n_0 dP(v, \theta)$	(3.48)

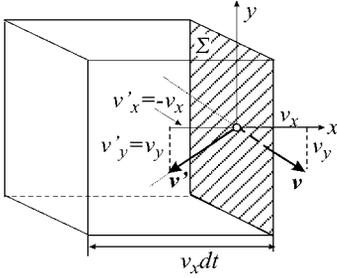


Рис. 3.7

Молекула, ударяющаяся о площадку, летит слева направо. Ее скорость до соударения \mathbf{v} и после соударения \mathbf{v}' лежит в плоскости xy

Пусть ось Ox декартовой системы координат перпендикулярна одной из стенок сосуда (рис. 3.7). Выделим на ней площадку площадью Σ . Рассмотрим молекулы, обладающие определенной компонентой скорости $(v_x, v_x + dv_x)$ при $v_x > 0$, которые испытывают соударение с этой площадкой. За время dt площадки Σ достигнут все молекулы, находящиеся в объеме $dV = v_x dt \cdot \Sigma$.

Заметим, что часть молекул из объема dV покидает его, не испытав соударения за время dt с площадкой, из-за наличия компонент скорости v_y и v_z . Однако на основании **принципа детального равновесия** (согласно которому для изолированных систем вероятность прямого перехода между состояниями, возникающего при соударениях частиц, равна вероятности обратного перехода) из других частей сосуда в объем dV переходят и сталкиваются с площадкой Σ в среднем столько же молекул, сколько и покинуло этот объем. Поэтому можно считать, что все молекулы из объема $dV = v_x \Sigma dt$ ударятся о площадку Σ .

Концентрация молекул, имеющих скорость v_x в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$, определяется распределением Максвелла по компоненте скорости v_x и равна (3.45) $dn(v_x) = n_0 f(v_x) dv_x$. Таким образом, о площадку Σ за время dt ударяется $dN(v_x) = dn(v_x) \cdot (v_x dt \Sigma) = (n_0 f(v_x) dv_x) \cdot (v_x dt \Sigma)$ молекул, имеющих скорости в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$.

Частота ударов (число ударов о единичную площадку за единицу времени) молекул, скорости которых лежат в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$:

$$dw(v_x) = \frac{dN(v_x)}{dt \cdot \Sigma} = v_x \cdot dn(v_x) = v_x n_0 f(v_x) dv_x. \quad (3.49)$$

Частота ударов о единичную площадку всех молекул с x -компонентами скорости в интервале $0 \leq v_x \leq +\infty$:

$$w = \int_0^{\infty} dw(v_x) = n_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = n_0 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}.$$

Полученный результат можно записать, используя значение средней скорости:

$$w = n_0 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \frac{n_0 \langle v \rangle}{4}. \quad (3.50)$$

Выражение (3.50) можно интерпретировать иначе:

$$w = \frac{n_0}{4} \langle v \rangle = \frac{n_0}{4} \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} \frac{n_0}{4} v \cdot dP(v) = \int_0^{\infty} dw,$$

где

$$dw = \left(\frac{n_0}{4} v\right) dP(v) = \left(\frac{n_0}{4} v\right) f(v) dv = \frac{1}{4} v n(v) \quad (3.51)$$

— частота ударов молекул, имеющих скорость в интервале $(v, v + dv)$.

Интересно отметить, что если бы все молекулы имели одну и ту же скорость v , т. е. $dP(v) = 1$, то частота ударов была бы $w = n_0 v / 4$, а не $w = n_0 v / 6$, как можно было бы предположить, основываясь на равноправности шести взаимно перпендикулярных направлений движения молекул.

Количественная оценка. Оценим среднее число молекул азота (как основного компонента воздуха), ударяющихся о площадку $\Sigma = 1 \text{ см}^2$ при нормальных условиях. Средняя скорость молекул азота:

$$\langle v_{N_2} \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 273}{3,14 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}} \approx 450 \text{ м/с.}$$

Число ударов молекул азота о площадку $\Sigma = 1 \text{ см}^2$ за одну секунду:

$$w \cdot \Sigma = \frac{1}{4} n_L \langle v \rangle \Sigma = \frac{1}{4} 2,68 \cdot 10^{25} \cdot 450 \cdot 10^{-4} \approx 3,0 \cdot 10^{23} \text{ с}^{-1}.$$

Ответ: $w = \frac{n_0 \langle v \rangle}{4} = n_0 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$.

3.4. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Задача 3.8. Определить давление идеального газа при температуре T и концентрации молекул n_0 .

Решение. Давление — это отношение нормальной составляющей силы F_n , действующей на площадку, к величине ее площади Σ . Импульс силы возникает из-за передачи молекулами газа импульса площадке при упругих ударах молекул о площадку (рис. 3.7).

Направим ось Ox перпендикулярно площадке с площадью Σ и рассмотрим только те молекулы, которые имеют x -компоненту скорости в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$. Одна молекула, имеющая x -компоненту скорости $(v_x, v_x + dv_x)$, при абсолютно упругом ударе о площадку изменяет свой импульс на величину $2mv_x$. Поскольку частота таких ударов $dw(v_x) = v_x n_0 f(v_x) dv_x$ (3.49), давление, оказываемое на стенку молекулами со скоростями $(v_x, v_x + dv_x)$ и равное передаваемому импульсу площадке $\Sigma = 1 \text{ м}^2$ за время $dt = 1 \text{ с}$, записывается в виде

$$dp(v_x) = 2mv_x \cdot dw(v_x) = 2mv_x \cdot n_0 v_x f(v_x) dv_x = 2mv_x^2 n_0 f(v_x) dv_x.$$

Учитывая весь спектр x -компоненты скоростей ($v_x > 0$), имеем

$$p = \int_0^{\infty} 2mv_x^2 \{n_0 dP(v_x)\} = 2n_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{mv_x^2}{2} dP(v_x) = 2n_0 \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle. \quad (3.52)$$

Поскольку

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle,$$

а следовательно,

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = 3 \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle,$$

(3.52) принимает вид

$$p = \frac{2}{3} n_0 \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n_0 \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle.$$

Полученное уравнение связывает макроскопический параметр — давление — со средней кинетической энергией поступательного движения молекул и называется **основным уравнением молекулярно-кинетической теории**.

Используя связь кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа с температурой $\langle mv^2/2 \rangle = 3k_B T/2$, получаем **уравнение состояния идеального газа — уравнение Клапейрона — Менделеева** (в дальнейшем индекс 0 при концентрации не ставится):

$$\boxed{p = nk_B T}. \quad (3.53)$$

Уравнение состояния (3.53) может быть записано также в одном из следующих видов:

$$pV = Nk_B \quad \text{или} \quad \boxed{pV = \nu RT}, \quad (3.54)$$

где $N = nV$ — число всех молекул газа; $\nu = N/N_A$ — число молей газа в объеме V ; $R = N_A k_B$ — универсальная газовая постоянная; N_A — число Авогадро.

Ответ: $p = nk_B T$.

Выводы.

1. При заданных p и T в равных объемах любого газа содержится одинаковое число молекул $N = p/(k_B T)V$, т. е. концентрация молекул любого газа $n = p/(k_B T)$ одинаковая — **закон Авогадро**.

2. При нормальных условиях ($p = 1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа}$, $T = 273,15 \text{ К}$) значение концентрации молекул называется **постоянной Люшмидта**:

$$n_L = 2,6867 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}. \quad (3.55)$$

3. При заданных p и T моль любого газа занимает один и тот же объем.

При нормальных условиях $V_m = \frac{RT}{p} = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{моль}$.

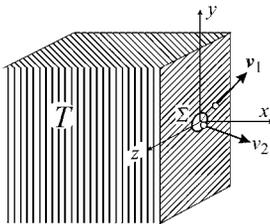


Рис. 3.8

В правой стенке сосуда, содержащего идеальный газ при температуре T , имеется небольшое отверстие площадью Σ

Задача 3.9. Применение распределения Максвелла. В сосуде, содержащем одноатомный идеальный газ при температуре T , имеется небольшое отверстие (рис. 3.8), площадь которого Σ такова, что $\sqrt{\Sigma}$ значительно меньше длины свободного пробега молекул. Поэтому можно считать, что при вылете молекул из сосуда не возникает гидродинамических газовых потоков и распределение оставшихся в сосуде молекул остается изотропным и максвелловским. Как меняется температура газа в сосуде по мере вылета молекул? Снаружи сосуда поддерживается вакуум.

Решение. По мере вылета молекул энергия газа в сосуде уменьшается на величину, равную энергии вылетевших молекул. А температура газа изменяется так, как изменяется средняя энергия $\langle \varepsilon \rangle_{\text{in}}$, приходящаяся на одну частицу в сосуде. Для одноатомного газа, находящегося в равновесии, $\langle \varepsilon \rangle_{\text{in}} = \frac{3}{2} k_B T$. Поэтому следует вычислить среднюю энергию $\langle \varepsilon \rangle_{\text{ex}}$, приходящуюся на одну вылетающую частицу, и сравнить ее с $\langle \varepsilon \rangle_{\text{in}}$. Если $\langle \varepsilon \rangle_{\text{ex}} = \langle \varepsilon \rangle_{\text{in}}$, то температура в сосуде не меняется, если $\langle \varepsilon \rangle_{\text{ex}} > \langle \varepsilon \rangle_{\text{in}}$ — температура понижается, а если $\langle \varepsilon \rangle_{\text{ex}} < \langle \varepsilon \rangle_{\text{in}}$ — температура возрастает.

За единицу времени вылетает (3.51)

$$dN_{\text{ex}} = dw\Sigma = \left(\frac{n}{4}v\right)dP(v)\Sigma = \left(\frac{n}{4}v\right)f(v)dv\Sigma \quad (3.56)$$

молекул (поток молекул со скоростями $(v, v + dv)$), каждая из которых имеет скорость $(v, v + dv)$ и энергию $mv^2/2$ (в соответствующем интервале значений). Поэтому уносимая этими молекулами за единицу времени энергия равна

$$dE_{\text{ex}} = \left(\frac{mv^2}{2}\right) \cdot \Sigma \left(\frac{n}{4}v\right) f(v)dv. \quad (3.57)$$

В формулах (3.56) и (3.57) n — средняя концентрация молекул в сосуде в момент времени, когда рассматривается вылет dN_{ex} молекул.

Учитывая всевозможный спектр скоростей у вылетающих молекул, получаем полное число молекул, вылетающих за одну секунду (полный поток молекул):

$$N_{\text{ex}} = \int dN_{\text{ex}} = \int_0^{\infty} \Sigma \left(\frac{n}{4}v\right) f(v)dv = \Sigma \frac{n}{4} \int_0^{\infty} v f(v)dv = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \Sigma; \quad (3.58)$$

уносимую ими энергию (полный поток энергии):

$$E_{\text{ex}} = \int dE_{\text{ex}} = \int_0^{\infty} \left(\frac{mv^2}{2}\right) \cdot \Sigma \cdot \left(\frac{n}{4}v\right) f(v)dv = \Sigma \frac{mn}{8} \cdot \int_0^{\infty} v^3 f(v)dv \quad (3.59)$$

и среднюю энергию, приходящуюся на одну вылетающую молекулу (см. таблицу интегралов):

$$\langle \varepsilon \rangle_{\text{ex}} = \frac{E_{\text{ex}}}{N_{\text{ex}}} = \frac{m}{2} \frac{\int_0^{\infty} v^3 f(v)dv}{\int_0^{\infty} v f(v)dv} = \frac{m}{2} \frac{\langle v^3 \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{m}{2} \frac{\left(\frac{2k_B T}{m}\right)^3}{\frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^2} = 2k_B T. \quad (3.60)$$

Таким образом, по мере вылета молекул температура газа в сосуде понижается.

Уравнение энергетического баланса имеет вид:

$$\frac{3}{2} k_B T N = \frac{3}{2} k_B (T - dT)(N - dN) + 2k_B T dN, \quad (3.61)$$

где N — число молекул в сосуде в момент времени t .

Используя уравнение энергетического баланса (3.61), получим зависимость температуры от числа молекул в сосуде. Разделяя переменные

$$3 \frac{dT}{T} = \frac{dN}{N} a \quad (3.62)$$

и интегрируя, получаем

$$T = T_0(N/N_0)^{1/3},$$

где T_0, N_0 — температура и число молекул в сосуде в момент времени $t = 0$.

Из соотношения (3.62) можно получить зависимость температуры от времени. Учитывая, что число молекул, покидающих сосуд за время dt :

$$dN = -N_{\text{ex}} dt, \text{ а } N_{\text{ex}} = \Sigma \frac{n}{4} \langle v \rangle (3.47), \text{ где } n = N/V \text{ и } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}},$$

получаем

$$\frac{dN}{N} = -6\alpha \sqrt{T} dt, \quad (3.63)$$

где $6\alpha = \frac{\Sigma}{V} \sqrt{\frac{k_B}{2\pi m}} = \frac{S}{V} \sqrt{\frac{R}{2\pi M}}$ — не изменяющаяся со временем величина.

Подставляя (3.63) в (3.62), получаем уравнение:

$$\frac{3dT}{T} = -6\alpha \sqrt{T} dt,$$

решение которого имеет вид:

$$T(t) = \frac{T_0}{(1 + \alpha \sqrt{T_0} \cdot t)^2}. \quad (3.64)$$

Количественную оценку проведем для азота, находящегося в сосуде объемом один литр при $T_0 = 300$ К. Пусть $\Sigma = 0,01$ мкм². Тогда $T(t) = 300/(1 + 5,25 \cdot 10^{-10} t)^2$, то есть приблизительно через 25 лет температура уменьшится в два раза.

Ответ: температура газа в сосуде по мере вылета молекул понижается.

3.5. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Броуновское движение — это хаотическое (беспорядочное) тепловое движение взвешенной в жидкости или газе **броуновской частицы** под действием ударов молекул окружающей среды. Броуновская частица имеет размеры, значительно превосходящие размеры частиц среды (жидкости или газа), в которой она находится.

Причина броуновского движения — флуктуации силы, действующей на броуновскую частицу со стороны молекул среды, которые возникают в результате флуктуаций суммарного импульса, передаваемого молекулами среды, ударяющимися о броуновскую частицу. Вместе с молекулами среды броуновская частица образует единую термодинамическую систему.

Броуновская частица совершает как поступательное, так и вращательное движение. Рассмотрим только поступательное движение, фиксируя по-

ложение центра масс частицы через равные промежутки времени Δt . Интервал Δt выберем малым, но в то же время достаточно большим, чтобы движение частицы в каждом интервале Δt_i не зависело бы от ее движения в предыдущем интервале Δt_{i-1} .

Смещение частицы за i -й отрезок времени Δt характеризуется вектором $\Delta \mathbf{r}_i$ (рис. 3.9). Через N измерений, т. е. через время $t = N \cdot \Delta t$, броуновская частица удалится от своего первоначального положения на расстояние, равное длине вектора

$$\mathbf{r}_N = \sum_{i=1}^N \Delta \mathbf{r}_i.$$

Векторы $\Delta \mathbf{r}_i$ образуют ломаную линию, но эта линия не является траекторией броуновской частицы. Если бы фиксация центра масс частицы проводилась через интервалы времени $\Delta t/2$, то «траектория» получилась бы иной (пунктирная линия на рис. 3.9).

Вопрос для самопроверки. Является ли движение какой-либо выделенной молекулы газа броуновским?

Ответ: хотя движение молекулы газа, как и движение броуновской частицы, описывается ломаной линией, форма ломаной линии молекулы не зависит от длины интервалов наблюдения, в отличие от линии движения броуновской частицы. Ломаная линия является траекторией движения молекулы газа, на каждом прямолинейном отрезке линии молекула движется равномерно и прямолинейно. Узлы ломаной — это точки, в которых выделенная молекула испытывает соударения с другими молекулами газа. Излом линии у молекулы не связан с флуктуациями, а описывается законами соударений (в частности, упругих соударений). Кроме того, и по своим размерам молекула газа не является броуновской частицей. Поэтому движение молекулы газа является хаотическим, но не броуновским.

Задача 3.10. Покажите, что средний квадрат расстояния $\langle \Delta r_t^2 \rangle$, пройденного броуновской частицей за время t , пропорционален t . Используйте метод разбиения времени наблюдения t на независимые интервалы движения Δt .

Решение. Так как движение частицы вдоль оси OX одинаково вероятно в обоих направлениях, то $\langle \Delta x_i \rangle = 0$, и среднее смещение частицы вдоль оси OX в течение N интервалов Δt также равно нулю:

$$\langle \Delta x_N \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \Delta x_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta x_i \rangle = 0.$$

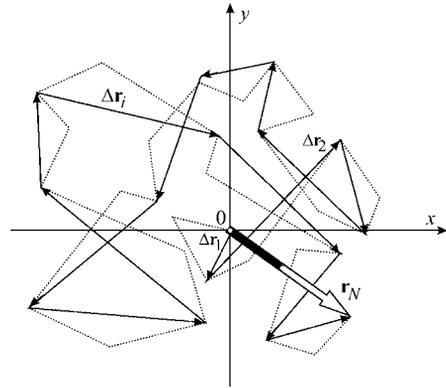


Рис. 3.9

«Траектория» броуновской частицы изображена в виде ломаной линии, образованной векторами смещений $\Delta \mathbf{r}_i$ частицы за равные промежутки времени Δt (сплошная линия) и $\Delta t/2$ (пунктирная линия)

Средний квадрат смещения частицы вдоль оси OX :

$$\langle \Delta x_N^2 \rangle = \left\langle \left[\sum_{i=1}^N \Delta x_i \right]^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Delta x_i \Delta x_j \right\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle.$$

Поскольку движения в разные интервалы времени независимые, при $i \neq j$

$$\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = \langle \Delta x_i \rangle \langle \Delta x_j \rangle = 0.$$

Поэтому

$$\langle \Delta x_N^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta x_i^2 \rangle = N \cdot \delta^2,$$

где учтено, что на всех интервалах времени $\langle \Delta x_i^2 \rangle = \delta^2$.

Учитывая, что $N = t/\Delta t$, получаем:

$$\langle \Delta x_N^2 \rangle = \langle \Delta x_t^2 \rangle = \frac{\delta^2}{\Delta t} \cdot t. \quad (3.65)$$

Формула (3.65) аналогична формуле, полученной Эйнштейном:

$$\boxed{\langle \Delta x_t^2 \rangle = 2Dt}, \quad (3.66)$$

где D — коэффициент диффузии. В данном случае

$$D = \frac{\delta^2}{2\Delta t}.$$

Поскольку $\langle \Delta r_N^2 \rangle = \langle \Delta x_N^2 + \Delta y_N^2 + \Delta z_N^2 \rangle = 3\langle \Delta x_N^2 \rangle$,

$$\langle \Delta r_N^2 \rangle = 3 \sum_{i=1}^N \langle \Delta x_i^2 \rangle = 3N\delta^2 = 3 \frac{\delta^2}{\Delta t} \cdot t = 6Dt. \quad (3.67)$$

Заметим, что формулы (3.65) и (3.67) справедливы для описания хаотического (случайного) движения любой частицы при условии независимости ее движения на каком-либо интервале Δt_i от движения на предыдущем интервале Δt_{i-1} . Например, она применима для описания движения одной из молекул жидкости.

Задача 3.11. Броуновская частица находится в среде с коэффициентом сил вязкого трения b . Температура системы T . Определите коэффициент диффузии D , входящий в формулу (3.66). Хаотические силы, действующие на броуновскую частицу со стороны молекул среды, можно представить как сумму сил: силы вязкого трения и случайной силы f .

Решение. Запишем уравнение движения броуновской частицы вдоль оси OX :

$$mx'' = -bx' + f_x, \quad (3.68)$$

где m — масса броуновской частицы; bx' — сила вязкого трения; f_x — компонента случайной силы вдоль оси OX .

Для нахождения $\langle x^2 \rangle = \langle \Delta x_t^2 \rangle$ умножим уравнение (3.68) на x и усредним по ансамблю броуновских частиц. При этом учтем, что

$$xx'' = (x^2/2)'' - (x')^2 \quad \text{и} \quad xx' = (x^2/2)'$$

Получаем уравнение (3.68) в виде

$$m\langle(x^2/2)''\rangle - m\langle(x')^2\rangle = -b\langle(x^2/2)'\rangle + \langle f_x x\rangle. \quad (3.69)$$

Для $\langle x^2 \rangle$ используем формулу (3.66), а для среднего квадрата X -компоненты скорости $\langle(x')^2\rangle$ — теорему о равномерном распределении энергии: $\langle mv_x^2/2\rangle = k_B T/2$. Поскольку координата x частицы и f_x являются независимыми случайными величинами, $\langle f_x x \rangle = 0$. В результате уравнение (3.69) принимает вид: $0 - k_B T = -bD + 0$. Таким образом,

$$D = \frac{k_B T}{b}. \quad (3.70)$$

Для среднего квадрата смещения (3.67) броуновской частицы получаем

$$\langle r_t^2 \rangle = \frac{6k_B T}{b} t. \quad (3.71)$$

Замечания. 1. Если моделировать броуновскую частицу шариком с радиусом R , то коэффициент силы вязкого трения в жидкости может быть выражен из формулы Стокса $f = 6\pi\eta Rv$, где η — коэффициент вязкости жидкости: $b = 6\pi\eta R$. В этом случае имеем

$$\langle r_t^2 \rangle = \frac{k_B T}{\pi\eta R} t. \quad (3.72)$$

Из (3.72) следует, что перемещение шарообразной броуновской частицы в жидкости за время t зависит от вязких свойств и температуры жидкости, а также от радиуса частицы и не зависит от ее массы.

2. Формулы (3.71) и (3.72) соответствуют наиболее вероятному смещению для ансамбля частиц. Число частиц в ансамбле, имеющих заданное среднеквадратичное смещение, описывается распределением Гаусса с максимумом, задаваемым формулами (3.71) и (3.72).

Задача 3.12. Закон равномерного распределения кинетической энергии по степеням свободы. На невесомой нерастяжимой нити подвешен маленький шарик (рис. 3.10). Длина нити 3 см, масса шарика 30 мг. Маятник может совершать колебания в одной плоскости. Найти среднее флуктуационное отклонение маятника при температуре 27°C.

Решение. Маятник можно рассматривать как статистическую систему (броуновскую частицу), находящуюся в тепловом равновесии с окружающей средой при температуре T . Система (броуновская частица) имеет одну степень свободы φ — отклонение маятника от положения равновесия. Смещение из положения равновесия φ — величина случайная, так как является результатом действия случайной силы, возникающей за счет беспорядочных случайных ударов молекул окружающей среды о маятник. В результате флуктуации этой силы

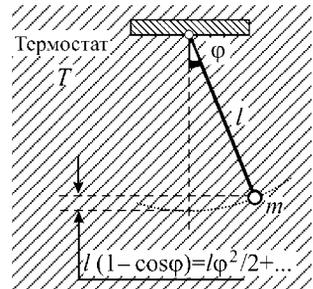


Рис. 3.10

В термостате при температуре T на невесомой нерастяжимой нити подвешен шарик. Масса шарика m , длина нити l

возникает дрожание маятника — колебательные движения. В среднем $\langle \varphi \rangle = 0$, а в каждый фиксированный момент времени φ может отличаться от среднего значения из-за флуктуации:

$$\sigma_{\varphi}^2 = \langle (\varphi - \langle \varphi \rangle)^2 \rangle = \langle \varphi^2 \rangle \neq 0.$$

Для определения флуктуационного отклонения маятника $\sqrt{\langle \varphi^2 \rangle}$ используем теорему о равномерном распределении энергии в статистической системе. Энергия статистической системы (броуновской частицы массы m) есть энергия математического маятника:

$$\varepsilon = \frac{J\dot{\varphi}^2}{2} + U_{\text{pot}} = \frac{ml^2\dot{\varphi}^2}{2} + mgl(1 - \cos\varphi).$$

При малых отклонениях ($\cos\varphi \sim 1 - \varphi^2/2$) колебания гармонические. Учитывая, что средние значения кинетической и потенциальной энергии гармонических колебаний равны, и применяя теорему о равномерном распределении энергии по кинетическим степеням свободы, имеем

$$\left\langle \frac{mgl\varphi^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{ml^2\dot{\varphi}^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}$$

и окончательно получаем

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{k_B T}{mgl},$$

$$\sqrt{\langle \varphi^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{mgl}} \approx 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ рад} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ град.}$$

Ответ: $\sqrt{\langle \varphi^2 \rangle} = \sqrt{k_B T / (mgl)} \approx 1,3 \cdot 10^{-5}$ град.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Задача D3.1. Определите, с какой вероятностью скорость молекулы идеального газа

1) имеет величину в интервале $(v, v + dv)$ и направлена под углом $(\theta, \theta + d\theta)$ к оси OZ , а ее проекция на плоскость XY составляет угол $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ с осью OX ;

2) имеет величину в интервале $(v, v + dv)$ и направлена под углом $(\theta, \theta + d\theta)$ к оси OZ .

Ответ:

$$\begin{aligned} 1) dP(v, \theta, \varphi) &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \cdot \sin\theta d\theta d\varphi v^2 dv, \quad f(v, \theta, \varphi) = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \cdot \sin\theta v^2; \end{aligned}$$

$$2) dP(v, \theta) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 2\pi \sin\theta d\theta v^2 dv, \quad f(v, \theta) = \\ = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 2\pi \sin\theta v^2.$$

Задача D3.2. Идеальный газ имеет молярную массу M и находится при температуре T . Найти среднее значение: 1) x -компоненты скорости $\langle v_x \rangle$, 2) модуля x -компоненты скорости $\langle |v_x| \rangle$ и 3) обратной скорости молекул $\langle 1/v \rangle$.

Ответ: $\langle v_x \rangle = 0$,

$$\langle |v_x| \rangle = \int_{-\infty}^0 (-v_x) f(v_x) dv_x + \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = 2 \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}, \quad \langle \frac{1}{v} \rangle = \sqrt{\frac{2M}{\pi RT}}.$$

Задача D3.3. Запишите функцию плотности вероятности, с которой скорость молекулы идеального газа вдоль выделенного направления (например, Ox) имеет значение v_x , а модуль скорости в перпендикулярном направлении — v_{\perp} . Температура газа T , масса молекул m . Чему равно относительное число молекул газа, у которых скорости в перпендикулярном направлении лежат в интервале $(v_{\perp}, v_{\perp} \pm \delta v_{\perp})$?

Ответ: (рис. D3.1)

$$f(v_x, v_{\perp}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv_x^2 + mv_{\perp}^2}{2k_B T}\right] 2\pi v_{\perp}; \\ \frac{\delta N(v_{\perp}, v_{\perp} \pm \delta v_{\perp})}{N_0} = \int_{-\infty}^{\infty} (f(v_x, v_{\perp}) \delta v_{\perp}) dv_x = \frac{m}{k_B T} \exp\left[-\frac{mv_{\perp}^2}{2k_B T}\right] v_{\perp} \delta v_{\perp}.$$

Задача D3.4. Найти относительное число молекул идеального газа, скорости которых отличаются от наиболее вероятной скорости не более чем на $\alpha = 1\%$.

$$\text{Ответ: } \frac{\Delta N}{N_0} = \frac{0,08\alpha}{e\sqrt{\pi}} \approx 0,017.$$

Задача D3.5. При какой температуре плотности вероятности, с которыми молекулы кислорода имеют скорости $v_1 = 300$ м/с и $v_2 = 600$ м/с, одинаковы?

$$\text{Ответ: } T = \frac{M(v_2^2 - v_1^2)}{4R \ln(v_2/v_1)} \approx 380 \text{ К.}$$

Задача D3.6. Во сколько раз изменилась температура, если максимум функции плотности распределения молекул идеального газа по скоростям уменьшился в α раз?

$$\text{Ответ: } T_2/T_1 = \alpha^2.$$

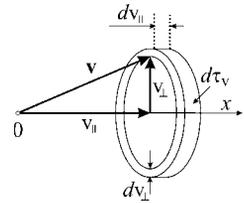


Рис. D3.1

Задача D3.7. Чему равно отношение числа молекул азота, x -компонента скорости которых лежит в интервале $(315 \pm 0,3)$ м/с, к числу молекул с x -компонентой скорости в интервале $(515 \pm 0,5)$ м/с при температуре $T = 280$ К?

Ответ:
$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \exp \left[-\frac{M(v_{x1}^2 - v_{x2}^2)}{2RT} \right] \frac{\Delta v_{x1}}{\Delta v_{x2}} \approx 0,22.$$

ЧАСТОТА УДАРОВ О ПЛОЩАДКУ

Задача D3.8. В закрытом сосуде находится азот при температуре $T = 27^\circ\text{C}$ и давлении $p = 1$ атм. Какое число ΔN молекул азота, имеющих компоненту скорости, перпендикулярную стенке, $v_{\perp} \geq v_0 = 1000$ м/с, ударяется каждую секунду о выделенную площадку на этой стенке? Площадь выделенной площадки $\Sigma = 1$ см².

Ответ:
$$\Delta N = \Sigma \frac{p}{k_B T} \int_{v_0}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \frac{p \Sigma}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \exp \left[-\frac{M v_0^2}{2RT} \right] =$$

$$= \frac{10^5 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{2\pi \cdot 28 \cdot 10^{-3} \cdot 300 / (6 \cdot 10^{23})}} \exp \left[-\frac{28 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6}{2 \cdot 8,31 \cdot 300} \right] \approx 4 \cdot 10^7.$$

Задача D3.9. Два сосуда имеют одну общую стенку. В обоих сосудах находится идеальный газ при температуре T . Давление в сосудах p_1 и $p_2 < p_1$ поддерживается постоянным. В стенке-перегородке имеется малое отверстие, площадь которого Σ . На какое число молекул ΔN за одну секунду возрастает количество газа в сосуде с меньшим давлением? Какая энергия ΔE переносится за секунду? Масса молекул m .

Ответ:

$$\frac{\Delta N_{12}}{\Sigma} = \frac{1}{4} n_1 \langle v_1 \rangle = p_1 (2\pi m k_B T)^{-1/2}, \quad \Delta N = \Delta N_{12} - \Delta N_{21} = \Sigma \cdot (p_1 - p_2) (2\pi m k_B T)^{-1/2};$$

$$\frac{\Delta E_{12}}{\Sigma} = \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{4} (n_1 f(v) dv) v \right] \cdot \frac{mv^2}{2} = p_1 \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}};$$

$$\Delta E = \Delta E_{12} - \Delta E_{21} = \Sigma \cdot (p_1 - p_2) \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}}, \quad \frac{\Delta E}{\Delta N} = 2k_B T > \frac{3}{2} k_B T.$$

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Задача D3.10. Газообразное органическое вещество, имеющее формулу $C_n H_{2n+2}$, находится в объеме $V = 1$ л под давлением $p = 0,35$ МПа при температуре $T = 800$ К. Масса вещества $m = 0,842$ г. Определить химическую формулу газа.

Ответ:
$$n = \frac{1}{14} \left(\frac{mRT}{pV} - 2 \right) = 1, \quad \text{CH}_4.$$

Задача D3.11. В вертикальном теплоизолированном цилиндрическом сосуде, имеющем высоту H и площадь торцевых поверхностей S , находится идеальный газ под давлением p . Молярная масса газа M . Температура газа

линейно возрастает от значения T_1 у нижнего торца цилиндра до значения T_2 у его верхнего торца. Определить изменение плотности газа с высотой и массу газа в сосуде.

$$\text{Ответ: } \rho(z) = \frac{\rho M H}{R[T_1(H-z) + T_2 z]}, \quad m = \frac{\rho M (SH) \ln(T_2/T_1)}{R(T_2 - T_1)}.$$

Задача D3.12. В сосуде объемом $V = 10$ л находится смесь азота и кислорода, причем по числу молекул азот составляет $\alpha = 0,7$ часть смеси. Температура смеси $T = 300$ К, давление $p = 1$ атм. Определить среднюю молярную массу и полную массу газа.

$$\text{Ответ: } \langle M \rangle = \alpha M_{N_2} + (1 - \alpha) M_{O_2} = 29,2 \text{ г/моль}, \quad m = \frac{pV}{RT} \langle M \rangle \approx 12 \text{ г}.$$

Задача D3.13. Два горизонтально расположенных цилиндрических сосуда соединены друг с другом так, как показано на рис. D3.2. В каждом из цилиндров под поршнем находится идеальный газ при температуре T_0 . Число молей в широком цилиндре ν_1 , в узком — ν_2 . Система находится в равновесии. Поршни обоих цилиндров жестко связаны друг с другом нетеплопроводящим стержнем и способны перемещаться без трения. Площади поршней S_1 и $S_2 < S_1$. Температура газа в широком цилиндре повышается до $T_1 = 2T_0$. Определите, во сколько раз увеличится давление в узком цилиндре, если его температура не изменяется.

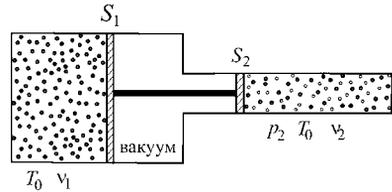


Рис. D3.2

$$\text{Ответ: } \frac{p'_2}{p_2} = \frac{\nu_1 T_1 / T_0 + \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} = 1 + \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}.$$

Задача D3.14. В объеме $V = 10$ л при температуре $T = 1500$ К находится $m = 2,8$ г азота N_2 . Часть молекул $\alpha = 0,2$ диссоциировала на атомы. Определить, насколько изменилось давление газа в результате диссоциации.

$$\text{Ответ: } \Delta p = \frac{m}{M} \cdot \frac{\alpha RT}{V} = \frac{2,8}{28} \cdot \frac{0,2 \cdot 8,31 \cdot 1500}{10 \cdot 10^{-3}} \approx 0,25 \text{ атм}.$$

Задача D3.15. Компрессор всасывает за одну минуту $\chi = 3$ м³ воздуха при температуре $T_A = 27^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении, нагнетая его в резервуар объемом $V = 10$ м³. За какое время компрессор наполнит резервуар до давления $p = 2$ МПа, если температура воздуха в резервуаре $T = 47^\circ\text{C}$. Перед наполнением резервуар был соединен с атмосферой.

Ответ: до начала процесса в сосуде находилось $\nu_0 = \frac{p_A V}{RT_A}$ молей воздуха.

После окончания процесса $\nu_\Sigma = \frac{pV}{RT}$. Число молей молекул $\nu_\chi = \nu_\Sigma - \nu_0$ занимают в атмосфере объем $V_\chi = \nu_\chi \frac{RT_A}{p_A}$ и нагнетаются компрессором за время

$$\Delta t = \frac{V_\chi}{\chi} = \frac{V}{\chi} \left(\frac{p \cdot T_A}{T \cdot p_A} - 1 \right) \approx 59 \text{ мин}.$$

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Задача D3.16. Сравните среднеквадратичные скорости движения капельки воды $\sqrt{\langle v_d^2 \rangle}$ и молекулы водяного пара $\sqrt{\langle v_m^2 \rangle}$, находящихся в воздухе при температуре $T = 17^\circ\text{C}$. Радиус капельки $r_0 = 0,05$ мкм, плотность $\rho = 1$ г/см³.

Ответ: $\sqrt{\langle v_m^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 630$ м/с, $\sqrt{\langle v_d^2 \rangle} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{k_B T}{\rho r_0^3}} \approx 0,15$ м/с.

Задача D3.17. Коэффициенты диффузии молекул формамида (HCONH_2) при комнатной температуре в воде D_1 и в сахарозе D_2 равны соответственно $D_1 = 1,6 \cdot 10^{-9}$ м²/с и $D_2 = 0,3 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Определите среднеквадратичное смещение $\langle r \rangle$ молекулы формамида за $\Delta t = 10$ мин. Полагая форму молекулы формамида шарообразной, оцените ее радиус R . Коэффициент вязкости воды $\eta_1 = 1,0$ мПа·с.

Ответ:

$$\begin{aligned} \langle r_1 \rangle &= \sqrt{2D_1 \Delta t} = \sqrt{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-9} \cdot 10 \cdot 60} \approx 14 \cdot 10^{-4} \text{ м} \approx 1,4 \text{ мм}; \\ \langle r_2 \rangle &= \sqrt{2D_2 \Delta t} = \sqrt{2 \cdot 0,3 \cdot 10^{-9} \cdot 10 \cdot 60} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ м} = 0,6 \text{ мм}; \\ R &\approx \frac{k_B T}{6\pi\eta_1 D_1} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-9}} \approx 0,14 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1,4 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Задача D3.18. На вертикально подвешенной кварцевой нити укреплено зеркальце, повороты которого (броуновское движение) регистрируются. Момент кручения нити $D = 9,4 \cdot 10^{-16}$ Н·м. Температура окружающего воздуха 300 К. Найти плотность вероятности, с которой зеркальце имеет угол поворота φ и среднеквадратичное отклонение зеркальца $\sqrt{\langle \varphi^2 \rangle}$.

Ответ:

$$\begin{aligned} f(\varphi) &= \sqrt{\frac{D}{2\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{D\varphi^2}{2k_B T}\right]; \quad \langle \varphi^2 \rangle = \frac{k_B T}{D} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{9,4 \cdot 10^{-16}} \approx 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ рад}^2; \\ \sqrt{\langle \varphi^2 \rangle} &\approx 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ рад} \approx 0,12 \text{ град}. \end{aligned}$$

Все должно измениться, чтобы все осталось по-старому.

Дж. Т. ди Лампедуза

Распределение Больцмана (задача 3.3 (3.20)):

$$dP_B(x, y, z) = A \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{k_B T}\right) dx dy dz$$

для молекул идеального газа, находящихся при температуре T в потенциальном поле, определяет вероятность $dP_B(x, y, z)$, с которой молекула газа, обладающая потенциальной энергией $U(x, y, z)$, имеет координаты в интервале значений $(x, x + dx)$, $(y, y + dy)$, $(z, z + dz)$. Константа A находится из условия нормировки распределения.

Задача 4.1. N_0 молекул идеального газа находятся при температуре T в закрытом вертикально расположенном цилиндре в поле силы тяжести (рис. 4.1). Высота цилиндра H , площадь основания S , масса одной молекулы m . Определить:

- 1) зависимость концентрации молекул газа от высоты;
- 2) изменение этой зависимости с изменением температуры;
- 3) положение центра массы газа в зависимости от T ;
- 4) среднее значение потенциальной энергии в расчете на одну молекулу газа.

Решение. В декартовой системе координат, ось OZ которой направлена вертикально вверх вдоль оси цилиндра (рис. 4.1), потенциальная энергия зависит только от координаты z . В этом случае элемент объема, в котором молекулы газа обладают одинаковой потенциальной энергией, можно записать в виде

$$d\tau_r = S dz.$$

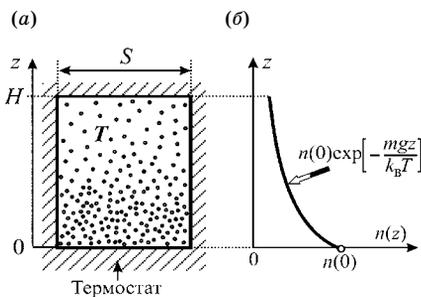


Рис. 4.1
(а) N_0 молекул идеального газа находятся в закрытом вертикальном цилиндрическом сосуде (термостате) при температуре T . Высота цилиндра H , площадь основания S . (б) Зависимость концентрации молекул $n(z)$ от высоты z

Пусть потенциальная энергия нормирована на нуль на дне цилиндра (в точке $z = 0$), тогда потенциальная энергия молекулы, имеющей координату z :

$$U(z) = mgz, \quad (4.1)$$

где m — масса молекулы. Распределение Больцмана (3.20) для молекул идеального газа, находящихся в поле силы тяжести, принимает вид:

$$dP_B(z) = A \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) S dz, \quad (4.2)$$

плотность вероятности:

$$f_B(z) = AS \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right). \quad (4.3)$$

Константу A определяем из условия нормировки:

$$\int_0^H A \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) S dz = 1;$$

$$A = \left\{ S \cdot \int_0^H \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dz \right\}^{-1} = \frac{a / (H \cdot S)}{1 - \exp(-a)}, \quad (4.4)$$

где $a = \frac{mgH}{k_B T} = \frac{MgH}{RT}$ — безразмерная константа; молярная масса $M = N_A m$, R — универсальная газовая постоянная; N_A — число Авогадро.

Используя распределение (4.2), можно определить число частиц $dN(z)$, находящихся в слое $(z, z + dz)$, т. е. в объеме $d\tau_r = S dz$:

$$dN(z) = N_0 dP_B(z), \quad (4.5)$$

и концентрацию молекул в слое $(z, z + dz)$:

$$n(z) = \frac{dN(z)}{S dz} = \frac{N_0 dP_B(z)}{S dz} = N_0 A \exp\left(-\frac{U(z)}{k_B T}\right). \quad (4.6)$$

Здесь N_0 — полное число молекул в цилиндрическом сосуде. Зная $n(z)$, можно определить среднее значение любой функции, связанной с z , например $\langle mgz \rangle$ (см. ниже).

Константу A можно связать с концентрацией молекул у дна сосуда из соотношения (4.6):

$$n(0) = A \cdot N_0 \quad (4.7)$$

или с плотностью вероятности нахождения молекулы у дна сосуда из соотношения (4.3):

$$f_B(0) = A \cdot S. \quad (4.8)$$

Окончательно, с учетом (4.7), зависимость концентрации (4.6) молекул от высоты принимает вид (рис. 4.1б):

$$\boxed{n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)}. \quad (4.9)$$

Концентрацию $n(0)$ молекул у дна сосуда выразим через среднюю концентрацию молекул $\langle n \rangle = \frac{N_0}{SH}$:

$$n(0) = AN_0 = \langle n \rangle \frac{a}{1 - \exp(-a)}. \quad (4.10)$$

Проанализируем изменение концентрации у дна сосуда при изменении температуры в двух предельных случаях.

При низких температурах

$$a = \frac{mgH}{k_B T} = \frac{MgH}{RT} \gg 1,$$

и

$$n(0) \approx \langle n \rangle \cdot \frac{mgH}{k_B T} \rightarrow \infty,$$

т. е. все молекулы собираются на дне сосуда.

При высоких температурах

$$a = \frac{mgH}{k_B T} \ll 1,$$

и

$$n(0) \approx \langle n \rangle a \{1 - [1 - a + a^2/2 - \dots]\}^1 \approx \langle n \rangle (1 + a/2) = \langle n \rangle \left(1 + \frac{mgH}{2k_B T}\right),$$

т. е. плотность молекул на дне приближается к среднему значению. В случае высоких температур плотность молекул на высоте z равняется

$$n\left(z, T \gg \frac{mgH}{k_B}\right) \approx \langle n \rangle \left[1 + \frac{mgH}{2k_B T}\right] \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \approx \langle n \rangle \left[1 + \frac{mgH}{2k_B T}\right] \left[1 - \frac{mgz}{k_B T}\right].$$

На рис. 4.2 представлены зависимости $n(z, T)$ для трех температур: $T_1 < T_2 < T_3$, причем $T_1 \rightarrow 0$,

$$T_2 > \frac{mgH}{k_B}, \quad T_3 \gg \frac{mgH}{k_B}.$$

При $T_3 \rightarrow \infty$ концентрация $n_3(z, T) \rightarrow \langle n \rangle$, что соответствует равномерному распределению частиц по высоте. Заметим, что площадь под кривой $n(z, T)$ есть константа, равная

$$\int_0^H n(z) dz = \frac{N_0}{S}.$$

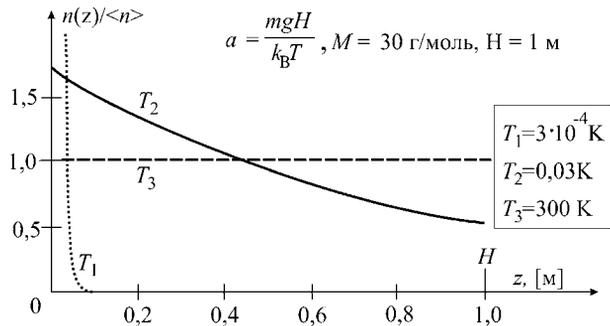


Рис. 4.2

Зависимости концентрации молекул $n(z, T)$ при трех температурах: $T_1 \rightarrow 0$; $T_2 > mgH/k_B$; $T_3 \gg mgH/k_B$

Координата z_c центра масс по определению равна

$$z_c = \frac{\int z \rho(z) dz}{\int \rho(z) dz} = \frac{\int_0^H z \cdot mn(z) \cdot S dz}{mN_0} = \int_0^H z \frac{n(z)}{N_0} S dz =$$

$$= z_c = \frac{\int z \rho(z) dz}{\int \rho(z) dz} = \frac{\int_0^H z \cdot mn(z) \cdot S dz}{mN_0} = \int_0^H z \frac{n(z)}{N_0} S dz, \quad (4.11)$$

где $y = \frac{mgz}{k_B T}$. Учитывая, что $\int_0^a y \exp(-y) dy = 1 - (1+a) \exp(-a)$, и используя выражение (4.10), для координаты центра масс получаем:

$$z_c = \frac{a}{1 - \exp(-a)} \cdot \frac{H}{a^2} [1 - (1+a) \exp(-a)] = H \cdot \frac{e^a - (1+a)}{a(e^a - 1)}. \quad (4.12)$$

В предельных случаях:

1) при низких температурах ($T \rightarrow 0$, $a = \frac{mgH}{k_B T} \gg 1$):

$$z_c \approx \frac{H}{a} = \frac{k_B T}{mg} \rightarrow 0;$$

2) при высоких температурах:

$$z_c \approx H \frac{a^2 / a^3 / 6}{a(a + a^2 / 2)} = \frac{H(1 + a/3)}{2(1 + a/2)} \approx$$

$$\approx \frac{H}{2} (1 + a/3)(1 - a/2) \approx \frac{H}{2} \left(1 - \frac{mgH}{6k_B T} \right).$$

Средняя потенциальная энергия в расчете на одну молекулу газа связана с координатой центра масс (4.11):

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = \langle mgz \rangle = mg \langle z \rangle = mg \langle z_c \rangle.$$

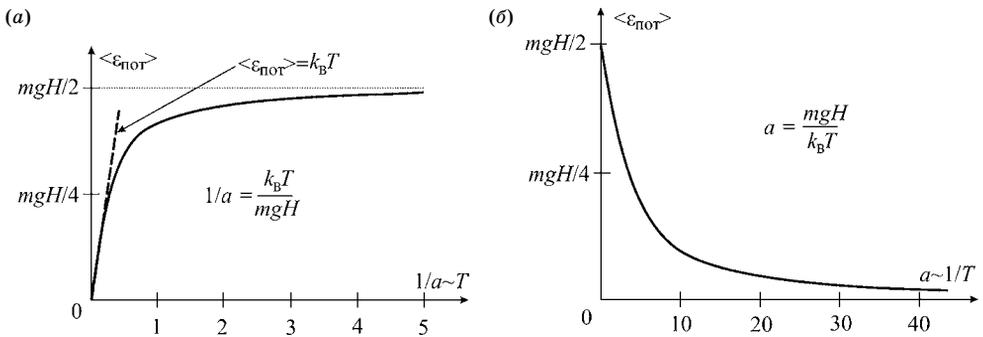


Рис. 4.3

Зависимости $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$ от $1/a = \frac{k_B T}{mgH} \sim T$ (а) и от $a = \frac{mgH}{k_B T} \sim \frac{1}{T}$ (б)

Таким образом,

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = mgH \frac{e^a - (1+a)}{a(e^a - 1)} = k_B T \frac{\exp\left(\frac{MgH}{RT}\right) - \left[1 + \frac{MgH}{RT}\right]}{\exp\left(\frac{MgH}{RT}\right) - 1}. \quad (4.13)$$

Зависимость средней потенциальной энергии молекулы от T (рис. 4.3а) и от обратной температуры $1/T$ (рис. 4.3б) аналогична $z_c(T)$, т. е.

1) при низких температурах ($T \rightarrow 0$, $a = \frac{mgH}{k_B T} \gg 1$):

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \approx k_B T; \quad (4.14)$$

2) при высоких температурах ($T \rightarrow \infty$, $a = \frac{mgH}{k_B T} \ll 1$):

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \approx \frac{mgH}{2} \left(1 - \frac{mgH}{6k_B T}\right) \rightarrow \frac{mgH}{2}. \quad (4.15)$$

Вопросы для самопроверки.

1. Можно ли в данной задаче при вычислении средней энергии использовать закон равномерного распределения энергии по степеням свободы? Почему?

Ответ: нельзя, так как теорема о равномерном распределении энергии в том виде, как она сформулирована выше, не распространяется на потенциальную энергию частиц. Однако возможна *вторая формулировка* закона: «В состоянии термодинамического равновесия на каждый квадратичный член в выражении для энергии в среднем приходится энергия $k_B T/2$ ».

Но и с учетом второй формулировки использовать закон равномерного распределения энергии не правомочно.

Численная оценка для воздуха при комнатной температуре $T = 300$ К, $H = 1$ м, $M = 30$ г/моль дает (рис. 4.3):

$$a = \frac{MgH}{RT} = 1,2 \cdot 10^{-4} \ll 1, \\ \langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \approx \frac{MgH}{2} (1 - 2 \cdot 10^{-5}) \approx \frac{MgH}{2},$$

т. е. реализуется случай высоких температур.

Следует отметить, что для различных молекул воздуха (N_2 , O_2 , и др.) средняя потенциальная энергия неодинаковая в отличие от кинетической энергии (3.43).

2. При термодинамическом равновесии температура газа, находящегося в поле силы тяжести, постоянна по величине. С молекулярно-кинетической точки зрения на первый взгляд кажется, что температура газа (как параметр, связанный со средней кинетической энергией молекул) должна убывать с высотой, так как летящая вверх молекула замедляется

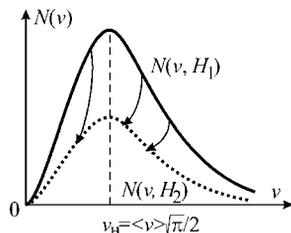


Рис. 4.4
Зависимость концентрации молекул, обладающих скоростями v , от величины v на высоте над поверхностью Земли H_1 и на высоте $H_2 > H_1$

полем тяжести, а летящая вниз — ускоряется. Дайте качественное объяснение постоянства температуры по высоте.

Ответ: отношение числа быстрых и медленных молекул (определяемое распределением Максвелла по скоростям) и средняя энергия (а значит, и температура) не меняются по высоте. Причина заключается в том, что из-за выбывания медленных молекул с увеличением высоты концентрация молекул уменьшается. На рис. 4.4 качественно изображены распределения молекул по скоростям на разных высотах: H_1 (сплошная линия) и $H_2 > H_1$ (пунктирная линия). Стрелками указаны возможные переходы частиц при их перемещении вверх (с увеличением высоты), когда потенциальная энергия увеличивается за счет уменьшения кинетической энергии. Максимумы кривых не смещены друг относительно друга, что означает $\langle v_1 \rangle = \langle v_2 \rangle$ или $T_1 = T_2$.

Задача 4.2. Идеальный газ, имеющий температуру T , находится в цилиндрическом сосуде, который вращается вокруг своей оси с угловой скоростью ω (рис. 4.5). Радиус цилиндра R , высота H . Найти распределение давления газа вдоль радиуса цилиндрического сосуда, а также давление газа на боковую стенку цилиндра. Число молекул газа в сосуде N_0 . Масса одной молекулы m . Силой тяжести можно пренебречь.

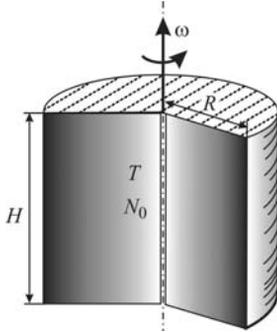


Рис. 4.5
Закрытый цилиндрический сосуд, заполненный N_0 молекулами идеального газа, вращается вокруг своей оси с угловой скоростью ω при температуре T

Решение. В неинерциальной системе координат, связанной с вращающимся цилиндром, на молекулу идеального газа действует центробежная сила инерции, величина которой зависит от расстояния r молекулы до оси вращения:

$$f_{\text{цб}} = m\omega^2 r. \quad (4.16)$$

Потенциальная энергия молекулы, находящейся на расстоянии r от оси цилиндра, равна (по определению потенциальной энергии) работе центробежных сил при перемещении молекулы из данной точки r в точку $r = 0$, где ее потенциальная энергия равна нулю:

$$\varepsilon_{\text{пот}} = \int_r^0 (\mathbf{f}_{\text{цб}} d\mathbf{r}) = \int_r^0 m\omega^2 r (-dr) (-1) = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2. \quad (4.17)$$

Вероятность обнаружить молекулу в элементарном объеме $d\tau_r = 2\pi r H dr$, представляющем собой тонкий цилиндрический слой с радиусами r и $r + dr$, определяется распределением Больцмана:

$$dP(r) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}}{k_B T}\right) d\tau_r = A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) 2\pi r H dr. \quad (4.18)$$

Константу A находим из условия нормировки:

$$A = \left[2\pi H \int_0^R \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) r dr \right]^{-1} = \frac{a}{\pi H R^2 (e^a - 1)},$$

где

$$a = \frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T}. \quad (4.19)$$

Число молекул, имеющих координаты в интервале $(r, r + dr)$:

$$dN(r) = N_0 dP(r);$$

концентрация молекул на расстоянии r от оси вращения:

$$\begin{aligned} n(r) &= \frac{dN(r)}{2\pi r H dr} = N_0 A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) = \\ &= n_0 (H\pi R^2 A) \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) = n_0 \frac{a}{e^a - 1} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right), \end{aligned} \quad (4.20)$$

где $n_0 = \frac{N_0}{H\pi R^2}$ — средняя концентрация молекул в объеме цилиндра; *давление* на расстоянии r от оси вращения (рис. 4.6):

$$\begin{aligned} p(r) &= n(r)k_B T = N_0 k_B T \cdot A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) = \\ &= n_0 \frac{m\omega^2 R^2 / 2}{\exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T}\right) - 1} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right). \end{aligned} \quad (4.21)$$

Давление на боковую стенку:

$$p(R) = n_0 \frac{m\omega^2 R^2}{2} \left[1 - \exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T}\right)\right]^{-1}. \quad (4.22)$$

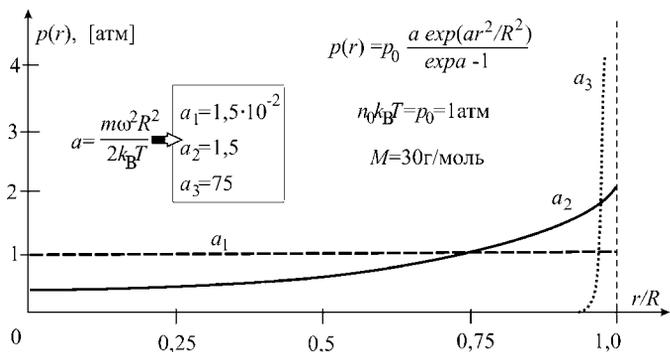
В предельных случаях имеем (рис. 4.6):

1) при малых скоростях вращения (или при высоких температурах) $a_1 = \frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T} \ll 1$, и можно пренебречь влиянием центробежных сил:

$$p(R) \approx n_0 \frac{m\omega^2 R^2}{2} \cdot \frac{k_B T}{m\omega^2 R^2} = n_0 k_B T;$$

Рис. 4.6

Изменение давления $p(r)$ газа в сосуде с увеличением расстояния r от оси вращения при условии, что температура T постоянна и определяется из условия $n_0 k_B T = 1$ атм, где $n_0 = \frac{N_0}{H\pi R^2}$. Кривые рассчитаны при разных a , соответствующих разным скоростям вращения



2) при высоких скоростях вращения (или при низких температурах), т. е. в пределе $a_3 = \frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T} \gg 1$, когда разупорядочивающим действием температуры можно пренебречь, давление на боковую стенку сосуда создается всеми молекулами, собирающимися у стенки сосуда:

$$p(R) \approx n_0 \frac{m\omega^2 R^2}{2} = \frac{N_0}{H\pi R^2} \cdot \frac{m\omega^2 R^2}{2} = N_0 \frac{f_{цб}}{S},$$

где $S = 2\pi RH$ — площадь боковой стенки цилиндра.

$$\text{Ответ: } p(r) = \frac{1}{2} n_0 m \omega^2 R^2 \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T}\right) - 1 \right]^{-1},$$

$$p(R) = \frac{1}{2} n_0 m \omega^2 R^2 \left[1 - \exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T}\right) \right]^{-1}.$$

Задача 4.3. Убедитесь, что в условиях предыдущей задачи $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \neq \frac{k_B T}{2}$.

Ответ: вычисление средней потенциальной энергии приводит к сложной зависимости от температуры:

$$\begin{aligned} -\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle &= \frac{1}{N_0} \int (m\omega^2 r^2 / 2) dN(r) = \int_0^R (m\omega^2 r^2 / 2) A \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) 2\pi r H dr = \\ &= k_B T \left(\frac{ae^a}{(e^a - 1)} - 1 \right) = \frac{m\omega^2 R^2}{2} \left(\frac{e^a}{(e^a - 1)} - \frac{1}{a} \right). \end{aligned}$$

Полученная зависимость потенциальной энергии от параметра $\frac{1}{a} = \frac{k_B T}{m\omega^2 R^2 / 2}$ представлена на рис. 4.7.

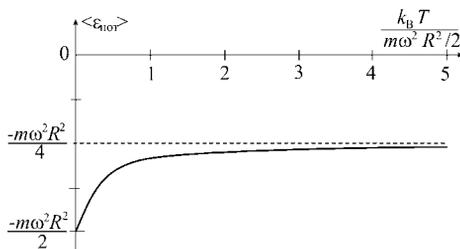


Рис. 4.7
Зависимость $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$ от температуры

В предельном случае низких температур $\left(a = \frac{m\omega^2 R^2}{2k_B T} \gg 1 \right)$:

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \approx -\frac{m\omega^2 R^2}{2} + k_B T \rightarrow -\frac{m\omega^2 R^2}{2};$$

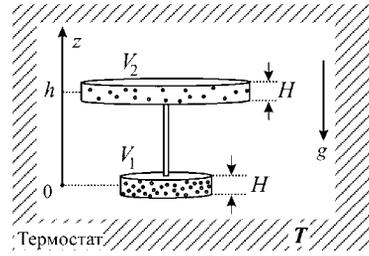
при высоких температурах $(a \ll 1)$:

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \rightarrow -\frac{m\omega^2 R^2}{4}.$$

Задача 4.4. Система с двумя дискретными уровнями энергии. Два цилиндрических сосуда находятся на разных высотах в поле силы тяжести и соединены друг с другом тонкой трубкой, объемом которой можно пренебречь по сравнению с объемами V_1 и V_2 сосудов (рис. 4.8). Оси цилиндров вертикальны. Высота цилиндров $H \ll h$, где h — длина трубки, соединяющей сосуды. Полное число молекул идеального одноатомного газа, заполняющего сосуды, равно N_0 ; температура T . Не производя точных вычислений, нарисуйте примерный график зависимости средней энергии $\langle E \rangle$ системы от ее температуры T .

Рис. 4.8

Два вертикальных цилиндрических сосуда расположены в поле силы тяжести один над другим на расстоянии h и соединены тонкой трубкой, объемом которой можно пренебречь. Сосуды заполнены идеальным газом и имеют объемы V_1 и V_2 . Высота цилиндров $H \ll h$



1. Чему равна средняя полная энергия газа $\langle E \rangle$ в пределах очень низкой и очень высокой температуры?

2. Вблизи какой температуры T_k средняя энергия меняется от низкотемпературной до высокотемпературной предельной зависимости?

3. Получите точное выражение для средней энергии $\langle E \rangle$ системы.

4. Определите отношение числа молекул N_2/N_1 в сосудах и отношение давлений газа в них p_2/p_1 .

Решение. Так как температура газа в обоих сосудах одинаковая средняя кинетическая энергия молекул в обоих сосудах также одинакова и для одноатомного газа энергия, приходящаяся на одну молекулу, $\langle \epsilon_{\text{кин}} \rangle = 3k_B T/2$. Потенциальная энергия молекул в верхнем сосуде на $mgh = \Delta$ больше, чем в нижнем. Таким образом, полная энергия системы $\langle E \rangle$ зависит от распределения молекул по сосудам. На распределение молекул по сосудам оказывают влияние два фактора: разупорядочивающее действие температуры и поле силы тяжести, стремящееся собрать все молекулы в нижнем сосуде. Поэтому можно ожидать, что характерным параметром в данной задаче является величина

$$a = \frac{mgh}{k_B T}. \quad (4.23)$$

При низких температурах, когда $a = \frac{mgh}{k_B T} \gg 1$, кинетическая энергия молекулы недостаточна, чтобы преодолеть потенциальный барьер $\Delta = mgh$ и перейти в верхний сосуд. Поэтому естественно ожидать, что энергия будет приблизительно линейно расти с температурой вплоть до характерной температуры, при которой $a = \frac{mgh}{k_B T} \approx 1$:

$$T_k = \frac{mgh}{k_B}. \quad (4.24)$$

В пределе очень высоких температур $a = \frac{mgh}{k_B T} \ll 1$ потенциальный барьер становится «неощутимым» для молекул, поэтому они свободно и равновероятно занимают все доступное пространство. В этой области температур полная энергия также приблизительно линейно растет с температурой, но имеет постоянное, не зависящее от температуры слагаемое, равное потенциальной энергии молекул, находящихся в верхнем объеме: $mgh \cdot N_2 = mgh \langle n \rangle V_2$ (рис. 4.9).

Точный расчет средней полной энергии системы $\langle E \rangle$:

$$\langle E \rangle = \langle E_{\text{кин}} \rangle + \langle E_{\text{пот}} \rangle, \quad (4.25)$$

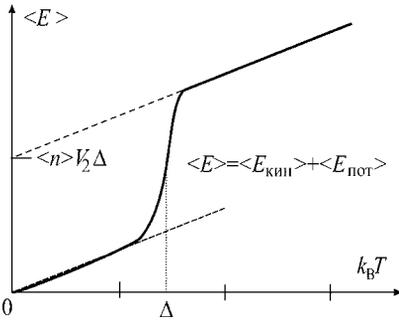


Рис. 4.9

Качественная зависимость средней полной энергии газа от температуры

сводится к вычислению средней потенциальной энергии $\langle E_{\text{пот}} \rangle$, так как для средней кинетической энергии $\langle E_{\text{кин}} \rangle$ молекул одноатомного идеального газа можно использовать известное выражение:

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{3}{2} N_0 k_B T. \quad (4.26)$$

Распределение молекул по высоте z (вероятность нахождения в объеме dV на высоте z) описывается распределением Больцмана:

$$dP(z) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}}{k_B T}\right) dV. \quad (4.27)$$

Положим потенциальную энергию молекул, находящихся в нижнем соуде, равной нулю.

Константа A находится из условия нормировки, которое в данной задаче принимает вид:

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{V_1, V_2} dP(z) = A \left[\int_{V_1}^0 e^{-\frac{0}{k_B T}} dV + \int_{V_2}^{\Delta} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} dV \right] = \\ &= A \left[V_1 + V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right], \quad A = \left[V_1 + V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Средняя потенциальная энергия одной молекулы определяется по формуле средних значений:

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = \int_{V_1+V_2} \varepsilon_{\text{пот}} dP(z) = A \left[\int_{V_1}^0 0 \cdot e^{-\frac{0}{k_B T}} dV + \int_{V_2}^{\Delta} \Delta \cdot e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} dV \right] = \Delta \cdot A V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}.$$

Подставляя значение константы A (4.28), получаем:

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = \frac{\Delta \cdot V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}{V_1 + V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}. \quad (4.29)$$

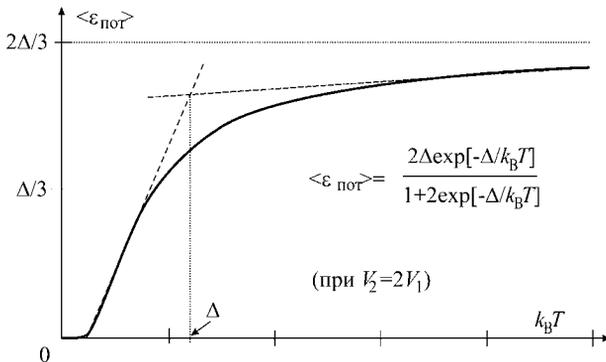


Рис. 4.10

Средняя потенциальная энергия $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$, приходящаяся на одну молекулу в зависимости от температуры при $V_2 = 2V_1$

Зависимость $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$ (4.29) от температуры представлена на рис. 4.10, где для численных расчетов принято $V_2 = 2V_1$.

Окончательно средняя полная энергия системы равна

$$\langle E \rangle = N_0 [\langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle + \langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle] = N_0 \left[\frac{3}{2} k_B T + \frac{\Delta \cdot V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}{V_1 + V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}} \right]. \quad (4.30)$$

1. При низких температурах $a = \frac{\Delta}{k_B T} \gg 1$, все молекулы находятся в нижнем объеме, $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \rightarrow \Delta \cdot \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \rightarrow 0$ (рис. 4.10) и

$$\langle E \rangle \approx N_0 \left[\frac{3}{2} k_B T + \Delta \cdot \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right] \rightarrow \frac{3}{2} N_0 k_B T.$$

2. При высоких температурах $a = \frac{\Delta}{k_B T} \ll 1$, молекулы распределены равномерно по всему объему, $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle \rightarrow \Delta \frac{V_2}{V_1 + V_2}$ (рис. 4.10) и

$$\langle E \rangle \approx N_0 \left[\frac{3}{2} k_B T + \Delta \cdot \langle n \rangle V_2 \right],$$

где $\langle n \rangle = \frac{N_0}{V_1 + V_2}$ — средняя концентрация молекул. Система стремится к равномерному распределению частиц в объеме $V_1 + V_2$:

$$N_1 \rightarrow \langle n \rangle V_1, \quad N_2 \rightarrow \langle n \rangle V_2.$$

Число частиц в сосудах:

$$N_1 = N_0 dP(V_1) = N_0 A e^{-\frac{0}{k_B T}} V_1 = N_0 A V_1,$$

$$N_2 = N_0 dP(V_2) = N_0 A e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} V_2.$$

Отношение числа частиц в сосудах:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}.$$

Отношение концентраций молекул в сосудах:

$$\boxed{\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}. \quad (4.31)$$

Отношение давлений определяется отношением концентраций:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{n_2 k_B T}{n_1 k_B T} = \frac{n_2}{n_1} = \exp \left[-\frac{\Delta}{k_B T} \right]. \quad (4.32)$$

Ответ:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N_0 k_B T + N_0 \Delta \cdot V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \left[V_1 + V_2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right]^{-1},$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}, \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{n_2}{n_1} = \exp \left[-\frac{\Delta}{k_B T} \right].$$

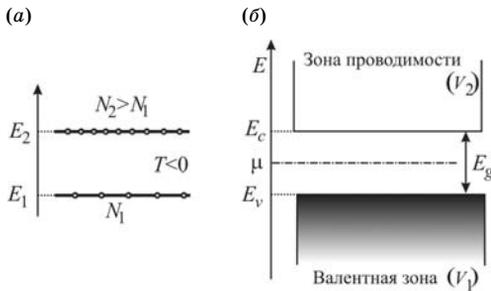


Рис. 4.11

(а) В квантовых генераторах заселенность верхнего уровня E_2 выше, чем нижнего E_1 : $N_2 > N_1$ (инверсная заселенность), что соответствует отрицательным значениям абсолютной температуры $T < 0$ К. (б) Энергетический спектр возможных значений энергий электронов в полупроводниках. При температуре $T = 0$ К нижняя валентная зона разрешенных состояний полностью заполнена электронами (аналог объема V_1 в задаче), а верхняя зона проводимости (аналог объема V_2 в задаче), отделенная от валентной зоны энергетической щелью (интервалом запрещенных значений энергии), электронами не заселена.

Замечания.

1. При любых температурах $n_1 \geq n_2$. Однако в квантовых генераторах реализуется ситуация, когда заселенность верхнего уровня выше, чем нижнего $n_2 > n_1$ (**инверсная заселенность**), что соответствует отрицательным значениям абсолютной температуры (рис. 4.11а).

2. Для газов комнатная температура является высокой (как показали оценки в задаче 4.1: $\Delta/k_B T = mgh/k_B T \approx 10^{-4} \ll 1$). Переход от низкотемпературной зависимости к высокотемпературной должен происходить уже при $T_k \approx 10^{-4} \cdot 300 \text{ К} = 0,03 \text{ К}$.

3. В полупроводниках с собственной проводимостью при температуре $T = 0$ К валентная энергетическая зона полностью заполнена и отделена от полностью свободной зоны проводимости энергетической щелью E_g — запрещенными значениями энергии (рис. 4.11б). Электронный газ в полупроводниках можно рассматривать аналогично идеальному газу в рассмотренной выше задаче, где роль объемов V_1 и V_2 играют валентная зона и зона проводимости. Энергия Δ «активации» процесса переброса электрона из валентной зоны в зону проводимости отсчитывается от химического потенциала μ электронной системы в полупроводнике $\Delta = E - \mu$ (подробнее о химическом потенциале см. ниже п. 8.3). При отличных от нуля температурах вероятность появления электронов в зоне проводимости (и такого же количества незаполненных состояний (**дырок**) в валентной зоне) описывается распределением Больцмана:

$$dP(E) = A \exp\left(-\frac{E - \mu}{k_B T}\right). \quad (4.33)$$

Химический потенциал равен изменению энергии системы при изменении числа частиц системы на единицу при неизменном объеме и энтропии: $\mu = dE/dN$. В случае полупроводника химический потенциал вычисляется как полусумма двух энергий:

$$\mu = \frac{1}{2}(\Delta\varepsilon_+ + |\Delta\varepsilon_-|),$$

где $\Delta\varepsilon_+$ — увеличение энергии электронной системы полупроводника при внесении дополнительного электрона, а $|\Delta\varepsilon_-|$ — энергия, уносимая из системы при изъятии одного электрона.

При $T = 0$ К, когда валентная зона полностью заполнена, вносимый извне электрон может занять наинизшее свободное энергетическое состояние, соответствующее дну зоны проводимости E_c . Удалить электрон можно только из валентной зоны. При этом он уносит энергию E_v , соответствующую потолку валентной зоны. Таким образом, химический потенциал равен

$$\mu = \frac{1}{2}(\Delta\varepsilon_+ + |\Delta\varepsilon_-|) = \frac{1}{2}(E_c + E_v). \quad (4.34)$$

Уровень химического потенциала в полупроводнике при $T = 0$ К расположен ровно посередине запрещенной зоны (штрихпунктирная линия на рис. 4.11б).

Таким образом, энергия активации в полупроводниках равна $\Delta = E_c - \mu = (E_c - E_v)/2 = E_g/2$. В обычно используемых полупроводниках ширина запрещенной энергетической зоны составляет 10^{-1} эВ $< E_g < 1$ эВ, и критическая температура 10^3 К $< T_k = E_g/(2k_B) < 10^4$ К. Таким образом, даже при комнатной температуре полупроводники с энергетической щелью $E_g > 100$ мэВ $\approx \approx 10^{-20}$ Дж находятся в низкотемпературной области, когда число электронов в нижней (валентной) энергетической зоне $N_1 \approx N_0$, а в верхней — экспоненциально мало: $N_2 = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$. Следовательно, собственная электропроводность полупроводников при низких температурах очень мала, так как она определяется низкой концентрацией электронов в зоне проводимости и небольшим числом свободных мест («дырок») в валентной зоне.

4. Отношение концентраций (4.31) характерно для всех систем, имеющих два энергетических состояния E_1 и E_2 , разделенных энергетическим барьером $\Delta = E_2 - E_1$. Переход из низкоэнергетического состояния E_1 в высокоэнергетическое E_2 требует затрат энергии — **энергии активации** Δ . Примерами таких активационных процессов являются: процесс переноса импульса (вязкость) в жидкости, процесс диффузии в жидкости, изменение конформации сложных молекул и др.

Примечание. Один электрон-вольт 1 эВ = eU при $U = 1$ В, где e — заряд электрона. Таким образом 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Этой энергии соответствует абсолютная температура $T = \frac{1 \text{ эВ}}{k_B} = 11600 \text{ К} \approx 10^4 \text{ К}$.

Задача 4.5. Атмосфера Земли. Будем считать, что температура воздуха не изменяется с высотой (*изотермическая модель атмосферы*), а воздух представляет собой механическую смесь идеальных газов.

1. Определить изменение состава воздуха с высотой при постоянной температуре T .

2. Найти среднюю потенциальную энергию $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$ молекулы газа в изотермической земной атмосфере при условии однородности поля силы тяжести.

3. Оценить полное число молекул в изотермической атмосфере.

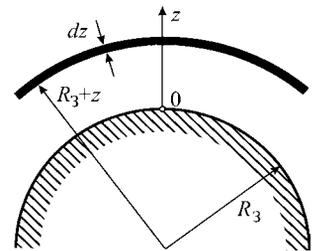


Рис. 4.12

Ось координат OZ направлена перпендикулярно поверхности Земли (R_3 — радиус Земли). Темной полосокой толщиной dz выделен слой атмосферы

4. Оценить высоту изотермической атмосферы, т. е. толщину изотермического слоя атмосферы, при постоянной плотности воздуха, равной плотности воздуха $n(0)$ у поверхности Земли.

5. Оценить время рассеяния атмосферы (время, за которое число частиц убывает в e раз). Атмосферу считать бесконечно разреженной с максвелловским распределением скоростей.

Решение. Направим ось OZ перпендикулярно поверхности Земли вверх, начало отсчета $z = 0$ находится на поверхности Земли.

В рамках применимости модели идеальных газов распределение молекул, имеющих массу m , по высоте не зависит от наличия молекул другой массы. Вероятность нахождения молекулы на высоте z описывается распределением Больцмана:

$$dP_m(z) = A \cdot \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] \cdot 4\pi(R_3 + z)^2 dz, \quad (4.35)$$

где $4\pi(R_3 + z)^2 dz$ — объем сферического слоя атмосферы на высоте z ; R_3 — радиус Земли.

Если полное число молекул с массой m обозначить N_{0m} , то на высоте z находится $N_m(z) \approx N_{0m} dP_m(z)$ молекул с концентрацией

$$n_m(z) = \frac{N_m(z)}{4\pi(R_3 + z)^2 dz} = N_{0m} A \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] = n_m(0) \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right]. \quad (4.36)$$

Коэффициент перед экспонентой $n_m(0)$ равен концентрации молекул с массой m у поверхности Земли:

$$n_m(0) \approx N_{0m} \cdot A. \quad (4.37)$$

1. На рис. 4.13 представлены зависимости от высоты концентрации молекул, имеющих разные массы $m_1 < m_2$ (см. (4.9) и (4.36)):

$$n_1(z) \approx n_1(0) \exp\left[-\frac{m_1 gz}{k_B T}\right], \quad n_2(z) \approx n_2(0) \exp\left[-\frac{m_2 gz}{k_B T}\right].$$

Изменение отношения концентраций $\xi(z)$ частиц с высотой связано с $\Delta m = m_2 - m_1$:

$$\xi(z) = \frac{n_1(z)}{n_2(z)} = \xi(0) \cdot \exp\left[\frac{\Delta m gz}{k_B T}\right]. \quad (4.38)$$

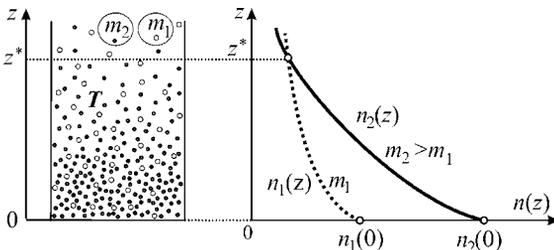


Рис. 4.13
Изменение с высотой z концентрации молекул, имеющих разные массы $m_1 < m_2$, при температуре T

При постоянной T с увеличением высоты происходит *обеднение воздуха тяжелыми молекулами*. Оценим высоту z^* , на которой концентрации молекул азота N_2 и гелия He могли бы быть одинаковы, если у поверхности Земли

$$n_2(N_2, 0) \approx 78\%, \quad n_1(He, 0) \approx 5,2 \cdot 10^{-4}\%:$$

$$\xi(z^*) = 1 = \frac{n_1(He, 0)}{n_2(N_2, 0)} \cdot \exp\left[\frac{\Delta M g z^*}{RT}\right], \quad (4.39)$$

где $\Delta M = N_A \Delta m$.

Из (4.39) получаем

$$z^* = \frac{RT}{\Delta M g} \ln \frac{n_2(N_2, 0)}{n_1(He, 0)} \approx 124 \text{ км.}$$

Прежде чем определить значение константы A в распределении молекул, обратим внимание на степень экспоненты в распределении Больцмана (4.35):

$$\frac{mgz}{k_B T} = \left(\frac{mgR_3}{k_B T}\right) \frac{z}{R_3}.$$

Для средней молярной массы молекул воздуха $M = 29$ г/моль, и при температуре $T = 273$ К получаем:

$$\frac{mgR_3}{k_B T} \frac{z}{R_3} = \frac{MgR_3}{RT} \frac{z}{R_3} \approx \frac{29 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8 \cdot 6400 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 273} \frac{z}{R_3} \approx 800 \frac{z}{R_3}.$$

Это означает, что вероятность имеет существенные значения только для $z \ll R_3$, и в этом случае можно положить

$$(R_3 + z)^2 \approx R_3^2.$$

Распределение (4.35) принимает вид:

$$dP_m(z) \approx A \cdot \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] \cdot 4\pi R_3^2 dz. \quad (4.40)$$

Константа A находится из условия нормировки $\int_0^\infty dP_m(z) = 1$:

$$A \cdot 4\pi R_3^2 \frac{k_B T}{mg} \int_0^\infty e^{-x} dx = 1;$$

$$A = \frac{mg}{k_B T 4\pi R_3^2}. \quad (4.41)$$

Окончательно получаем для вероятности:

$$dP_m(z) \approx \frac{mg}{k_B T} \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] dz, \quad (4.42)$$

а для концентрации:

$$n_m(z) \approx n(0) \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right].$$

2. Среднюю потенциальную энергию одной молекулы можно вычислить, используя результаты задачи 4.1 (4.13) при условии $H \rightarrow \infty$, или по формуле для средних значений при известной функции распределения (4.42):

$$\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = \int_0^{\infty} mgz \cdot dP_m(z) = \int_0^{\infty} mgz \frac{mg}{k_B T} \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] dz = k_B T \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = k_B T.$$

3. При вычислении **полного числа молекул** N_0 в изотермической атмосфере будем считать все молекулы одинаковыми со средней молярной массой M . Тогда можно воспользоваться полученным ранее соотношением (4.37) с учетом (4.41) или вычислить N_0 , используя распределение (4.36) для концентрации (опуская индекс массы m):

$$\begin{aligned} N_0 &= \int_0^{\infty} n(z) 4\pi(R_3 + z)^2 dz = \int_0^{\infty} n(0) \cdot \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] 4\pi(R_3 + z)^2 dz \approx \\ &\approx n(0) 4\pi R_3^2 \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right] \left(1 + 2\frac{z}{R_3} + \dots\right) dz \approx n(0) 4\pi R_3^2 z_0, \end{aligned} \quad (4.43)$$

где $n(0)$ — концентрация всех молекул воздуха у поверхности Земли. При вычислении (4.43) использовалось разложение

$$(R_3 + z)^2 \approx R_3^2 (1 + 2z/R_3 + \dots), \quad (4.44)$$

справедливое при $z/R_3 \ll 1$, и было введено обозначение

$$\frac{k_B T}{mg} = \frac{RT}{Mg} = z_0.$$

4. *Физический смысл* z_0 — это высота, на которой концентрация молекул $n(z_0)$ в e раз меньше $n(0)$. Поскольку

$$z_0 = \frac{RT}{Mg} \approx \frac{8,3 \cdot 273}{30 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8} \approx 8,0 \text{ км} \ll R_3 \approx 6400 \text{ км}, \quad (4.45)$$

сделанные упрощения (4.44) справедливы.

Численная оценка полного числа молекул:

$$N_0 \approx n(0) 4\pi R_3^2 \cdot z_0 \approx 2,7 \cdot 10^{25} \cdot 4\pi (6,4 \cdot 10^6)^2 \cdot 8 \cdot 10^3 \approx 10^{44}.$$

Из (4.43) следует, что z_0 — это *толщина слоя воздуха, окружающего Землю*, в котором собрались бы все молекулы при постоянной по высоте температуре и постоянной концентрации молекул, равной концентрации у поверхности Земли.

5. Так как *процесс рассеяния атмосферы* очень медленный, можно считать, что к изотермической атмосфере применимо распределение Максвелла — Больцмана.

В этом случае концентрация молекул $n(v)$, имеющих скорость v в интервале значений $(v, v + dv)$:

$$n(v) = n_0 f(v) dv, \quad (4.46)$$

где n_0 — средняя концентрация молекул, которую можно оценить, используя (4.43):

$$n_0 = \frac{N}{\Sigma z_0}, \quad (4.47)$$

$\Sigma = 4\pi R_3^2$ — площадь поверхности Земли; z_0 — толщина изотермической атмосферы; N — полное число молекул в атмосфере в момент времени t .

Среднюю скорость молекул можно записать в виде

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^\infty v f(v) dv}{\int_0^\infty n(v) dv} = \frac{\int_0^\infty v n(v) dv}{\int_0^\infty n(v) dv}. \quad (4.48)$$

Используя (3.50), вычисляем скорость dN/dt изменения числа молекул N в атмосфере Земли:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{\tilde{n}_0}{4} \langle \tilde{v} \rangle \Sigma, \quad (4.49)$$

где Σ — площадь поверхности Земли; \tilde{n}_0 — средняя суммарная концентрация молекул воздуха, обладающих скоростями $\tilde{v} > v_I$; $v_I = \sqrt{2gR_3} \approx 11,2$ км/с — первая космическая скорость; $\langle \tilde{v} \rangle$ — средняя скорость молекул из числа тех молекул, скорости которых $\tilde{v} > v_I$.

По аналогии с (4.46) для концентрации молекул $\tilde{n}(\tilde{v})$, имеющих скорость \tilde{v} в интервале значений $(\tilde{v}, \tilde{v} + d\tilde{v})$, имеем:

$$\tilde{n}(\tilde{v}) = \tilde{n}_0 f(\tilde{v}) d\tilde{v}, \quad (4.50)$$

для суммарной концентрации \tilde{n}_0 молекул

$$\tilde{n}_0 = \int_{v_I}^\infty n(v) dv. \quad (4.51)$$

По аналогии с (4.48) для средней скорости $\langle \tilde{v} \rangle$ записываем:

$$\langle \tilde{v} \rangle = \frac{\int_{v_I}^\infty v n(v) dv}{\int_{v_I}^\infty n(v) dv} = \frac{1}{\tilde{n}_0} \int_{v_I}^\infty v n(v) dv. \quad (4.52)$$

С учетом (4.52) уравнение (4.49) принимает вид:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{\Sigma}{4} \int_{v_I}^\infty v n(v) dv. \quad (4.53)$$

Для вычисления интеграла в правой части уравнения (4.53) сделаем замену переменной: $\xi = \frac{mv^2}{2k_B T}$. Первой космической скорости соответствует значение новой переменной:

$$\xi_I = \frac{mv_I^2}{2k_B T} = \frac{MgR_3}{RT}. \quad (4.54)$$

Интегрирование дает:

$$\begin{aligned} \int_{v_I}^{\infty} v n(v) dv &= n_0 \int_{v_I}^{\infty} v f(v) dv = n_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{v_I}^{\infty} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv = \\ &= 2n_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} \int_{\xi_I}^{\infty} \xi e^{-\xi} d\xi = 2n_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} e^{-\xi_I} (1 + \xi_I). \end{aligned} \quad (4.55)$$

Среднюю концентрацию n_0 всех молекул воздуха в (4.55) запишем, используя (4.47) и $z_0 = \frac{k_B T}{mg}$ (4.45):

$$n_0 = \frac{N}{\Sigma z_0} = N \frac{mg}{\Sigma k_B T}. \quad (4.56)$$

С учетом (4.55) и (4.56) уравнение (4.53) принимает вид:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{1}{\tau} N, \quad (4.57)$$

где τ — не зависящая от времени постоянная:

$$\tau = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} \frac{e^{\xi_I}}{g(1 + \xi_I)} = \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \cdot \frac{\exp\left(\frac{MgR_3}{RT}\right)}{g\left(1 + \frac{MgR_3}{RT}\right)}. \quad (4.58)$$

Решение уравнения (4.57):

$$N = N_0 e^{-t/\tau}, \quad (4.59)$$

где N_0 — число молекул в атмосфере Земли в момент времени $t = 0$.

Из (4.59) следует, что τ (4.58) — **время рассеяния атмосферы** (время, в течение которого число молекул уменьшается в e раз). Следует отметить экспоненциальную зависимость τ от массы частиц, так как $\xi_I = \xi_I(m)$ (4.54).

Численные оценки.

- Для кислорода $M_{O_2} = 0,032$ кг/моль, $\xi_I = MgR_3/(RT) \approx 800$, $\sqrt{2\pi RT/M} \approx 500$ м/с и $\tau(O_2) \approx \frac{500 e^{800}}{9,8(1+800)} \approx 0,06 e^{800} \text{ с} \approx 2 \cdot 10^{340}$ лет;
- для гелия $M_{He} = 0,004$ кг/моль и $\xi_I = MgR_3/(RT) \approx 50$, $\sqrt{2\pi RT/M} \approx 1400$ м/с и $\tau(He) \approx \frac{1400 e^{50}}{9,8(1+50)} \approx 2,8 \cdot e^{50} \text{ с} \approx 10^{15}$ лет.

Сделанные оценки показывают, что с течением времени атмосфера значительно быстрее теряет легкие молекулы, чем тяжелые.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача D4.1. Используя модель изотермической атмосферы, определите давление воздуха на высоте 1 км над поверхностью Земли и в шахте на глубине 1 км под поверхностью Земли. Изменением состава воздуха пренебречь. Давление и температура на поверхности Земли нормальные.

Ответ:

$$p(+h) = p_0 \exp\left[-\frac{Mgh}{RT}\right] \approx \exp(-0,125) \approx 0,88 \text{ атм}, \quad p(-h) \approx \exp(+0,125) \approx 1,13 \text{ атм}.$$

Задача D4.2. Потенциальная энергия молекул идеального газа зависит от расстояния r как $U(r) = ar$, где a — положительная постоянная; $r = 0$ — центр поля. Температура газа T . Определить функцию плотности вероятности нахождения молекулы на удалении r от центра поля, наиболее вероятное расстояние $r_{\text{нв}}$ и среднее значение потенциальной энергии $\langle U \rangle$, приходящейся на одну молекулу газа.

Ответ: $f(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{k_B T} \right)^3 e^{-ar/(k_B T) r^2}$, $r_{\text{нв}} = \frac{2k_B T}{a}$, $\langle U \rangle = 3k_B T$.

Задача D4.3. Дисперсная система представляет собой коллоидные частицы, находящиеся в растворителе. Коллоидные частицы обособлены и участвуют в тепловом броуновском движении. Дисперсная коллоидная система находится в вертикальном цилиндрическом сосуде, вращающемся относительно своей оси с угловой скоростью ω . Радиус сосуда a . Плотность растворителя ρ_0 , плотность коллоидных частиц ρ . Температура системы T . Отношение концентрации коллоидных частиц у стенок сосуда $r_1 = a$ и на расстоянии $r_2 = a/2$ равно α . Вычислите молярную массу коллоидных частиц.

Примечание. Коллоидными частицами называются частицы, имеющие размер от 1 нм до 1 мкм.

Ответ: $M = \frac{8RT\rho \ln \alpha}{3(\alpha\omega)^2(\rho - \rho_0)}$.

Задача D4.4. Дисперсная коллоидная система находится в поле силы тяжести при температуре T . При подъеме на высоту Δh концентрация коллоидных частиц уменьшается в α раз. Плотность растворителя ρ_0 , плотность коллоидных частиц ρ . Определить радиус r_0 коллоидных частиц.

Ответ: $r_0 = \left[\frac{2k_B T \ln \alpha}{4\pi(\rho - \rho_0)g\Delta h} \right]^{1/3}$.

Задача D4.5. Цилиндрический сосуд, имеющий длину $\ell = 1$ м, заполнен углекислым газом CO_2 при температуре $T = 273$ К и движется с ускорением $a = 20$ м/с вдоль своей оси. Во сколько раз отличается давление газа на противоположные торцы цилиндра?

Ответ: $p_2 / p_1 = \exp \left[\frac{Ma\ell}{RT} \right] \approx 1 + \frac{Ma\ell}{RT} = 1,0004$.

Задача D4.6. В однородном поле при температуре T находятся частицы, не взаимодействующие друг с другом (за исключением абсолютно упругих ударов). Вдоль направления поля на расстоянии h концентрации молекул отличаются в α раз. Определить силу, действующую на частицы со стороны поля.

Ответ: $F = \frac{k_B T}{h} \ln \alpha$.

ГЛАВА 5 ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Отыщи всему начало, и ты многое поймешь!

Козьма Прутков

5.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Термодинамическая система — система, состоящая из столь большого числа частиц (структурных элементов), что ее состояние можно описывать усредненными макроскопическими параметрами (такими как давление, концентрация и др.). Существуют два основных подхода к изучению термодинамических систем. Первый — это феноменологический подход, основанный на началах общей термодинамики, подход, при котором система рассматривается как сплошная среда и описывается экспериментально определяемыми параметрами. Второй — это статистический подход, рассмотренный в предыдущих главах.

Термодинамическое равновесие — состояние системы, не изменяющееся во времени и не сопровождающееся переносом через систему (или между ее отдельными частями — подсистемами) *энергии, вещества, заряда, импульса* и т. п., т. е. состояние, при котором отсутствуют любые градиенты и связанные с ними потоки, и система не может совершать работу. Важным свойством равновесных состояний является их независимость от пути, по которому система пришла в это состояние (в химических процессах — от пути превращения).

Условиями термодинамически равновесного состояния являются:

- 1) *равенство температур* (термическое равновесие) во всех частях системы (нулевое начало термодинамики);
- 2) *равенство давлений* во всех частях объема системы (механическое равновесие);
- 3) *равенство химических потенциалов* веществ во всей системе (в отсутствие силовых полей, явлений переноса (диффузии, направленного переноса импульса), фазовых переходов и химических реакций).

В состоянии равновесия все макроскопические характеристики системы равны своим средним значениям с большой точностью.

Для химических реакций в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций одинаковы (химическое равновесие).

Локальное термодинамическое равновесие — это равновесие в каждом физически бесконечно малом объеме (малом, но макроскопическом, т. е. со-

держат большое число частиц), когда температура, плотность и др. термодинамические параметры являются локальными и зависят от времени и пространственной координаты.

Параметры состояния (функции состояния) — это параметры системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Например, для жидкости и газа с фиксированным числом частиц к параметрам состояния относятся p (давление), T (температура), V (объем). Для смеси газов или для жидкого раствора к числу параметров еще следует добавить концентрации отдельных компонентов. При описании электромагнитных явлений систему характеризуют такими термодинамическими параметрами, как заряд, поляризация и намагниченность.

Параметры состояния делятся на внешние и внутренние. *Внешние параметры* — величины, характеризующие внешние тела и силовые поля, которые влияют на движение частиц рассматриваемой термодинамической системы. Внешние параметры определяются состоянием внешних тел, не входящих в систему (объем, зависящий от расположения внешних тел, ускорение силы тяжести, напряженности электрических и магнитных полей и др.). *Внутренние параметры* определяются совокупным движением и распределением в пространстве частиц системы (давление, энергия и др.). *Все равновесные внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры.*

Замечания.

1. Изменение функций состояния в результате каких-либо процессов определяется только параметрами начального и конечного состояний и не зависит от пути, по которому проходил процесс.

2. Параметры состояния в равновесии не являются постоянными, их значения флуктуируют около статистических средних значений.

Экстенсивным (аддитивным) параметром называется параметр, пропорциональный числу частиц системы, т. е. параметр, значение которого для всей системы равно сумме значений этого параметра для подсистем данной системы. Например, объем системы V , число частиц N , энтропия S .

Интенсивным параметром однофазной системы называется такая величина, значение которой в состоянии термодинамического равновесия одинаково для системы и ее подсистем. Интенсивный параметр не зависит от числа частиц в системе. Например, температура T , давление p .

Термодинамические параметры системы можно разделить на пары **термодинамически сопряженных, экстенсивного и интенсивного параметров**: (S, T) , (V, p) , (N, μ) , (q, ϕ) , (\mathbf{p}, \mathbf{E}) , (\mathbf{m}, \mathbf{B}) , где N — число частиц в системе; μ — химический потенциал; q — электрический заряд проводника; ϕ — его потенциал; \mathbf{p} — электрический дипольный момент; \mathbf{E} — напряженность электрического поля; \mathbf{m} — магнитный момент системы; \mathbf{B} — индукция магнитного поля.

Уравнение состояния (термическое) для жидкостей и газов с фиксированным числом частиц — это функциональная зависимость $p = p(V, T)$ (в более общей записи: $f(p, V, T) = 0$) для системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Например, для идеального газа $pV = \nu RT$ (см. выше (2.61) и (3.54)). Уравнение состояния в аналитическом виде не

может быть получено из законов термодинамики. Оно находится опытным путем или выводится методами статистической физики.

Уравнение состояния (калорическое) определяет внутреннюю энергию системы как функцию двух параметров V и T .

Стационарное состояние — состояние системы, не изменяющееся во времени, но при этом через систему может осуществляться перенос энергии или вещества.

Изолированная система — система, не обменивающаяся с окружающей средой ни веществом, ни энергией (в форме теплоты ($\delta Q = 0$) и работы ($\delta A = 0$)). Если изолированная система находится в неравновесном состоянии, то со временем она переходит (*релаксирует*) в состояние термодинамического равновесия.

Адиабатная (теплоизолированная или адиабатически изолированная) система — система, не обменивающаяся теплотой и частицами с другими системами.

Закрытая система — система, не обменивающаяся веществом с другими системами (возможен обмен теплотой и работой).

Открытая система — система, имеющая возможность обмениваться частицами с окружающей средой, система с переменным числом частиц.

Гомогенная система — физически однородная система, в которой каждый ее интенсивный параметр имеет одно и то же значение в любой точке системы или непрерывно изменяется от точки к точке.

Гетерогенная система — система, состоящая из нескольких макроскопических однородных частей с разными физическими свойствами, отделенных друг от друга поверхностью раздела.

Идеальный газ — абстрактная модель, описывающая газ как совокупность материальных точек, не взаимодействующих друг с другом, за исключением абсолютно упругих соударений молекул, необходимых для установления равновесия в системе. Возможно и другое определение: идеальным газом называется газ, уравнение состояния которого описывается уравнением $pV = \nu RT$ (3.54), полученным статистическим методом (задачи 2.6, 3.8). Реальный газ можно считать идеальным газом (и описывать его состояние уравнением $pV = \nu RT$), если среднее расстояние между молекулами значительно больше размеров молекул.

В предыдущих главах главным образом рассматривалось равновесное состояние термодинамических систем. Сейчас мы перейдем к рассмотрению процессов.

Процесс — изменение состояния системы со временем.

Обратимый (равновесный) процесс — непрерывная последовательность равновесных состояний системы, которая может быть представлена на любой диаграмме (например, p - V , V - T , T - p и др.) в виде некоторой *кривой процесса*. Обратимые процессы — абстрактная модель, так как реальные процессы необратимы. Однако реальные процессы можно считать обратимыми, если они происходят достаточно медленно, так что в каждый данный момент времени система находится в состоянии, близком к состоянию термодинамического равновесия.

Равновесный процесс описывается уравнением процесса и некоторыми производными вдоль кривой процесса (дифференциальными характеристиками).

Уравнение процесса — функциональная зависимость какого-либо параметра системы при изменении другого параметра в ходе *равновесного* процесса. Например, $p = a + bV^2$, где a и b — константы.

Еще в качестве примеров можно привести ряд изо процессов, в которых один из термодинамических параметров остается неизменным:

- изобарический процесс — $p = \text{const}$;
- изохорический процесс — $V = \text{const}$;
- изотермический процесс — $T = \text{const}$.

Для проведения изотермического процесса вещество помещается в термостат. Термостат — большая термодинамическая система, интенсивные параметры которой не изменяются при взаимодействии с исследуемым телом.

Задача 5.1. Уравнение состояния связывает параметры p , V , T и в общем виде может быть записано в виде $f(p, V, T) = 0$. Найдите соотношение между частными производными параметров состояния.

Решение. Найдём полный дифференциал давления, выразив его из уравнения состояния:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV. \quad (5.1)$$

Для изобарических процессов (5.1) принимает вид:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV = 0. \quad (5.2)$$

Деля уравнение (5.2) на dV , получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (5.3)$$

где учтено, что производная температуры по объёму является частной производной, так как берется при $p = \text{const}$.

Из (5.3) находим:

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1.} \quad (5.4)$$

Ответ: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1.$

5.2. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА: ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ, РАБОТА И ТЕПЛОТА

В основе общей термодинамики лежат *три* фундаментальных принципа, установленные в результате обобщения экспериментальных данных и называемые *началами (законами) термодинамики*.

Прежде всего, дадим определения некоторых энергетических характеристик термодинамической системы.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Внутренняя энергия — *функция состояния* системы, экстенсивная (аддитивная) величина. Если в системе не происходит химических превращений, то внутренняя энергия — это *энергия хаотического теплового движения*: *кинетическая энергия движения молекул, потенциальная энергия их взаимодействия, кинетическая энергия движения атомов в молекулах и потенциальная энергия их взаимодействия*. Если в системе происходят химические превращения (перестройка электронных состояний), то внутренняя энергия учитывает и *химическую энергию*:

Внутренняя энергия	=	Энергия хаотического теплового движения	+	Энергия химических связей
--------------------	---	---	---	---------------------------

Под термином **химическая энергия** будем понимать энергию химических связей в молекулах и твердых телах.

Вообще говоря, внутренняя энергия включает в себя и энергию внутриядерного и внутриатомного взаимодействий, но в рассматриваемых ниже термодинамических процессах ядерная и атомная энергии остаются неизменными. А так как в любом процессе важно знать не абсолютное значение внутренней энергии, а ее изменение будем отождествлять с внутренней энергией системы только *энергию хаотического движения и химическую энергию*.

Для системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, внутренняя энергия имеет определенное значение, не зависящее от того, каким путем система пришла в это состояние.

Об абсолютной величине внутренней энергии можно говорить, если задать начало отсчета энергии. Физически оправдано, если за *начало отсчета внутренней энергии* выбрать энергию изолированных, находящихся в виде идеального газа *покоящихся невозбужденных атомов*. Тогда внутренняя энергия идеального газа *двухатомных* покоящихся невозбужденных (т. е. при отсутствии возбуждения колебательных и вращательных степеней свободы) молекул отрицательна и по величине равна той энергии, которую нужно затратить, чтобы разорвать химические связи в молекулах. Эта энергия называется энергией химической связи. Например, для одного моля молекул H_2 внутренняя энергия (без учета энергии термического возбуждения) равна 431,9 кДж/моль.

Внутренняя энергия *одного моля молекул воды* — 917,5 кДж/моль:

- 493,8 кДж/моль — взятая с обратным знаком энергия, необходимая для разрыва одной связи в молекулах H_2O в одном моле с образованием атомов водорода и свободных радикалов OH : $\text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}$;
- 423,7 кДж/моль — взятая с обратным знаком энергия, необходимая для разрыва связей в радикалах OH .

При отличных от нуля температурах появляется вторая часть внутренней энергии — энергия хаотического теплового движения, зависящая от температуры.

В общем случае внутренняя энергия является функцией температуры T , объема V , давления p и количества частиц N_i , образующих систему. Поскольку эти четыре параметра связаны уравнением состояния (например, для идеального газа: $pV = \nu RT$), независимыми являются только три из них. А если в системе остается неизменным и число частиц, то независимых переменных только две. В этом случае внутренняя энергия является однозначной и непрерывной функцией или $U = U(T, V)$, или $U = U(T, p)$, или $U = U(V, p)$.

Изменение внутренней энергии при бесконечно малых изменениях параметров состояния системы есть полный дифференциал dU , а при переходе из состояния 1 в состояние 2 ΔU_{12} не зависит от пути процесса, а определяется только значениями внутренней энергии в конечном и начальном состояниях:

$$\Delta U_{12} = \int_1^2 dU = U_2 - U_1.$$

Замечания.

1. Во внешних полях внутреннее состояние системы может изменяться. Например, диэлектрик может поляризоваться во внешнем электрическом поле, а парамагнетик — намагничиваться во внешнем магнитном поле. В этих случаях внутренняя энергия учитывает энергию, связанную с поляризацией и намагничиванием вещества соответственно.

2. Внутренняя энергия не связана с движением системы как единого целого, т. е. она не включает в себя кинетическую энергию поступательного и вращательного движения системы.

Задача 5.2. Мяч, заполненный одноатомным идеальным газом аргоном, летит со скоростью u перпендикулярно стене. Полагая, что удар о стену является абсолютно неупругим и после удара мяч сразу останавливается, оценить изменение температуры газа. Передачей энергии стенке пренебречь.

Решение. При движении мяча молекулы газа наряду с энергией теплового хаотического движения обладают кинетической энергией направленного движения $E_k = Nmu^2/2$, где N — число молекул газа в объеме мяча. В результате остановки мяча эта энергия идет на увеличение внутренней энергии газа:

$$E_k = \Delta E = \Delta \left(N \frac{3}{2} k_B T \right).$$

Отсюда находим

$$\Delta T = \frac{mu^2}{3k_B} = \frac{Mu^2}{3R}.$$

Для теннисного мяча, летящего со скоростью $u = 90$ км/час = 25 м/с:
 $\Delta T = \frac{Mu^2}{3R} = \frac{40 \cdot 10^{-3} \cdot 25^2}{3 \cdot 8,31} \approx 1,0$ К.

Ответ: $\Delta T = \frac{mu^2}{3k_B} = \frac{Mu^2}{3R}.$

РАБОТА

Элементарная механическая работа сил давления — это работа, совершаемая системой при бесконечно малом изменении объема dV (например, при расширении) *против сил внешнего давления*:

$$\delta A = pdV. \quad (5.5)$$

Полная работа механических сил давления при переходе системы из состояния 1 с объемом V_1 в состояние 2 с объемом V_2 равна сумме элементарных работ:

$$\Delta A_{12} = \int \delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (5.6)$$

Обратим внимание на следующие особенности определения (5.6).

1. Символ δ обозначает неполный дифференциал (бесконечно малую величину, например, δA — бесконечно малая, *элементарная* работа). Он ставится перед такими физическими характеристиками (например, перед работой в (5.5)), которые не могут быть представлены как полные дифференциалы. Такие физические характеристики являются *функциями процесса*, т. е. их величина при переводе системы из одного равновесного состояния в другое зависит от пути перехода.

2. Значение работы ΔA_{12} *зависит от формы пути* процесса, т. е. от уравнения процесса $p(V)$.

3. Формула (5.6) используется для вычисления работы, совершаемой системой, и p — это давление в системе (например, давление газа), которое является функцией внешних параметров и температуры. Но поскольку совершается равновесный процесс, сила давления в системе уравновешена внешней силой. Если происходит процесс расширения газа при отсутствии *внешнего давления* (например, неравновесный процесс при расширении в вакуум), то $\Delta A_{12} = 0$.

Формула (5.6) *рассчитана на использование уравнения равновесного процесса*. Для реального (необратимого) процесса работу также можно записать в виде, аналогичном (5.6):

$$\delta A_{\text{нр}} = p_{\text{нр}} dV, \quad (5.7)$$

где давление $p_{\text{нр}}$ является функцией как внешних, так и внутренних параметров и их производных по времени.

4. В некоторых специальных процессах работа δA может быть представлена *в виде полного дифференциала* термодинамического потенциала (см. (8.12) и (8.16)).

Работа, совершаемая системой, может быть связана не только с изменением объема. Все другие виды работы в совокупности называют полезной (или дополнительной) работой $\delta A'$. Например, к полезной работе относится механическая работа мышцы при изменении формы мышечного волокна. Когда холодно, человек начинает дрожать, и совершаемая мышцами полезная работа преобразуется в тепловую энергию. При наличии нескольких фаз полезной работой считается создание поверхности раздела фаз. В химической термодинамике полезная работа является основным видом работы. К полезной работе относится и работа по поляризации диэлектриков в электрическом поле, намагничиванию магнетиков в магнитном поле, а также установление равновесного состояния в растворах и др.

Если специально не будет оговорено, то ниже под термином «работа» будет пониматься только работа при изменении объема.

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики — закон изменения внутренней энергии dU (уравнение энергетического баланса) в закрытой системе (с постоянным числом частиц): существуют два способа изменения внутренней энергии системы — теплообмен δQ (тепловое взаимодействие) и совершение системой работы δA (механическое взаимодействие):

$$dU = -\delta A + \delta Q. \quad (5.8)$$

Первое начало можно сформулировать также в виде утверждения о невозможности создания устройства (вечного двигателя первого рода), способного совершать работу без потребления энергии.

В дальнейшем будем придерживаться следующего правила знаков:

- 1) *работа* считается *положительной* ($\delta A > 0$), если она совершена системой, и *отрицательной* ($\delta A < 0$), если она совершена над системой;
- 2) *теплота* считается *положительной* ($\delta Q > 0$), если она получена системой, и *отрицательной* ($\delta Q < 0$), если она отдана системой.

Теплообмен отсутствует ($\delta Q = 0$) в адиабатически изолированной системе.

В соответствии с I началом термодинамики внутренняя энергия изолированной системы (не обменивающейся с окружающей средой ни веществом, ни энергией в форме теплоты или работы) не изменяется:

$$dU = 0, \quad U = \text{const.}$$

Таким образом, одно и то же изменение внутренней энергии может быть реализовано разными способами. В каждом из способов знаки и величины δQ и δA могут варьироваться в широких пределах, удовлетворяя в каждом случае уравнению энергетического баланса: $dU = -\delta A + \delta Q$.

ТЕПЛОТА

Теплота (количество теплоты) δQ — это энергия в форме молекулярного движения, равная изменению внутренней энергии, происходящему без совершения работы, т. е. при фиксированных внешних параметрах.

Для измерения переданной (полученной или отданной) системой теплоты служит прибор, называемый калориметром. Калориметр выполняет при этом роль источника или стока теплоты. Процесс передачи теплоты приводит к изменению термодинамических параметров калориметра, что позволяет измерять переданную теплоту.

Замечания.

1. Теплота и работа являются формами, способами перехода энергии из одного вида в другой и имеют физический смысл только во время протекания процессов. Запаса теплоты и работы, т. е. их значений в состоянии равновесия, не существует.

2. Символ δ у теплоты, так же как и у работы, означает неполный дифференциал: δQ — бесконечно малое количество теплоты. Теплота — *функция процесса*, и значение теплоты при переводе системы из одного равновесного состояния в другое зависит от пути перехода.

Обратим внимание на то, что элементарная работа δA и элементарная теплота δQ не являются полными дифференциалами, а их сумма — изменение внутренней энергии dU — является полным дифференциалом. Это означает, что изменение внутренней энергии dU *нельзя однозначно разделить* на механический δA и тепловой δQ вклады. Соотношение этих вкладов зависит от пути перехода, т. е. от функции процесса.

3. Если известна дифференциальная характеристика процесса — теплоемкость $C(T) = \frac{\delta Q}{dT}$, то теплота может быть рассчитана по формуле

$$\Delta Q = \int \delta Q = \int C(T) dT. \quad (5.9)$$

4. Второй путь для вычисления теплоты — это использование первого начала термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ и

$$\Delta Q = (U_2 - U_1) + \int p dV. \quad (5.10)$$

5. В некоторых специальных процессах теплота δQ может быть представлена *в виде полного дифференциала* термодинамического потенциала (см. (8.2), (8.6)):

- для изохорического процесса ($V = \text{const}$):

$$\delta Q_V = dU, \quad \text{т. е. } \Delta Q_V = U_2 - U_1 \quad (5.11)$$

(U — внутренняя энергия системы);

- для изобарического процесса ($p = \text{const}$):

$$\delta Q_p = dH, \quad \text{т. е. } \Delta Q_p = H_2 - H_1 \quad (5.12)$$

(H — *энтальпия* системы (8.4)).

6. Теплота и работа как формы передачи энергии имеют одно существенное различие. Как показывает опыт, работу можно полностью превратить в теплоту. При этом возможно изменение состояния только одного, получающего теплоту тела.

В то же время из опыта следует, что в циклическом процессе, когда рабочее тело возвращается в исходное состояние, полностью получаемую рабочим телом теплоту нельзя превратить в работу без так называемой компенсации. Компенсация при круговом процессе — это изменение состояния других тел (в тепловых двигателях таким телом является холодильник), которым рабочее тело непременно отдает часть полученной теплоты.

5.3. КАЛОРИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

К калорическим коэффициентам относится *теплоемкость*, которая является дифференциальной характеристикой процесса.

Теплоемкость системы C_s — отношение количества теплоты δQ , которое следует подвести к системе, чтобы увеличить ее температуру на бесконечно малую величину dT , к этому изменению температуры:

$$C_s = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (5.13)$$

Очевидно, что теплоемкость C_s зависит от массы тела. Теплоемкость единицы массы вещества называется удельной теплоемкостью и в дальнейшем обозначается как

$$\bar{C} = \frac{\delta Q}{m dT} = \frac{1}{m} C_s. \quad (5.14)$$

Наиболее часто используется теплоемкость одного моля вещества (в дальнейшем записывается без индексов):

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{1}{\nu} C_s = M \bar{C}, \quad (5.15)$$

где m — масса вещества; ν — число молей вещества; M — молярная масса.

Зависимость *теплоемкости от температуры* — это уникальная характеристика каждого индивидуального вещества. На основании этой зависимости можно сделать выводы о строении молекул (числе их степеней свободы), их взаимодействии и энергии взаимодействия атомов в молекулах. С ростом температуры постепенно возбуждаются новые степени свободы молекул (колебательные и вращательные), на которые также идет теплота, поэтому теплоемкость возрастает.

К *термическим коэффициентам* относятся коэффициент теплового расширения, коэффициент сжимаемости и коэффициент упругости.

Коэффициент теплового расширения:

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}.$$

В частности, изобарический коэффициент теплового расширения $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ с учетом равенства $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$ (5.4) можно записать

в виде:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}. \quad (5.16)$$

Для веществ, находящихся в конденсированном состоянии (твердых и жидких), коэффициент теплового расширения:

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \ll 1.$$

Коэффициент теплового расширения человеческого тела очень мал и не превосходит $\alpha_p \leq 10^{-4} \text{K}^{-1}$.

Коэффициент сжимаемости:

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}.$$

В частности, коэффициент изотермической сжимаемости:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (5.17)$$

адиабатической сжимаемости:

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S. \quad (5.18)$$

Коэффициент упругости:

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

Из-за наличия равенства (5.4) коэффициенты изобарического расширения, изотермической сжимаемости и упругости связаны друг с другом соотношением

$$\frac{\alpha_p}{\chi_T \beta_V} = p. \quad (5.19)$$

5.4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА В ПРОЦЕССАХ С ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗОМ

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

В самом общем случае энергия сложной молекулы включает в себя кинетическую энергию поступательного движения (число степеней свободы $i_{\text{п}} = 3$), кинетическую энергию вращательного движения (полное число вращательных степеней свободы $i_{\text{вр}}$) и суммарную энергию: кинетическую и потенциальную, приходящуюся на каждую колебательную степень свободы (полное число колебательных степеней свободы $i_{\text{кол}}$). При гармонических колебаниях для каждой колебательной степени свободы средняя потенциальная энергия $\langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle$ равна средней кинетической энергии $\langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle$. Поэтому на основании теоремы о распределении кинетической энергии по степеням свободы можно считать, что на каждую колебательную степень свободы в среднем приходится энергия, равная $\langle \varepsilon_{\text{кол}} \rangle = 2(k_B T / 2) = k_B T$. Если обозначить полное число степеней свободы молекулы $i = i_{\text{п}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}$, то средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу идеального газа, равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} k_B T. \quad (5.20)$$

Так как в модели идеального газа энергия взаимодействия молекул друг с другом отсутствует, внутренняя энергия $U(T)$ равна сумме средних энергий всех N молекул:

$$U = N \langle \varepsilon \rangle = \boxed{U(T) = \frac{i}{2} N k_B T}. \quad (5.21)$$

Из (5.21) следует, во-первых, что *внутренняя энергия $U(T)$ идеального газа зависит только от температуры*, так как не зависит от взаимодействия молекул друг с другом, т. е. от расстояния между молекулами, и как следствие — не зависит от занимаемого газом объема и от давления.

Независимость внутренней энергии от объема и уравнение состояния в форме уравнения Клапейрона — Менделеева (3.54) служат основными признаками идеальности газов. Во-вторых, *знак изменения внутренней энергии*

ΔU идеального газа в каком-либо процессе однозначно определяется знаком изменения температуры ΔT : при нагревании ($\Delta T > 0$) внутренняя энергия увеличивается ($\Delta U > 0$), при охлаждении ($\Delta T < 0$) — уменьшается ($\Delta U < 0$), а в изотермическом процессе ($\Delta T = 0$) — не изменяется ($\Delta U = 0$).

РАБОТА

Так как всегда давление $p > 0$, знак работы

$$\Delta A_{12} = \int \delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

определяется знаком ΔV : при расширении ($\Delta V > 0$) работа положительна ($\Delta A > 0$, газ совершает работу), при сжатии ($\Delta V < 0$) работа отрицательна ($\Delta A < 0$, работа совершается над газом), в изохорическом процессе $\Delta A = 0$.

ТЕПЛОТА

Как будет показано ниже, знак теплоты в равновесных процессах также можно связать со знаком изменения одного из параметров состояния (энтропией). Кроме того, знак теплоты можно определять графически, изображая на p - V диаграмме наряду с заданным процессом несколько адиабатических процессов (см., например, рис. 6.11, где два изображенных адиабатических процесса обозначены буквами S_1 и S_2). На участках исследуемого процесса, где в ходе процесса происходит переход с нижней на верхнюю адиабату (с S_1 на S_2), газ получает теплоту ($\Delta Q_{12} > 0$). На тех участках процесса, где происходит переход с верхней на нижнюю адиабату, газ отдает теплоту ($\Delta Q_{23} < 0$). Для адиабатических участков процесса $\Delta Q_{31} = 0$.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

По определению молярной теплоемкости газа $C = \delta Q/dT$ с учетом I начала термодинамики имеем:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT}. \quad (5.22)$$

Теплоемкость идеального газа в изохорическом ($V = \text{const}$) процессе

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU(T)}{dT} \quad (5.23)$$

является одной из важнейших характеристик газа, так как связана с числом возбужденных (действующих при данной температуре) степеней свободы молекул, поскольку для одного моля $U = \frac{i}{2} N_A k_B T = \frac{i}{2} RT$ (5.21):

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R. \quad (5.24)$$

Используя (5.23) и (5.22) для теплоемкости идеального газа в произвольном процессе, получаем:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{pdV}{dT} = C_V + p \frac{dV}{dT}. \quad (5.25)$$

Задача 5.3. Сравните теплоемкости идеального газа C_V (в изохорическом процессе) и C_p (в изобарическом процессе).

Решение. Из уравнения (5.25) для молярной теплоемкости в изобарическом процессе имеем

$$C_p = C_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (5.26)$$

Из уравнения состояния идеального газа $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$.

Отсюда получаем связь молярных теплоемкостей C_V и C_p :

$$C_p = C_V + R \quad (5.27)$$

— уравнение Майера.

Поскольку для веществ, находящихся в конденсированном состоянии (твердых и жидких), коэффициент термического расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \ll 1$, для них при небольших давлениях можно считать $C_p \approx C_V$.

Задача 5.4. Соотношение (5.25) удобно использовать для вычисления теплоемкости идеального газа в процессе, заданном в V - T -параметрах, так как в уравнение входит производная dV/dt вдоль кривой процесса. Получите выражение для вычисления теплоемкости идеального газа в процессе, заданном в p - T -переменных.

Решение. Полный дифференциал давления, записанный через (V , T) переменные,

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV. \quad (5.28)$$

Для моля идеального газа из уравнения состояния имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2} = -\frac{p}{V}. \quad (5.29)$$

С учетом (5.29) из (5.28) находим dV/dT для данного процесса:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{dp/dT - (dp/dT)_V}{(dp/dV)_T} = \frac{(dp/dT) - R/V}{-p/V}$$

и получаем выражение для теплоемкости:

$$C = C_V + p \frac{dV}{dT} = C_V - V \frac{dp}{dT} + R = C_p - V \frac{dp}{dT} = C_p - \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT}, \quad (5.30)$$

где dp/dT берется вдоль линии процесса.

Ответ: $C = C_p - V \frac{dp}{dT} = C_p - \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT}$.

Задача 5.5. Теплоемкость политропического процесса. Из определения теплоемкости как дифференциальной характеристики процесса следует, что в ходе процесса теплоемкость в общем случае изменяется. В идеальном газе могут протекать процессы, называемые **политропическими**, в ходе которых

теплоемкость не изменяется. В частности, к политропическим процессам относятся *изохорический* и *изобарический* процессы, рассмотренные выше. Получите уравнение политропического процесса в p - V -, T - V - и p - T -параметрах, считая известными теплоемкости газа в изохорическом C_V , изобарическом C_p и заданном политропическом C процессах.

Решение. Используем для теплоемкости идеального газа в произвольном процессе соотношение (5.25) $C = C_V + p \frac{dV}{dT}$. Второе слагаемое, связанное с уравнением процесса, в общем случае содержит три изменяющихся параметра: p , V и T . Оставим два параметра: V и T . Используя уравнение состояния и уравнение Майера (5.27), выражаем давление через V и T :

$$p = p(V, T) = \frac{RT}{V} = (C_p - C_V) \frac{T}{V}.$$

Тогда уравнение (5.25) принимает вид:

$$C - C_V = (C_p - C_V) \frac{T}{V} \frac{dV}{dT}$$

и решается методом разделения переменных:

$$(C - C_V) \frac{dT}{T} = (C_p - C_V) \frac{dV}{V}.$$

Введем для константы $(C_p - C_V)/(C - C_V)$ обозначение

$$1 - n = \frac{C_p - C_V}{C - C_V}, \quad (5.31)$$

где n называется **показателем политропического процесса (показателем политропы)**:

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}.$$

Интегрируем:

$$\ln T = (1 - n) \ln V + \text{const}$$

и получаем уравнение политропического процесса в T - V -параметрах:

$$TV^{n-1} = \text{const}. \quad (5.32)$$

Используя уравнение состояния, можно записать уравнение политропы через другие пары переменных:

$$pV^n = \text{const}; \quad (5.33)$$

$$pT^{(n-1)/n} = \text{const}. \quad (5.34)$$

Показатель политропы может изменяться в широких пределах $-\infty < n < +\infty$. Зависимость теплоемкости от показателя политропы n находим из (5.31):

$$C = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1}, \quad (5.35)$$

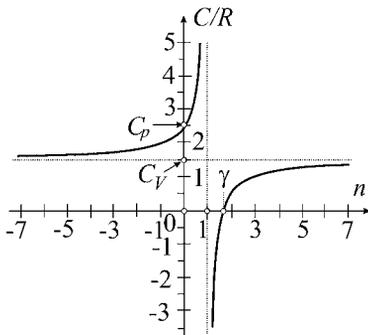


Рис. 5.1

Молярная теплоемкость C , деленная на R , идеального одноатомного газа в политропических процессах в зависимости от показателя политропы n

Таблица 5.1

Значения показателей и теплоемкостей для n

Процесс		n	C
Изобарический	$p = \text{const}$	0	C_p
Изотермический	$pV = RT = \text{const}$	1	$\pm\infty$
Адиабатический	$pV^\gamma = \text{const}$	γ	0
Изохорический	$V = \text{const}$	$\pm\infty$	C_V

где $\gamma = C_p/C_V$. Зависимость $C(n)$ представлена на рис. 5.1, а в табл. 5.1 приведены значения показателей и теплоемкостей для некоторых политропических процессов.

Показатель адиабатического ($\delta Q = 0$) политропического процесса, протекающего с теплоемкостью $C = \delta Q/dT = 0$, равен $n = \gamma = C_p/C_V$.

Отметим некоторые особенности рассмотренных политропических процессов.

1. При изотермическом процессе система и среда обмениваются теплотой $\delta Q \neq 0$ при постоянной температуре $T = \text{const}$.

2. В адиабатическом процессе система изолирована от окружающей среды ($\delta Q = 0$), при этом $dT \neq 0$.

Таким образом, подчеркнем, что *нагревание (или охлаждение) является процессом изменения температуры ($dT \neq 0$). Этот процесс не отождествляется с получением (или отводом) теплоты системой ($\delta Q \neq 0$).*

3. Теплоемкость изобарического процесса, при котором $\delta A \neq 0$, всегда больше, чем изохорического, для которого $\delta A = 0$.

4. При $1 < n < \gamma$ теплоемкость отрицательна, т. е. δQ и dT имеют противоположные знаки. Это означает, что в таких политропических процессах вещество охлаждается, получая теплоту, и нагревается, отдавая теплоту.

5. Политропические обратимые процессы, в особенности такие, при которых один из параметров p , V , T постоянен или $\delta Q = 0$, являются удобными абстрактными моделями и позволяют легко проводить расчеты. Этим и объясняется повышенный интерес к политропическим процессам.

6. C_V и C_p являются фундаментальными характеристиками вещества.

Ответ: $pV^n = \text{const}$, $TV^{n-1} = \text{const}$, $pT^{(n-1)/n} = \text{const}$, где $n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$ — показатель политропы.

Задача 5.6. Распространение звука в газовых средах в первом приближении можно считать адиабатическим термодинамическим процессом. Аку-

стические сигналы, производимые с помощью **речи**, обладают двумя независимыми параметрами: **высотой звука** (частота) и **фонемным** (фонема — звук речи) **составом**.

Высота звука контролируется колебаниями звуковых связок и формируется в гортани.

Фонемная структура звука создается благодаря резонансу **голосового тракта** (глоточной, ротовой и носовой полостей), обладающего способностью значительно изменять свою форму. От конфигурации голосового тракта зависят собственные частоты звуковых колебаний воздуха, заполняющего эти полости. Диапазоны этих частот связаны только с конфигурацией голосового тракта и не зависят от голоса (создаваемого связками).

Собственная частота, соответствующая звуку $[a]$ в английском слове *cart*, равна приблизительно 900 Гц. Определите, какой она станет, если полость голосового тракта заполнить гелием. Температура воздуха в полости 27°C , молярная масса воздуха $M_{\text{взд}} = 29$ г/моль.

Решение. Скорость звука в газовых средах определяется скоростью роста давления p при увеличении плотности ρ : $c = \sqrt{\partial p / \partial \rho}$. Определим $\partial p / \partial \rho$ для случая адиабатического распространения звука. Производя в уравнении адиабатического процесса $pV^\gamma = \text{const}$ замену $V = m/\rho$, получаем уравнение процесса в p - ρ параметрах: $p\rho^{-\gamma} = \text{const}$. Дифференцируя, находим $\partial p / \partial \rho = \gamma(p/\rho)$.

Используем уравнение состояния $pV = \frac{m}{M}RT$ в виде $p = \frac{\rho}{M}RT$, окончательно

$$\text{но получаем } \frac{\partial p}{\partial \rho} = \gamma \frac{RT}{M} \text{ и } c = \sqrt{\frac{\partial p}{\partial \rho}} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}.$$

Собственная частота — это частота стоячих волн, длина волны которых определяется только конфигурацией и геометрическими размерами полости. В данной задаче голосовой тракт соответствует по конфигурации звуку $[a]$, и *длина стоячей волны при заполнении гелием не изменяется*: $\lambda_a = \text{const}$. Собственная частота звука

$$v_{[a]} = \frac{c}{\lambda_{[a]}} = \frac{1}{\lambda_{[a]}} \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}.$$

Из отношения частоты звука для воздуха

$$v_{[a]} = \frac{1}{\lambda_{[a]}} \sqrt{\gamma_{\text{взд}} \frac{RT}{M_{\text{взд}}}}$$

и для гелия

$$v'_{[a]} = \frac{1}{\lambda_{[a]}} \sqrt{\gamma_{\text{He}} \frac{RT}{M_{\text{He}}}}$$

получаем

$$v'_{[a]} = v_{[a]} \sqrt{\frac{\gamma_{\text{He}} M_{\text{взд}}}{\gamma_{\text{взд}} M_{\text{He}}}} = 900 \sqrt{\frac{5/3 \cdot 29}{7/5 \cdot 4}} \approx 2600 \text{ Гц.}$$

Ответ: частота значительно возрастает 900 Гц \rightarrow 2600 Гц.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ РЕАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Внутренняя энергия *реального газа*, в отличие от внутренней энергии идеального газа, включает в себя также среднее значение потенциальной энергии взаимодействия молекул друг с другом, которое зависит от расстояния между молекулами и, как следствие, от занимаемого газом объема: $U = U(T, V)$. Таким образом, теплоемкость процесса, в котором участвует реальный газ, выражается соотношением

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \cdot \frac{dV}{dT}. \quad (5.36)$$

Частные производные $(\partial U/\partial T)_V$ и $(\partial U/\partial V)_T$ зависят от структуры молекул и сил взаимодействия между ними, а с процессом непосредственно связаны давление p и производная dV/dT , которая является дифференциальной характеристикой процесса, т. е. берется вдоль кривой $V(T)$ данного процесса. В квадратных скобках (5.36) стоит сумма внешнего давления p и «дополнительного» $(\partial U/\partial V)_T$, величина которого определяется взаимным притяжением молекул (о дополнительном давлении см. (8.61), (8.63), (8.64) и п. 9.1).

Поскольку теплоемкость (5.36) для изохорического ($dV = 0$) процесса равна

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V, \quad (5.37)$$

теплоемкость (5.36) для произвольного процесса можно записать в виде

$$C = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \cdot \frac{dV}{dT}. \quad (5.38)$$

Задача 5.7. Получите выражение для теплоемкости вещества в процессе, заданном в (T, V) параметрах. Считать известными γ и $C_V = \text{const}$.

Решение. В соотношение (5.38) для теплоемкости в произвольном процессе входит производная $(\partial U/\partial V)_T$, которую можно найти, используя выражение для известной теплоемкости $C_p = \gamma C_V$ в изобарическом процессе:

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (5.39)$$

Из (5.39) имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = C_V(\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p. \quad (5.40)$$

С учетом (5.40) соотношение для теплоемкости в произвольном процессе (5.38) принимает вид:

$$C = C_V + \frac{C_p - C_V}{(\partial V/\partial T)_p} \frac{dV}{dT} \quad (5.41)$$

или

$$C = C_V \left[1 + (\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{dV}{dT}\right) \right]. \quad (5.42)$$

и представляет собой *выражение для теплоемкости в (T, V) параметрах.*

Ответ: $C = C_V [1 + (\gamma - 1)(\partial T/\partial V)_p (dV/dT)]$.

Задача 5.8. Получите выражение для вычисления теплоемкости вещества в процессе, заданном в p - V параметрах. Считать известными C_V и γ .

Решение. Воспользуемся соотношением (5.41), полученным в задаче 5.7. Записывая выражение для полного дифференциала dT

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV,$$

находим

$$\frac{dT}{dV} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \frac{dp}{dV} + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p. \quad (5.43)$$

Подставляя (5.43) в (5.41), получаем

$$C = C_V + \frac{C_p - C_V}{1 + (\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_V (dp / dV)}. \quad (5.44)$$

Из уравнения для частных производных

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

следует, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \chi_T V. \quad (5.45)$$

Подставляя (5.45) в (5.44), получаем выражение для теплоемкости в (p, V) параметрах:

$$C = C_V \left[1 + \frac{\gamma - 1}{1 - (\partial V / \partial p)_T (dp / dV)} \right]. \quad (5.46)$$

Ответ: $C = C_V \left[1 + \frac{\gamma - 1}{1 - (\partial V / \partial p)_T (dp / dV)} \right].$

Задача 5.9. Покажите, что отношение коэффициентов изотермической и адиабатической сжимаемости равно показателю адиабаты: $\chi_T / \chi_S = \gamma$.

Решение. Формула для теплоемкости (5.46) в случае адиабатического процесса с учетом (5.45) принимает вид

$$0 = 1 + \frac{\gamma - 1}{1 - (\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial V)_S}. \quad (5.47)$$

Учтем также, что $(\partial p / \partial V)_S = -1 / (\chi_S V)$ и $(\partial V / \partial p)_T = -\chi_T V$. Получаем

$$\chi_T / \chi_S = \gamma, \quad (5.48)$$

что и требовалось показать.

Задача 5.10. Какую работу нужно совершить, чтобы воду в жидком состоянии в количестве $\nu = 10$ молей (неполный стакан) сжать от давления $p_1 = 1$ атм до давления $p_2 = 25$ атм при постоянной температуре $T = 20^\circ\text{C}$? Среднее значение коэффициента изотермической сжимаемости

$\chi_T = 48 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$. Во сколько раз возрастет работа, если конечное давление будет $p_2' = 100 \text{ атм}$?

Решение. Изменение объема как функции температуры и давления $dV(T, p) = (\partial V / \partial T)_p dT + (\partial V / \partial p)_T dp$ при $dT = 0$ принимает вид:

$$dV = (\partial V / \partial p)_T dp = -\langle V \rangle \chi_T dp. \quad (5.49)$$

С учетом полученного для dV выражения (5.49) работа сил давления воды:

$$\Delta A = \int p dV = - \int_{p_1}^{p_2} p \langle V \rangle \chi_T dp = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \chi_T (p_2^2 - p_1^2).$$

Работа внешних сил:

$$\Delta A_{\text{ex}} = -\Delta A = \frac{1}{2} \langle V \rangle \chi_T (p_2^2 - p_1^2), \quad (5.50)$$

где $\langle V \rangle = Mv / \langle \rho \rangle$; $M = 18 \text{ г/моль}$; $\langle \rho \rangle = 1 \text{ г/см}^3$.

Подставляя численные данные, получаем (в системе СИ):

$$\Delta A_{\text{ex}} = \frac{Mv}{2\langle \rho \rangle} \chi_T (p_2^2 - p_1^2) = \frac{18 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{2 \cdot 10^3} \cdot 48 \cdot 10^{-11} (25^2 - 1^2) \cdot 10^{10} \approx 0,27 \text{ Дж.}$$

При увеличении конечного давления до 100 атм работа

$$\Delta A'_{\text{ex}} = \frac{Mv}{2\langle \rho \rangle} \chi_T (p_2'^2 - p_1^2) = \frac{18 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{2 \cdot 10^3} \cdot 48 \cdot 10^{-11} (100^2 - 1^2) \cdot 10^{10} \approx 4,32 \text{ Дж,}$$

т. е. возрастает в $\Delta A'_{\text{ex}} / \Delta A_{\text{ex}} \approx 16$ раз.

Ответ: $\Delta A_{\text{ex}} = \frac{Mv}{2\langle \rho \rangle} \chi_T (p_2^2 - p_1^2) \approx 0,27 \text{ Дж}$, $\Delta A'_{\text{ex}} / \Delta A_{\text{ex}} \approx 16$.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ В ПРОЦЕССАХ С ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗОМ

Задача 5.11. Сжатие идеального газа (гелия, He) происходит по закону $V = ap^{-1/2}$, где $a = 3 \text{ м}^3 \text{ Па}^{1/2} = \text{const}$, от объема $V_1 = 10 \text{ л}$ до объема $V_2 = V_1/2$. Нагревается или охлаждается газ? Определить теплоемкость и все составляющие энергетического баланса (ΔU_{12} , ΔA_{12} , ΔQ_{12}) в этом процессе.

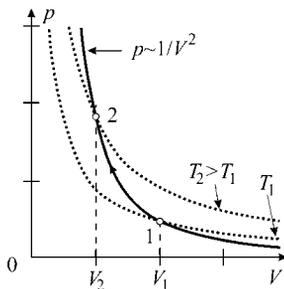


Рис. 5.2
Процесс сжатия $V = ap^{-1/2}$ гелия от объема V_1 до объема V_2 и изотермы T_1 и T_2 для начального и конечного состояний

Решение. Изобразим на p - V -диаграмме кривые заданного процесса $p = a^2 / V^2$ и изотермы, проходящие через начальное и конечное состояния (рис. 5.2). Как видно из рисунка, в данном процессе при сжатии газ нагревается. Найдем аналитическую зависимость изменения температуры $T = T(V)$ в процессе.

Запишем систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \text{уравнение процесса: } p &= a^2 / V^2 \\ \text{уравнение состояния: } pV &= \nu RT \end{aligned} \right\}. \quad (5.51)$$

Решая систему (5.51), получаем уравнение процесса в параметрах T - V :

$$T = \frac{a^2}{\nu R V}, \quad (5.52)$$

которое подтверждает, что в процессе сжатия (уменьшения V) газ нагревается.

Теплоемкость газа в данном процессе можно определить двумя способами.

1. Способ базируется на том, что процесс — политропический $pV^2 = \text{const}$ с показателем политропы $n = 2$.

Из (5.35) получаем значение молярной теплоемкости:

$$C = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} = C_V (2 - \gamma) = C_V - R. \quad (5.53)$$

Для *одноатомного газа* число степеней свободы одной молекулы $i = 3$ и $C_V = 3R/2$, а $C = R/2$.

2. Способ вычисления теплоемкости — более общий и применим для произвольного процесса в идеальном газе (не только политропического). Он основан на определении теплоемкости (5.25) и полученном выше уравнении процесса в параметрах $T-V$ (5.52).

Из (5.52) находим

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{a^2}{\nu R V^2}. \quad (5.54)$$

Для нахождения молярной теплоемкости в процессе подставляем (5.54) в (5.25) при $\nu = 1$ и получаем:

$$C = C_V + p \left(\frac{dT}{dV} \right)^{-1} = C_V + \frac{a^2}{V^2} \left(-\frac{V^2 R}{a^2} \right) = C_V - R.$$

Составляющие энергетического баланса. Для удобства вычислений определим сначала все параметры начального и конечного состояний, основываясь на том, что каждое из состояний равновесного процесса удовлетворяет как уравнению состояния, так и уравнению процесса.

Из системы уравнений, записанных для начального состояния 1:

$$\begin{aligned} \text{уравнение процесса } p_1 &= a^2 / V_1^2; \\ \text{уравнение состояния } p_1 V_1 &= \nu R T_1, \end{aligned}$$

получаем значения всех параметров начального состояния:

$$\{p_1 = a^2 / V_1^2, V_1, T_1 = a^2 / (\nu R V_1)\}.$$

Из системы уравнений для конечного состояния:

$$\begin{aligned} \text{уравнение процесса } p_2 &= a^2 / V_2^2; \\ \text{уравнение состояния } p_2 V_2 &= \nu R T_2 \end{aligned}$$

получаем неизвестные параметры конечного состояния:

$$\{p_2 = a^2 / V_2^2, V_2, T_2 = a^2 / (\nu R V_2)\}.$$

Изменение *внутренней энергии* (на основании (5.23)):

$$\Delta U_{12} = \int dU = \nu C_V (T_2 - T_1) = \frac{a^2 C_V}{R} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \frac{3a^2}{2V_1} = 1350 \text{ Дж} > 0;$$

работа газа (по определению):

$$\Delta A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a^2}{V^2} dV = a^2 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = -\frac{a^2}{V_1} = -900 \text{ Дж} < 0;$$

теплота (из первого начала термодинамики):

$$\Delta Q_{12} = \Delta U_{12} + \Delta A_{12} = \frac{a^2}{2V_1} = 450 \text{ Дж} > 0$$

или, используя полученное выше выражение для теплоемкости:

$$\Delta Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \nu C dT = \nu(C_V - R)(T_2 - T_1) = \frac{a^2(C_V - R)}{R} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \frac{a^2}{2V_1}.$$

Графически изменения внутренней энергии и совершенной газом работы в процессе сжатия в зависимости от объема V ($V_2 < V < V_1$) представлены на рис. 5.3.

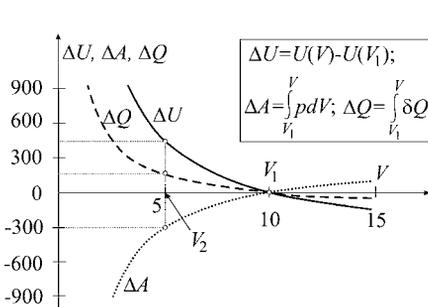


Рис. 5.3

Изменение внутренней энергии ΔU гелия, совершаемая им работа ΔA и подведенная теплота ΔQ в процессе $V = a p^{-1/2}$ сжатия газа от объема $V_1 = 10$ л до объема $V_2 = 5$ л

В процессе расширения, т. е. при $V_2 > V_1$, температура газа понижается и $T_2 \rightarrow 0$ при $V_2 \rightarrow \infty$, а следовательно, $U_2 \rightarrow 0$ и $\Delta U_{12} = U_2 - U_1 \rightarrow -U_1$. Аналогично работа ΔA_{12} также стремится к предельному значению — максимальному значению работы, которую газ должен совершить при расширении до бесконечно большого объема $V_2 \rightarrow \infty$.

Ответ: газ нагревается, $C = C_V - R = R/2$, $\Delta U_{12} = \frac{3a^2}{2V_1} = 1350 \text{ Дж}$, $\Delta A_{12} = -a^2/V_1 = -900 \text{ Дж}$, $\Delta Q_{12} = a^2/(2V_1) = 450 \text{ Дж}$.

Задача 5.12. Кислород в количестве $m = 24$ г участвует в процессе $p = p_0 + aV^2$, где $p_0 = 0,2$ атм и a — положительная постоянная. В начальном состоянии газ имеет объем $V_1 = 5$ л и температуру $T_1 = 290$ К, в конечном — $V_2 = 2V_1$. В рамках модели идеального газа определите теплоемкость $C(V)$ в этом процессе и все составляющие энергетического баланса (5.8): ΔU_{12} , ΔA_{12} , ΔQ_{12} .

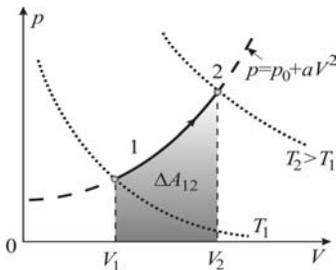


Рис. 5.4

Процесс $p = p_0 + aV^2$ расширения кислорода от объема V_1 до объема V_2 и изотермы T_1 и T_2 (пунктирные кривые) для начального 1 и конечного 2 состояний. Затененная площадь равна работе газа ΔA_{12}

Решение. 1. Определение знаков составляющих энергетического баланса. Так как $\Delta V > 0$, то $\Delta A_{12} > 0$ — газ совершает работу. Графическое изображение процесса (рис. 5.4) и сравнение его с изотермическими процессами $T_1 = \text{const}$ и $T_2 = \text{const}$ позволяют заключить, что газ нагревается, т. е. $\Delta U_{12} > 0$. Следовательно, $\Delta Q_{12} = \Delta U_{12} + \Delta A_{12} > 0$ — газ получает теплоту.

Параметры любой точки процесса удовлетворяют двум уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} \text{уравнению процесса: } p &= p_0 + aV^2 \\ \text{уравнению состояния: } pV &= \nu RT \end{aligned} \right\} \quad (5.55)$$

Поэтому значение константы a в уравнении процесса может быть найдено подстановкой в систему (5.55) параметров начального состояния:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_0 + aV_1^2; \\ p_1V_1 &= \nu RT_1. \end{aligned} \right\} \quad (5.56)$$

Решая систему (5.56), получаем:

$$a = \left(\nu R \frac{T_1}{V_1} - p_0 \right) \frac{1}{V_1^2} = \frac{\nu RT_1 - p_0 V_1}{V_1^3}. \quad (5.57)$$

По известному процессу можно (аналогично решению предыдущей задачи 2-м способом) определить *теплоемкость*. Решая систему (5.55), найдем сначала уравнение процесса в виде $T = T(V)$:

$$T(V) = \frac{1}{\nu R} (p_0 + aV^2)V,$$

а затем производную (дифференциальную характеристику этого процесса):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{1}{\nu R} (p_0 + 3aV^2). \quad (5.58)$$

Подставляя (5.58) в (5.25), для молярной теплоемкости (при $\nu = 1$) получаем:

$$C(V) = C_V + p \left(\frac{dT}{dV} \right)^{-1} = C_V + R \frac{p_0 + aV^2}{p_0 + 3aV^2} = C_V + R \left(1 - \frac{2aV^2}{p_0 + 3aV^2} \right). \quad (5.59)$$

Так как $C(V) \neq \text{const}$, в общем случае процесс не является политропическим, за исключением частных случаев, представленных в табл. 5.2.

При $a > 0$ теплоемкость всегда положительна, так как

$$0 < \frac{2aV^2}{p_0 + 3aV^2} < 1.$$

Параметры начального состояния:

$$\left\{ p_1 = \frac{1}{V_1} \nu RT_1, V_1, T_1 \right\}. \quad (5.60)$$

Параметры конечного состояния определяются также с помощью системы (5.55):

$$\left. \begin{aligned} p_2 &= p_0 + aV_2^2 \\ p_2V_2 &= \nu RT_2 \end{aligned} \right\}. \quad (5.61)$$

Решая систему (5.61), с учетом (5.57) получаем:

$$p_2 = p_0 + aV_2^2 = -3p_0 + \frac{4\nu RT_1}{V_1}; \quad (5.62)$$

$$T_2 = \frac{V_2}{\nu R} (p_0 + aV_2^2) = 8T_1 - \frac{6p_0V_1}{\nu R}.$$

Т а б л и ц а 5.2

Частные случаи $p = p_0 + aV^2$ процессов

	Условие	Уравнение процесса	Показатель политропы	Теплоемкость
1	$p_0 = 0$	$p = aV^2$	$n = -2$	$C = C_V + R/3$
2	$a = 0$	$p = p_0$	$n = 0$	$C = C_p$

Составляющие энергетического баланса:

$$\Delta U_{12} = \nu C_V \Delta T_{12} = \frac{5}{2} \nu R (T_2 - T_1) = -15 p_0 V_1 + \frac{35}{2} \nu R T_1;$$

$$\Delta A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} (p_0 + aV^2) dV = p_0 (V_2 - V_1) + \frac{a}{3} (V_2^3 - V_1^3) = \frac{7m}{3M} R T_1 - \frac{4}{3} p_0 V_1;$$

$$\Delta Q_{12} = \Delta U_{12} + \Delta A_{12} = \frac{119}{6} \frac{m}{M} R T_1 - \frac{49}{3} p_0 V_1.$$

Подставляя (5.60) и (5.62), а также данные из условия задачи: $M = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $\nu = m/M = 0,75$ моль, $1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $p_0 = 0,2 \text{ атм} \approx 0,2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и значение константы a :

$$a = \left(\nu R \frac{T_1}{V_1} - p_0 \right) \frac{1}{V_1^2} \approx 1,4 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^8,$$

окончательно получаем:

$$\Delta U_{12} = -15 p_0 V_1 + \frac{35}{2} \frac{m}{M} R T_1 \approx 30,1 \text{ кДж};$$

$$\Delta A_{12} = \frac{7m}{3M} R T_1 - \frac{4}{3} p_0 V_1 \approx 4,1 \text{ кДж};$$

$$\Delta Q_{12} = \frac{119}{6} \frac{m}{M} R T_1 - \frac{49}{3} p_0 V_1 \approx 34,2 \text{ кДж}.$$

Ответ:

$$C(V) = C_V + R \left(1 - \frac{2aV^2}{p_0 + 3aV^2} \right);$$

$$\Delta U_{12} = -15 p_0 V_1 + \frac{35}{2} \frac{m}{M} R T_1 \approx 30,1 \text{ кДж};$$

$$\Delta Q_{12} = \frac{119}{6} \frac{m}{M} R T_1 - \frac{49}{3} p_0 V_1 \approx 34,2 \text{ кДж};$$

$$\Delta A_{12} = \frac{7m}{3M} R T_1 - \frac{4}{3} p_0 V_1 \approx 4,1 \text{ кДж}.$$

Задача 5.13. Идеальный газ в количестве ν молей расширяется от объема V_1 до объема V_2 по политропическому процессу с заданным показателем политропы n . Температура газа в начальном состоянии T_1 . Теплоемкость $C_V = \text{const}$. Определите составляющие энергетического баланса (5.8) ΔU_{12} , ΔA_{12} , ΔQ_{12} в этом процессе.

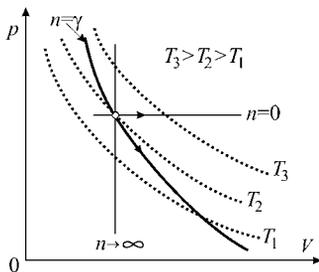


Рис. 5.5
Адиабатический ($n = \gamma$), изобарический ($n = 0$), изохорический ($n \rightarrow \infty$) и изотермический процессы, проведенные из одной точки на p - V -диаграмме. Для определения изменения температуры в указанных процессах приведены еще две изотермы: $T_3 > T_2$ и $T_1 < T_2$

Решение. Параметры начального состояния находятся из уравнения состояния:

$$\{p_1 = \nu RT_1/V_1, V_1, T_1\}.$$

Константу в уравнении процесса $TV^{n-1} = \text{const}$ в параметрах $V-T$ выражаем через параметры начального состояния. Тогда уравнение процесса принимает вид

$$TV^{n-1} = T_1 V_1^{n-1}.$$

Параметры конечного состояния удовлетворяют уравнению состояния и уравнению процесса:

$$\left. \begin{array}{l} \text{уравнение процесса } T_2 V_2^{n-1} = T_1 V_1^{n-1} \\ \text{уравнение состояния } p_2 V_2 = \nu RT_2 \end{array} \right\}.$$

Из записанной системы уравнений получаем параметры конечного состояния:

$$\left\{ p_2 = \frac{\nu RT_1}{V_2} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1}, V_2, T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right\}.$$

Изменение внутренней энергии:

$$\Delta U_{12} = \nu C_V (T_2 - T_1) = \nu C_V T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} - 1 \right]. \quad (5.63)$$

Изменения внутренней энергии для некоторых политропических процессов приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Изменения внутренней энергии для некоторых политропических процессов

Процесс	Показатель политропы	Изменение внутренней энергии
Изохорический	$n \rightarrow \pm\infty$	$\Delta U_V = \nu C_V (T_2 - T_1)$
Изобарический	$n = 0$	$\Delta U_p = \nu C_V T_1 [V_2/V_1 - 1]$
Изотермический	$n = 1$	$\Delta U_T = 0$
Адиабатический	$n = \gamma$	$\Delta U_S = \nu C_V T_1 [(V_1/V_2)^{\gamma-1} - 1]$

Подчеркнем еще раз, что *внутренняя энергия идеального газа* в состоянии равновесия *зависит только от температуры*, а в любом равновесном процессе изменяется так же, как меняется в этом процессе температура, и пропорционально температуре. Сравнивая характерные политропические процессы с изотермами на $p-V$ -диаграмме (рис. 5.5), заключаем, что при увеличении объема в изобарическом процессе внутренняя энергия растет (так как при этом происходит переход с нижней изотермы T_2 на верхнюю T_3 , имеющую более высокую температуру), а в адиабатическом — уменьшается (переход с верхней T_2 на нижнюю изотерму T_1). С увеличением давления внутренняя энергия растет как в адиабатическом, так и в изохорическом процессе, но в последнем быстрее.

Для вычисления работы, совершаемой газом при расширении, требуется знание уравнения процесса в параметрах $p-V$:

$$pV^n = p_1 V_1^n.$$

Для работы получаем:

$$\Delta A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} V^{-n} dV = \frac{\nu R T_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]. \quad (5.64)$$

Формулы расчета работы для некоторых политропических процессов представлены в табл. 5.4:

Таблица 5.4

Формулы расчета работы для некоторых политропических процессов

Процесс	Показатель политропы	Работа газа
Изохорический	$n \rightarrow \pm\infty$	$\Delta A_V = 0$
Изобарический	$n = 0$	$\Delta A_p = \nu R T_1 [V_2/V_1 - 1]$
Изотермический	$n = 1$	$\Delta A_T = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
Адиабатический	$n = \gamma$	$\Delta A_S = \frac{\nu R T_1}{\gamma - 1} [1 - (V_1/V_2)^{\gamma-1}]$

На p - V -диаграмме работа ΔA_{12} численно равна площади под кривой процесса (рис. 5.6). Поэтому легко графически сравнить ΔA_{12} для различных политропических процессов, если заданы, например, p_1 , V_1 и $V_2 > V_1$:

$$\Delta A_p > \Delta A_T > \Delta A_S; \Delta A_V = 0.$$

Для вычисления теплоты, получаемой газом в политропическом процессе, можно, во-первых, воспользоваться первым началом термодинамики, а во-вторых, использовать выражение для теплоемкости (5.13).

В первом случае (5.63) и (5.64):

$$\begin{aligned} \Delta Q_{12} &= \Delta U_{12} + \Delta A_{12} = \\ &= \nu T_1 [(V_1/V_2)^{n-1} - 1] (C_V - R/(n-1)), \end{aligned}$$

во втором:

$$\Delta Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \nu C dT = \nu C (T_2 - T_1) = \nu T_1 [(V_1/V_2)^{n-1} - 1] (C_V - R/(n-1)).$$

Ответ: $\Delta U_{12} = \nu C_V T_1 [(V_1/V_2)^{n-1} - 1]$, $\Delta A_{12} = \frac{\nu R T_1}{n-1} [1 - (V_1/V_2)^{n-1}]$,
 $\Delta Q_{12} = \nu T_1 [(V_1/V_2)^{n-1} - 1] (C_V - R/(n-1)).$

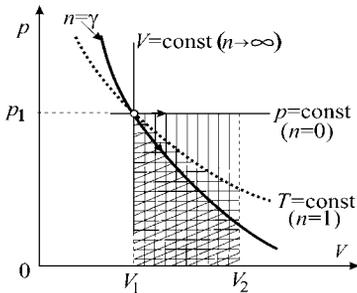


Рис. 5.6

Работа газа при расширении от объема V_1 до объема V_2 равна площади, заштрихованной вертикальной штриховкой — для изобарического процесса, горизонтальной штриховкой — для изотермического процесса и косой штриховкой — для адиабатического процесса

Задача 5.14. Идеальный газ с известной теплоемкостью $C_V = \text{const}$ находится в цилиндре под поршнем. Поршень вдвигается в цилиндр настолько медленно, что вследствие потери теплоты сквозь стенки изменение температуры газа при продвижении поршня в течение всего процесса вдвое меньше, чем было бы при быстром перемещении поршня на такие же расстояния (рис. 5.7а). Процесс при быстром перемещении можно считать адиабатическим. Найти уравнение исследуемого процесса и выяснить, является ли он политропическим. Определить молярную теплоемкость газа в этом процессе. Параметры начального состояния известны: V_0, T_0 .

Решение. Обозначим параметры быстрого процесса индексом 1, медленного — индексом 2, начальные состояния в обоих процессах — индексом 0 (рис. 5.7).

Проведем качественный анализ. Изобразим оба процесса на T - V - (а) и p - V -диagramмах (б) и сравним характеристики энергетического баланса для обоих процессов.

Для процесса 1 имеем:

$$\Delta Q_1 = \Delta U_1 + \Delta A_1 = 0;$$

$$\Delta U_1 = C_V \Delta T_1 > 0;$$

$$\Delta A_1 = -\Delta U_1 < 0 \text{ (вертикально заштрихованная площадь на рис. 5.7б);}$$

а для медленного процесса 2:

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 / 2 > 0;$$

$\Delta A_2 < 0$ (горизонтально заштрихованная площадь на рис. 5.7б); $|\Delta A_1| > > |\Delta A_2| > |\Delta A_1|/2$. Отсюда для теплоты в процессе 2 получаем:

$$\Delta Q_2 = \Delta A_2 + \Delta U_2 < \Delta A_1 + \Delta U_1 = 0.$$

Таким образом, в медленном процессе газ нагревается, отдавая теплоту. Это означает, что *теплоемкость в процессе 2 отрицательная*.

Уравнение медленного процесса 2 легко получить, используя известное уравнение быстрого процесса 1 и условие задачи по изменению температуры в обоих процессах:

$$\left. \begin{aligned} T_0 V_0^{\gamma-1} &= T_1 V^{\gamma-1} \\ T_1 - T_0 &= 2(T_2 - T_0) \end{aligned} \right\} \rightarrow T_2 = \frac{1}{2} T_0 [1 + (V_0/V)^{\gamma-1}]. \quad (5.65)$$

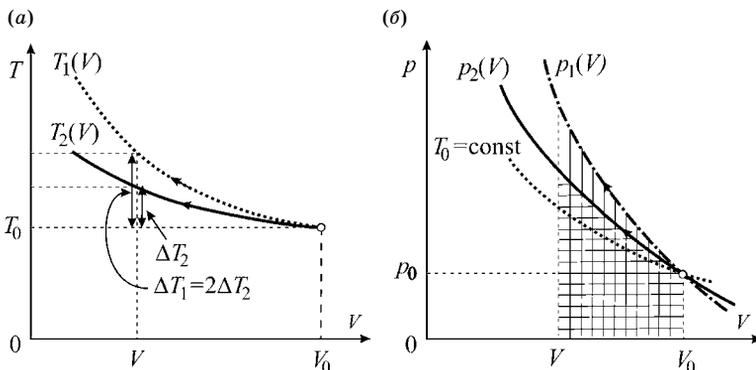


Рис. 5.7
Рассматриваемые в задаче процессы и изотерма T_0 на T - V - (а) и на p - V -диаграммах (б)

Анализ уравнения процесса 2 (5.65) показывает, что оно не приводится к уравнению политропы.

Теплоемкость второго процесса находится по схеме, использованной в задачах 5.11 и 5.12. Из (5.65) рассчитываем:

$$\frac{dT_2}{dV} = -\frac{1}{2}T_0(\gamma-1)\frac{V_0^{\gamma-1}}{V^\gamma}.$$

Для теплоемкости получаем:

$$C_2 = C_V + p\left(\frac{dT_2}{dV}\right)^{-1} = C_V + \frac{RT}{V} \cdot \frac{2V^\gamma}{T_0(\gamma-1)V_0^{\gamma-1}} = C_V \left[1 - \frac{2T}{T_0} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1} \right] = -C_V \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1}.$$

Таким образом, в исследуемом процессе теплоемкость отрицательна и уменьшается по модулю с уменьшением объема.

Можно получить зависимость C_2 от температуры. Используя уравнение процесса (5.65), находим зависимость $V = V(T_2)$ и

$$C_2 = -C_V \left(\frac{V(T_2)}{V_0}\right)^{\gamma-1} = -C_V \left(\frac{2T_2}{T_0} - 1\right)^{-1} < 0.$$

Ответ: уравнение процесса $T(V) = \frac{1}{2}T_0[1 + (V_0/V)^{\gamma-1}]$, теплоемкость $C(V) = -C_V(V/V_0)^{\gamma-1}$ или $C(T) = -C_V(2T/T_0 - 1)^{-1}$.

Задача 5.15. Для смеси идеальных газов: неона в количестве $\nu_{Ne} = \nu_1 = 0,2$ кмоль и водорода в количестве $\nu_{H_2} = \nu_2 = 0,5$ кмоль, определить удельную теплоемкость и отношение $\gamma = C_p/C_V$. Численный расчет провести для изохорического и изобарического процессов.

Решение. Теплоемкость C_0 смеси в любом произвольном процессе может быть выражена через молярные теплоемкости C_1, C_2 отдельных компонентов (расчет которых был дан в предыдущих задачах). В силу аддитивности теплоты, входящей в общее определение теплоемкости (5.13), имеем:

$$C_0 = \frac{\delta Q_1 + \delta Q_2}{dT} = \nu_1 C_1 + \nu_2 C_2,$$

поэтому удельная теплоемкость смеси для произвольного процесса:

$$\bar{C}_0 = \frac{\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2}{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2}.$$

С учетом (5.24) для изохорического процесса:

$$\bar{C}_{0V} = \frac{R}{2} \cdot \frac{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2}{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2},$$

и с учетом (5.27) для изобарического процесса:

$$\bar{C}_{0p} = \bar{C}_{0V} + \frac{R(\nu_1 + \nu_2)}{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2}.$$

Отношение γ равно

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\bar{C}_{0p}}{\bar{C}_{0V}} = 1 + 2 \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2}.$$

Заметим, что в общем случае γ зависит как от числа степеней свободы, так и от соотношения числа молей компонентов смеси.

Численный расчет. Для неона: $M_1 = 20$ кг/кмоль, $i = 3$; для водорода $M_2 = 2$ кг/кмоль, $i_2 = 5$ (при $85 \text{ К} < T < T_c = 6400 \text{ К}$).

Удельные теплоемкости и отношение γ для смеси газов равны соответственно

$$\bar{C}_{0V} = \frac{8,31}{2} \cdot \frac{0,2 \cdot 3 + 0,5 \cdot 5}{0,2 \cdot 20 + 0,5 \cdot 2} \approx 2,6 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К});$$

$$\bar{C}_{0p} = 2,58 + \frac{8,31 \cdot 0,7}{0,2 \cdot 20 + 0,5 \cdot 2} \approx 3,7 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К});$$

$$\gamma = 1 + 2 \frac{0,7}{3 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,5} = 1,45.$$

Ответ: $\bar{C}_0 = \frac{\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2}{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2}$; $\gamma = 1 + 2 \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2}$;

$$\bar{C}_{0V} \approx 2,6 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}; \bar{C}_{0p} \approx 3,7 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}; \gamma = 1,45.$$

Задача 5.16. Определить, во сколько раз изменится внутренняя энергия идеального газа водорода при уменьшении температуры от 300 до 60 К.

Решение. Кроме явной зависимости энергии от температуры $U = \nu C_V T$ следует учесть и зависимость $C_V(T)$.

Качественно зависимость $C_V(T)$ для водорода показана на рис. 5.8.

С учетом этой зависимости:

$$\frac{U(300)}{U(60)} = \frac{\nu C_{V2} T_2}{\nu C_{V1} T_1} = \frac{C_{V2} T_2}{C_{V1} T_1} = \frac{[5R/2] \cdot 300}{[3R/2] \cdot 60} = 8,3.$$

Обратим внимание, что при тех же условиях внутренняя энергия для кислорода и азота уменьшается всего лишь в пять раз, так как вращательные степени свободы для этих газов еще не «вымораживаются» при понижении температуры в заданном интервале температур.

Ответ: $\frac{U(300)}{U(60)} = 8,3.$

Задача 5.17. Два сосуда, находящихся в поле силы тяжести на разных высотах h_1 и h_2 , соединены тонкой трубкой и заполнены одним молем идеального одноатомного газа (рис. 4.8, задача 4.4). Объемы сосудов одинаковы ($V_1 = V_2 = V$), разность потенциальных энергий одной молекулы в сосудах $mg(h_2 - h_1) = \Delta$. Нарисуйте качественную, а затем получите аналитическую зависимость теплоемкости газа от температуры при постоянном объеме.

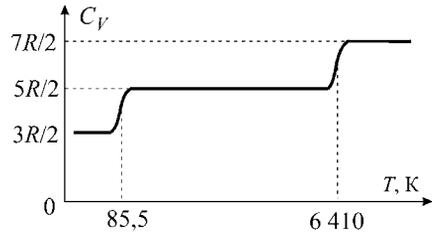


Рис. 5.8

Температурная зависимость молярной теплоемкости водорода в широком интервале температур

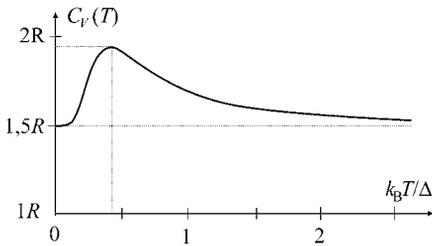


Рис. 5.9

Молярная теплоемкость газа, потенциальная энергия молекул которого может принимать два значения 0 и Δ , в зависимости от безразмерного энергетического параметра $k_B T / \Delta$

При низких температурах ($k_B T / \Delta \ll 1$) все подводимое тепло расходуется только на кинетическую энергию молекул, они практически все находятся в нижнем сосуде. Поэтому $C_V = 3R/2$. При повышении температуры увеличивается вероятность заполнения верхнего сосуда за счет наиболее энергичных молекул. Подъем в верхний сосуд происходит за счет потери кинетической энергии, и требуется дополнительный подвод тепловой энергии для поддержания температуры. Это означает, что в этой области температур теплоемкость возрастает. При температурах $k_B T \gg \Delta$ в обоих сосудах концентрация газа одинакова, и тепловая энергия, как и при низких температурах, расходуется только на увеличение кинетической энергии и $C_V \rightarrow 3R/2$.

Замечание. Наблюдаемые экспериментально пики теплоемкости свидетельствуют о наличии вблизи данной температуры энергетического скачка в системе (см. также ниже приложение 11.4).

$$\text{Ответ: } C_V = R \left[\frac{3}{2} + \left(\frac{\Delta / k_B T}{1 + e^{-\Delta / (k_B T)}} \right)^2 e^{-\Delta / (k_B T)} \right].$$

Задача 5.18. Показать, что теплоемкость электронного газа в металлах пропорциональна температуре.

Решение. По современным представлениям металл можно рассматривать как совокупность системы большего числа (N) положительно заряженных колеблющихся ионов, образующих квазипериодическую пространственную структуру (кристаллическую решетку), и системы коллективизированных zN -валентных электронов, где z — валентность атомов металла, образующих кристаллическую решетку. Валентные электроны не локализованы вблизи отдельных ионов, а свободно перемещаются по всему кристаллу. Отличие одного металла от другого связано с разной валентностью z атомов, особенностями их электронной структуры атомов, а также с симметрией кристаллической решетки.

В приближении идеального газа все электроны движутся независимо друг от друга по всему объему металла. Будем рассматривать в дальнейшем кристалл в форме куба со стороной L единичного объема $L^3 = V = 1$. Число коллективизированных электронов (равное при $V = 1$ концентрации) равно $n = zN$, где N — концентрация атомов; z — их валентность. Импульс электронов, дви-

Решение. Дифференцируя по температуре выражение (4.30) для полной энергии газа, получаем температурную зависимость изохорической теплоемкости:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle E \rangle}{dT} &= \frac{d}{dT} \left\{ N_A \left[\frac{3}{2} k_B T + \frac{\Delta V e^{-\Delta / (k_B T)}}{V + V e^{-\Delta / (k_B T)}} \right] \right\} = \\ &= R \left[\frac{3}{2} + \left(\frac{\Delta / k_B T}{1 + e^{-\Delta / (k_B T)}} \right)^2 e^{-\Delta / (k_B T)} \right]. \end{aligned}$$

На рис. 5.9 представлена зависимость теплоемкости от безразмерного параметра $k_B T / \Delta$.

жение которых ограничено объемом кристалла, квантуется так же, как и импульс молекулы газа (п. 2.3). В каждом квантовом состоянии, занимающем в p -пространстве объем, равный $(2\pi\hbar/L)^3$, могут находиться только два электрона с противоположно направленными спинами (принцип Паули). При абсолютном нуле температуры ($T = 0$ К) электроны занимают самые низкие энергетические состояния и заполняют в p -пространстве сферу (рис. 5.10), радиус которой p_F определяется из равенства числа электронов zN удвоенному (так как в каждой ячейке может находиться только два электрона с противоположно направленными спинами) числу элементарных квантовых ячеек (2.19) в объеме $\frac{4}{3}\pi p_F^3$ сферы, т. е.

$$2 \left(\frac{4}{3} \right) \pi p_F^3 = zN = n. \quad (5.66)$$

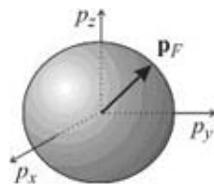


Рис. 5.10
Сфера Ферми в импульсном пространстве

Максимально возможные значения импульса p_F и соответствующей ему энергии E_F электронов при $T = 0$ К называются соответственно импульсом и энергией Ферми. Изоэнергетическая ($E = E_F = \text{const}$) поверхность в пространстве импульсов, внутри которой все состояния заполнены при $T = 0$ К, называется поверхностью Ферми. На основании (5.66) импульс и энергия Ферми определяются следующими соотношениями:

$$p_F = \hbar(3\pi^2 zN)^{1/3} = \hbar(3\pi^2 n)^{1/3}; \quad (5.67)$$

$$E_F(0) = \frac{p_F^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0}(3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (5.68)$$

Таким образом, энергия Ферми растет с увеличением концентрации коллективизированных электронов пропорционально $n^{2/3}$.

Заметим, что при приближении температуры к нулю $T \rightarrow 0$ К импульсы электронов в металле *не стремятся к нулю*, как следовало бы ожидать по модели идеального газа. Импульсы электронов «фиксированы», а максимальное значение импульса и энергии определяется концентрацией (5.67) и (5.68), т. е. в конечном итоге кристаллической структурой и валентностью.

Распределение Максвелла — Больцмана и теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы, которая позволяет легко рассчитывать теплоемкость идеального газа, не применимы к электронам в металле. В тепловых явлениях, как и в электропроводности, может принимать участие только небольшое (по сравнению с полным числом делокализованных валентных электронов) число электронов — фермиевские электроны, импульсы которых лежат в области теплового размытия границы Ферми — в тонком слое толщиной $4k_B T (\pm 2k_B T)$ вблизи уровня Ферми. Поскольку $p = \sqrt{2mE}$,

слой имеет толщину $\Delta p \approx \sqrt{\frac{m}{2E_F}} \Delta E$ (см. рис. 5.11). Состояния, находящиеся в этом слое и заполненные электронами, на рисунке затемнены.

Проведем качественную оценку электронного вклада в теплоемкость твердых тел следующим образом.

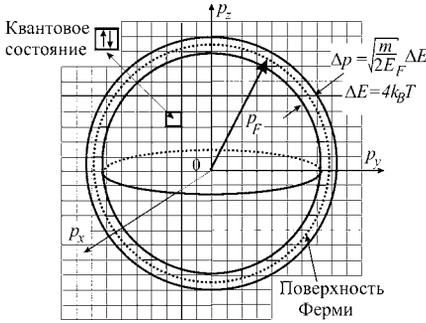


Рис. 5.11

К вычислению числа электронов, дающих вклад в теплоемкость электронного газа

Число фермиевских электронов ΔN равно половине числа электронов, которые могли бы заполнить все состояния в рассматриваемом слое $\Delta E = 4k_B T$ вблизи поверхности Ферми (рис. 5.11). Поскольку слой очень тонкий ($4k_B T \ll E_F$), можно составить следующую пропорцию: $\frac{2\Delta N}{zN} \approx \frac{4k_B T}{E_F}$ (zN — полное число валентных электронов).

Для тепловой энергии фермиевских электронов, каждый из которых имеет энергию $(3/2)k_B T$, получаем:

$$U(T) = \frac{3}{2} k_B T \cdot \Delta N = \frac{3}{2} k_B T \cdot zN \frac{2k_B T}{E_F} = 3zN \frac{(k_B T)^2}{E_F}, \quad (5.69)$$

а для молярной теплоемкости (полагая $zN = N_A$):

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 6R \frac{k_B T}{E_F} \sim T. \quad (5.70)$$

Более точные вычисления дают $C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{\pi^2}{2} R \frac{k_B T}{E_F}$, где $R = k_B N_A$ — универсальная газовая постоянная.

Ответ: $C_V = 6Rk_B T/E_F \sim T$.

Выводы. Для определения теплоемкости в любом процессе используются четыре уравнения:

- 1) теплоемкость;
- 2) первое начало термодинамики;
- 3) уравнение процесса;
- 4) уравнение состояния.

Зависимость *теплоемкости от температуры* — это важнейшая характеристика каждого вещества. На основании этой зависимости можно судить о строении молекул (числе их степеней свободы), их взаимодействии и энергии взаимодействия атомов в молекулах. Температура T^* , при которой значение теплоемкости резко возрастает, соответствует возбуждению новой степени свободы молекул (колебательной, вращательной), а энергия $k_B T^*$ — энергии данной степени свободы.

Зная температурную зависимость теплоемкости, можно рассчитать абсолютное значение энтропии (гл. 6).

Приложение 5.1. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Поскольку коэффициент теплового расширения твердых тел весьма мал, можно считать, что для веществ в твердом состоянии $C_p \approx C_V$. Чтобы вычислить теплоемкость C_V , следует определить температурную зависимость энергии твердого тела $U(T)$. Точнее, той части энергии, которая связана с тепловым возбуждением.

Модель Дюлонга и Пти. Кристаллическое твердое тело представляет собой кристаллическую решетку, в узлах которой находятся атомы (или молекулы). Атомы совершают колебания относительно положений равновесия, которыми являются узлы кристаллической решетки. Взаимодействие атомов друг с другом, объединяющее все атомы в единую кристаллическую структуру, характеризуется некоторой упругой энергией $U_{\text{упр}}$. На рис. 5.12 связи атомов изображены в виде пружин, а направления независимых в трех измерениях (x, y, z) колебаний выделенного в центре изображения атома показаны стрелками.

При высоких температурах $k_B T \gg U_{\text{упр}}$ можно пренебречь взаимодействием осцилляторов друг с другом и описывать атомы (или молекулы), находящиеся в узлах кристаллической решетки, как *идеальный газ* трехмерных гармонических осцилляторов, совершающих колебания около неподвижных положений равновесия. Для гармонических колебаний средняя потенциальная энергия равна средней кинетической, которая по теореме о равномерном распределении энергии по кинетическим степеням свободы равна $k_B T/2$. Поэтому средняя энергия колебаний вдоль одного направления — $k_B T$. Осциллятор, находящийся в узле решетки, имеет три колебательных степени свободы и, соответственно, энергию $3k_B T$.

Для металлов (в узлах решетки — атомы металлов) энергия моля вещества:

$$U(T) = N_A \cdot 3k_B T = 3RT,$$

а молярная теплоемкость:

$$C = \frac{dU(T)}{dT} = 3R. \quad (5.71)$$

Согласно (5.71) молярная теплоемкость всех металлов одинакова и равна $3R$ (закон Дюлонга и Пти).

При низких температурах взаимодействием атомов в узлах решетки пренебречь нельзя. В этом случае для вычисления теплоемкости используется модель Дебая.

Модель Дебая. В рамках этой модели *твердое тело рассматривается как сплошная среда*. Тепловые возбуждения в сплошной среде представляют собой стоячие волны, которые могут иметь только определенный набор длин λ_i . Например, для гитарной струны разрешенные длины волн определяются условием: на длине струны L должно укладываться целое число i полуволн, $L = i\lambda_i/2$.

В физике твердого тела ограничение длин волн тепловых колебаний более жесткое: на длине кристалла L должно укладываться целое число длин волн:

$$L = i\lambda_i. \quad (5.72)$$

Сокращение в два раза числа стоячих волн компенсируется (для сохранения числа степеней свободы) введением вместо одной стоячей волны двух

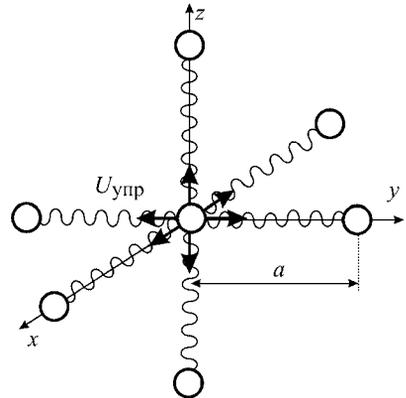


Рис. 5.12
Модель упругого взаимодействия атомов кристаллической структуры:
 a — межатомное расстояние; $U_{\text{упр}}$ — потенциальная энергия упругого взаимодействия соседних атомов

бегущих навстречу друг другу волн, при наложении которых данная стоячая волна и образуется. Каждая бегущая волна имеет свою длину волны λ_i , а следовательно, волновой вектор

$$k_i = 2\pi/\lambda_i \quad (5.73)$$

и энергию E_i .

Длина волны связана с частотой. Для упругих длинноволновых колебаний закон дисперсии линейный:

$$\omega = ck, \quad (5.74)$$

где c — скорость распространения волн в среде.

Зависимость (5.74) частоты от волнового вектора $\omega = \omega(k)$ называется **законом дисперсии**.

В соответствии с **уравнениями де Бройля** (п. 2.3) каждой бегущей волне ставится в соответствие частица, называемая фононом, обладающая энергией E и импульсом p :

$$E = \hbar\omega; \quad (5.75)$$

$$p \approx \hbar k. \quad (5.76)$$

Фонон является квантом теплового возбуждения тела.

Из (5.76), (5.73) и (5.72) следует, что импульс фононов принимает дискретные значения:

$$p_i = \hbar k_i = \hbar \frac{2\pi}{\lambda_i} = \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right) i. \quad (5.77)$$

Для кубического кристалла шаг изменения импульса Δp вдоль осей OX , OY , OZ одинаков и равен $\Delta p = 2\pi\hbar/L$ (сравните с аналогичными квантами импульсов для молекул идеального газа (п. 2.3) и электронов (задача 5.18)).

Это означает, что в импульсном пространстве объем одного состояния для фононов равен $(2\pi\hbar/L)^3$ и совпадает с объемом состояния для молекул идеального газа (2.19) и электронов в металлах.

В отличие от электронов, заполнение таких же квантовых состояний фононами происходит иначе. В каждом квантовом состоянии число фононов не ограничено. Причем оно растет с ростом температуры.

Рассмотрим какое-либо **одно квантовое состояние с частотой ω** . При температурах $k_B T \ll \hbar\omega$ среднее число возбужденных фононов $\langle n_\omega \rangle$ в этом состоянии экспоненциально мало $\langle n \rangle \approx \exp[-\hbar\omega/k_B T]$. Можно считать, что при этих температурах фононы на данной частоте ω не возбуждаются. При температурах $k_B T \gg \hbar\omega$ среднее число фононов в рассматриваемом квантовом состоянии с заданной частотой растет пропорционально температуре: $\langle n \rangle \approx k_B T/\hbar\omega$, а средняя энергия всех фононов в данном квантовом состоянии равна

$$\langle E_\omega \rangle = \hbar\omega \langle n_\omega \rangle \approx k_B T. \quad (5.78)$$

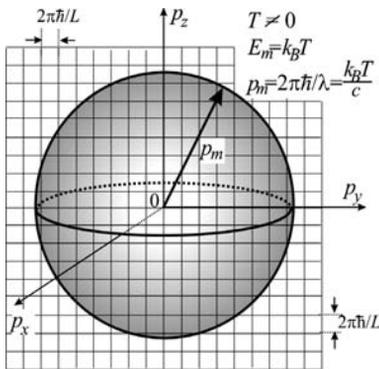


Рис. 5.13

Сферическая изоэнергетическая поверхность $E_m = k_B T$ в импульсном пространстве для фононов, появляющихся при температуре T в кристалле, имеющем форму куба со стороной L

При нулевой температуре тепловые возбуждения отсутствуют: число фононов равно нулю во всех квантовых состояниях. При температуре $T \neq 0$ К возбуждаются фононы в состояниях, энергия которых меньше или равна $E_m = k_B T$ (заполненные состояния затемнены на рис. 5.13):

$$E = \hbar\omega \leq k_B T,$$

т. е. волновой вектор которых

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \leq \frac{k_B T}{\hbar c}, \quad (5.79)$$

а импульс

$$p = \hbar k \leq \frac{k_B T}{c}.$$

Условие (5.79) означает, что при низких температурах сначала возбуждаются длинноволновые фононы, которые заполняют квантовые состояния (рис. 5.13) внутри сферы, радиус которой

$$R_p = \frac{k_B T}{c}. \quad (5.80)$$

При температуре T заполненные фононами (возбужденные) квантовые состояния находятся в объеме, ограниченном сферой (5.80). Число квантовых состояний равно

$$N_f = \frac{(4/3) \cdot \pi R_p^3}{(2\pi\hbar/L)^3} = \frac{(4/3) \cdot \pi k_B^3}{(2\pi\hbar c/L)^3} T^3. \quad (5.81)$$

Число заполняемых квантовых состояний (5.81) растет с ростом температуры пропорционально T^3 . Средняя энергия всех фононов в каждом заполненном состоянии $k_B T$ (5.78). Поэтому полная энергия всех фононов, возбужденных при температуре T :

$$U(T) \approx k_B T \cdot N_f = \frac{(4/3) \cdot \pi k_B^4}{(2\pi\hbar c/L)^3} T^4. \quad (5.82)$$

Эта энергия и является тепловой энергией твердого тела. Для теплоемкости получаем следующую температурную зависимость:

$$C_\tau(T) \approx \frac{dU(T)}{dT} = \frac{16/3 \cdot \pi k_B^4}{(2\pi\hbar c/L)^3} T^3. \quad (5.83)$$

Молярная теплоемкость

$$C(T) = \frac{M}{\rho L^3} C_\tau(T) = \frac{16/3 \cdot \pi M k_B^4}{\rho (2\pi\hbar c)^3} T^3. \quad (5.84)$$

Зависимость $C(T) \sim T^3$ (5.84) называется **законом Дебая**.

Длины волн фононов имеют ограничение не только сверху ($\lambda_{\max} = L$), но и снизу. При уменьшении длины волны следует учитывать дискретность строения твердого тела: минимальная длина волны фонона ограничена удвоенным межатомным расстоянием:

$$\lambda_{\min} = 2a.$$

Переход от одной функциональной зависимости (5.84) к другой (5.71) происходит при характерной температуре T_D , называемой **температурой Дебая** (см. рис. 5.14).

Характеристики веществ, связанные с взаимодействием атомов

Вещество	Модуль Юнга 10^{10} , Н/м ²	Температура Дебая, К	Температура плавления, К
Pb	1,6	105	600
Sn	4,5	170	505
Ag	8,05	215	1234
Cu	11,2	315	1356
B	28,2	1250	2303
W	39	400	3653
C (алмаз)		1860	3700 (при 11 ГПа)

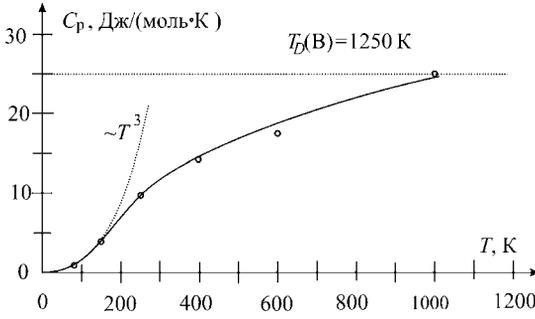


Рис. 5.14

Качественная зависимость теплоемкости твердых тел от температуры

В модели Дюлонга и Пти температура Дебая связана с энергией $U_{\text{упр}}$ упругого взаимодействия атомов, которая, в свою очередь, определяется модулем Юнга E_Y . Чем больше модуль Юнга, тем больше энергия связи, и можно ожидать большего значения температуры Дебая. Так как энергия связи атомов определяет и температуру плавления тел, температура Дебая связана с температурой плавления. В табл. 5.5 приведен ряд веществ в порядке возрастания модуля Юнга, температуры Дебая и температуры плавления.

В модели Дебая температура Дебая — это минимальная температура, при которой возбуждаются фононы с максимальной энергией $E_{\text{max}} = \hbar\omega_{\text{max}}$ (длинной волны $\lambda_{\text{min}} = 2a$, где a — межатомное расстояние):

$$k_B T_D \approx \hbar\omega_{\text{max}}.$$

Максимально возможная частота фононов связана с минимальной длиной волны законом дисперсии $\omega = ck$:

$$\omega_{\text{max}} = c \frac{2\pi}{\lambda_{\text{min}}} = \frac{\pi}{a} c.$$

Учитывая, что в твердых телах скорость упругих волн

$$c = \sqrt{E_Y / \rho},$$

где E_Y — модуль Юнга; ρ — плотность вещества; $\rho = \frac{m}{a^3} = \frac{M}{a^3 N_A}$; m — масса одного атома в узле кубической решетки; M — молярная масса вещества; N_A — число Авогадро, для оценки температуры Дебая получаем (в системе СИ):

$$\begin{aligned} T_D &\approx \frac{\hbar\omega_{\text{max}}}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \cdot \frac{\pi}{a} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho}} = \frac{\pi\hbar}{k_B} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho}} = \\ &= \frac{\pi\hbar N_A^{1/3}}{k_B} \cdot \sqrt{\frac{E_Y}{\rho^{1/3} M^{2/3}}} \approx 1,9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho^{1/3} M^{2/3}}}. \end{aligned} \quad (5.85)$$

Задача 5.19. Оценить температуру Дебая для свинца и вольфрама (табл. 5.6) и сравнить для них температурный ход теплоемкости.

Характеристики свинца и вольфрама

Вещество	Молярная масса, г/моль	Плотность, 10^3 кг/м ³	Модуль Юнга E_Y , 10^{10} Н/м ²	Вещество	Молярная масса, г/моль	Плотность, 10^3 кг/м ³	Модуль Юнга E_Y , 10^{10} Н/м ²
Свинец Pb	207,2	11,3	1,6	Вольфрам W	183,9	19,1	39

Экспериментальные данные о теплоемкости C_p [Дж/(моль·К)] при атмосферном давлении для свинца и вольфрама представлены в табл. 5.7.

Таблица 5.7

Экспериментальные данные о теплоемкости свинца и вольфрама при атмосферном давлении

T°, K	20	40	80	150	250	400	600	1000
$C_p(Pb)$	11,0	19,6	23,7	25,3	26,4	27,5	29,4	29,4
$C_p(W)$	0,3	3,3	12,8	20,5	23,7	25,1	25,8	27,2

Решение. По формуле (5.85) вычисляем температуру Дебая:

$$T_D(Pb) \approx 1,9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho^{1/3} M^{2/3}}} \approx 86 \text{ К};$$

$$T_D(W) \approx 1,9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho^{1/3} M^{2/3}}} \approx 404 \text{ К}.$$

Экспериментальные значения $T_D(Pb) \approx 105 \text{ К}$ и $T_D(W) \approx 310 \text{ К}$ достаточно хорошо согласуются с полученными оценочными значениями температур Дебая.

Значительное различие температур Дебая для свинца и для вольфрама связано прежде всего с разными значениями модуля Юнга. Различие модуля Юнга является также и причиной различия скоростей звука в этих веществах:

$$c(Pb) = \sqrt{E_Y / \rho} \approx 1190 \text{ м/с},$$

$$c(W) = \sqrt{E_Y / \rho} \approx 4520 \text{ м/с}.$$

На рис. 5.15 представлены температурные зависимости теплоемкостей для свинца и вольфрама.

Ответ:

$$T_D(Pb) \approx 1,9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho^{1/3} M^{2/3}}} \approx 86 \text{ К};$$

$$T_D(W) \approx 1,9 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho^{1/3} M^{2/3}}} \approx 404 \text{ К}.$$

Задача 5.20. Для солей KCl и NaCl температура Дебая равна соответственно: $T_D(KCl) \approx 227 \text{ К}$ и $T_D(NaCl) \approx 281 \text{ К}$. Рассчитать удельные теплоемкости солей при $T = 300 \text{ К}$.

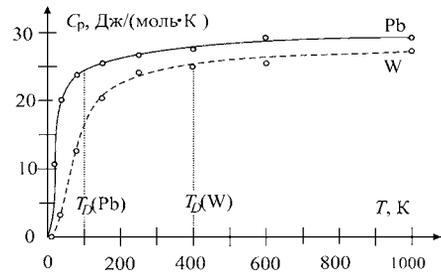


Рис. 5.15

Температурные зависимости теплоемкостей для свинца (сплошная кривая) и вольфрама (штриховая кривая). Температура Дебая отмечена пунктирными прямыми

Решение. Поскольку температура, при которой вычисляются теплоемкости, выше температуры Дебая для обоих веществ, для вычислений может быть использована модель Дюлонга и Пти. Энергия одного атома (как трехмерного осциллятора в узле решетки) равна $3k_B T$, а энергия двухатомной молекулы соли — $6k_B T$, и следовательно, энергия моля соли равна $6RT$. Таким образом, удельная теплоемкость двухатомной соли:

$$\bar{C} = 6R/M. \quad (5.86)$$

Используя значения молярных масс:

$$\begin{aligned} M(\text{KCl}) &= M(\text{K}) + M(\text{Cl}) = 74,5 \text{ г/моль}; \\ M(\text{NaCl}) &= M(\text{Na}) + M(\text{Cl}) = 58,4 \text{ г/моль}, \end{aligned}$$

для удельных теплоемкостей получаем:

$$\begin{aligned} \bar{C}(\text{KCl}) &= 670 \text{ Дж/(кг·К)}; \\ \bar{C}(\text{NaCl}) &= 850 \text{ Дж/(кг·К)}. \end{aligned}$$

Ответ: $\bar{C}(\text{KCl}) = 670 \text{ Дж/(кг·К)}$.

О ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Практически у всех жидкостей их теплоемкость незначительно (в пределах ~10%) больше, чем у тех же веществ в твердой фазе.

Исключением является вода. При плавлении льда молярная теплоемкость C_V значительно возрастает. Причина этого — в структуре воды. О структуре воды, ее теплоемкости и других свойствах см. приложение 9.3.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА

Задача D5.1. Оцените внутреннюю энергию воздуха в комнате, имеющей размеры $(5 \times 4 \times 2,5) \text{ м}^3$. Давление атмосферное. Воздух можно считать смесью идеальных газов с показателем адиабаты $\gamma = 1,4$.

Ответ: $U = \frac{pV}{\gamma - 1} = 12,5 \text{ МДж}$.

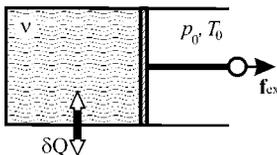


Рис. D5.1

Задача D5.2. В цилиндрическом сосуде под поршнем находится v молей идеального газа (рис. D5.1). Стенки сосуда теплопроводящие. Температура и давление окружающей среды постоянны и равны T_0 и p_0 . Какую работу должны совершить внешние силы, чтобы медленно (квазистатически) объем газа под поршнем увеличился в a раз?

Ответ: $\Delta A_{\text{ex}} = \int_{V_0}^{aV_0} (p_0 - p) dV = vRT_0(a - 1 - \ln a)$.

Задача D5.3. Цилиндрический сосуд расположен горизонтально и разделен поршнем на два равных объема. Длина цилиндра 2ℓ , площадь сечения Σ (рис. D5.2). Стенки сосуда теплопроводящие. Температура окружающего воздуха постоянна и равна T_0 . В обеих частях цилиндра находится по ν молей идеального газа. Поршень начинают медленно перемещать. Найдите аналитическую зависимость работы внешней силы $\Delta A_{\text{ex}}(x)$ как функции координаты поршня x , отсчитанной от дна цилиндра. Трением поршня о стенки цилиндра можно пренебречь.

Ответ: (рис. D5.3)

$$\Delta A_{\text{ex}}(x) = -\nu RT_0 \ln \left[\frac{x(2\ell - x)}{\ell^2} \right].$$

Задача D5.4. Теплоизолированный цилиндрический сосуд расположен горизонтально и разделен теплопроводящим поршнем на два равных объема. Длина цилиндра 2ℓ , площадь сечения Σ (рис. D5.4). В обеих частях цилиндра при температуре T_0 находится по ν молей идеального газа, показатель адиабаты которого γ . Поршень начинают медленно перемещать. Найдите аналитическую зависимость $T(x)$ температуры газа от координаты поршня x , отсчитанной от дна цилиндра. Трением поршня о стенки цилиндра можно пренебречь.

Ответ: из $dU = \delta A_{\text{ex}}$, где $dU = 2\nu C_V dT$,

$$\delta A_{\text{ex}} = (p_2 - p_1)(dx\Sigma) = \nu RT \left[\frac{1}{2\ell - x} - \frac{1}{x} \right] dx,$$

получаем $T = T_0 \frac{\ell^{\gamma-1}}{[x(2\ell - x)]^{(\gamma-1)/2}}$ (рис. D5.5).

Задача D5.5. В закрытом сосуде объемом $V = 20$ л находится аммиак NH_3 при атмосферном давлении. Какое количество теплоты следует отвести от газа, чтобы понизить его температуру с $T_1 = 300$ К до $T_2 = 240$ К (239,8 К — температура кипения аммиака при $p = 1$ атм). Как при этом изменяется внутренняя энергия аммиака? Показатель адиабаты $\gamma = 1,31$.

Ответ: $\Delta Q = \Delta U = -\frac{pV(T_2 - T_1)}{T_1(\gamma - 1)} \approx -1,3$ кДж.

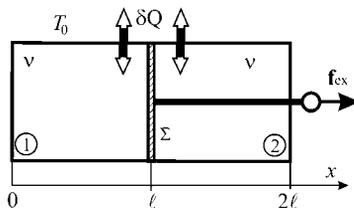


Рис. D5.2

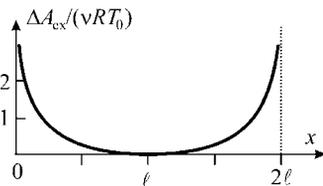


Рис. D5.3

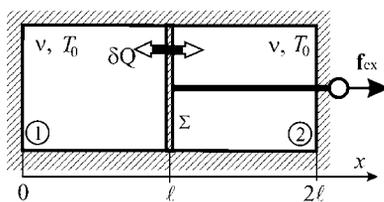


Рис. D5.4

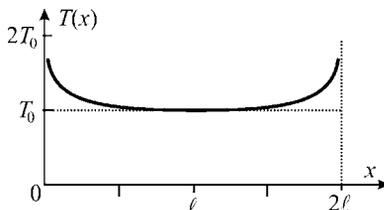


Рис. D5.5

Задача D5.6. Объем идеального газа при изобарическом процессе уменьшился в α раз. После изотермического расширения объем газа стал первоначальным. Определить теплообмен ΔQ газа. Число молей газа ν , показатель адиабаты γ , начальная температура T_1 .

Ответ: $\Delta Q = \frac{\nu R T_1}{\alpha(\gamma-1)} [(\gamma-1)\ln \alpha - \gamma(\alpha-1)]$.

Задача D5.7. Покажите, что работа ΔA идеального газа в политропическом процессе пропорциональна изменению его внутренней энергии ΔU . Найдите отношение $\Delta A/\Delta U$, считая известными показатели политропы n и адиабаты γ .

Ответ: $\Delta A/\Delta U = (\gamma-1)/(1-n)$.

УРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССА. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Задача D5.8. Изобразите графически характерные политропические процессы (табл. 5.1) в различных парах переменных.

Задача D5.9. Составьте таблицу формул для вычисления работы и теплоты идеального газа в характерных изопроцессах.

Ответ: см. табл. D5.1.

Таблица D5.1

Составляющие энергетического баланса в изопроцессах

Энергетические составляющие	Процесс идеального газа			
	Изотермический	Изобарический	Изохорический	Адиабатический
ΔA	$\nu R T \ln V_2/V_1$	$p \Delta V$	0	$-\nu C_V \Delta T$
ΔQ	$\nu R T \ln V_2/V_1$	$\nu C_p \Delta T$	$\nu C_V \Delta T$	0
ΔU	0		$\nu C_V \Delta T$	

Задача D5.10. Изобразите графически на p - V -диаграмме процессы идеального газа а) $p = p_0 + a/V^3$, б) $p = p_0 e^{-aV^2}$ и определите максимально возможные температуры в этих процессах. В уравнениях процессов p_0 и a — положительные постоянные, V — объем одного моля газа.

Ответ: а) $T = \frac{3}{R} \left(\frac{a p_0^2}{4} \right)^{1/3}$;

б) $T = \frac{p_0}{R \sqrt{2ae}}$.

Задача D5.11. В теплоизолированном цилиндрическом сосуде длиной 2ℓ и площадью основания Σ может свободно перемещаться легкий теплоизолированный поршень. Первоначально поршень находится посередине сосуда (D5.6), а в первой и во второй частях сосуда находится по ν молей идеального газа под давлением p_0 . Затем газ в первой части сосуда начали нагревать достаточно медленно, так, чтобы все происходящие процессы можно было считать квазистатическими. Определите зависимость от координаты поршня температуры газов в обеих частях сосуда и теплоемкости. Показатель адиабаты газов γ .

$$\text{Ответ: } T_1 = \frac{p_0 \ell^\gamma \Sigma}{\nu R} \cdot \frac{(\ell + x)}{(\ell - x)^\gamma}, \quad T_2 = \frac{p_0 \ell^\gamma \Sigma}{\nu R} \cdot \frac{1}{(\ell - x)^{\gamma-1}};$$

$$C_1 = \nu R \frac{2\gamma}{[\gamma^2 - 1 + (\gamma - 1)^2 x / \ell]}, \quad C_2 = 0.$$

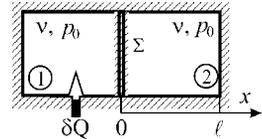


Рис. D5.6

Задача D5.12. При изобарическом расширении азота, имеющему массу $m = 280$ г, сообщили $Q = 11,24$ кДж теплоты. При этом температура азота увеличилась с $T_1 = 100$ К до $T_2 = 140$ К. Найти величину $\gamma = C_p/C_V$ азота, характерную для данного интервала температур.

$$\text{Ответ: } \gamma = \frac{Q}{Q - R(T_2 - T_1)m/M} \approx 1,42.$$

Задача D5.13. Большой сосуд имеет открытое горлышко в виде узкой вертикальной цилиндрической трубки, в которую вставлен поршень, способный перемещаться вдоль трубки без трения (D5.7). Радиус цилиндрической трубки r . Масса поршня m . Под поршнем в сосуде находится идеальный газ. Над поршнем давление атмосферное, p_0 . В равновесии объем, занимаемый газом, равен V_0 . Измеряя период T малых колебаний поршня, можно определить показатель адиабаты γ газа, находящегося в сосуде (**метод Рухардта**). Найдите связь $\gamma(T)$. Возникающий при движении поршня процесс в газе можно считать адиабатическим.

$$\text{Ответ: } \gamma = \frac{4V_0 m}{p_0 T^2 r^4}.$$

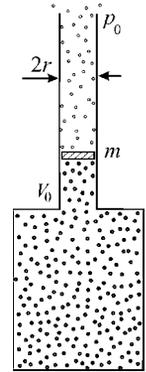


Рис. D5.7

Задача D5.14. Определите, при каких значениях α в процессе $p \sim T^\alpha$ теплоемкость идеального газа отрицательна $C_\alpha < 0$. Показатель адиабаты газа γ .

$$\text{Ответ: } C_\alpha = R \left[\frac{\gamma}{\gamma - 1} - \alpha \right]; \text{ при } \alpha > \frac{\gamma}{\gamma - 1} \text{ теплоемкость } C_\alpha < 0.$$

Задача D5.15. Известны зависимости от температуры молярных теплоемкостей для идеального газа в двух процессах: а) $C_a = C_V + \alpha RT$ и б) $C_b = R \frac{\beta}{T}$. Найти уравнения процессов в (T, V) переменных и работу, совершаемую газом при его нагревании от температуры T_1 до T_2 .

$$\text{Ответ: а) } V e^{-\alpha T} = \text{const}, \quad \Delta A_a = \alpha R(T_2^2 - T_1^2);$$

$$\text{б) } VT^{1/(\gamma-1)} e^{\beta/T} = \text{const}, \quad \Delta A_b = R \left[\beta \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 - T_1}{\gamma - 1} \right].$$

Задача D5.16. Вычислите показатель адиабаты γ для смеси идеальных газов:

- 1) ν_1 молей газа с числом степеней свободы i_1 ;
- 2) ν_2 молей газа с числом степеней свободы i_2 .

$$\text{Ответ: } \gamma = 1 + \frac{2(\nu_1 + \nu_2)}{\nu_1 i_1 + \nu_2 i_2}.$$

Задача D5.17. Найдите уравнение процесса, в котором молярная теплоемкость идеального газа изменяется по закону:

$$1) C = C_V + aT;$$

$$2) C = C_p - \frac{RT}{T+a};$$

$$3) C = C_V + R \frac{p}{3p+a}.$$

Ответ: для первого и второго процессов используем уравнение (5.42) $\frac{dT(C - C_V)}{T} = \frac{dV}{V}$ в переменных (T, V) , для третьего процесса — (5.46):
 1) $V \exp[-aT/R] = \text{const}$, 2) $V(1 + a/T) = \text{const}$ или $(T + a)/p = \text{const}$, 3) $p\sqrt{2p+a}/T = \text{const}$ или $\sqrt{2p+a}/V = \text{const}$.

СКОРОСТЬ ЗВУКА

Задача D5.18. Измерение скорости звука служит одним из методов экспериментального определения теплоемкости газов и числа степеней свободы молекул. При температуре 0°C скорость звука в этилене $c = 317$ м/с.

Химическая формула этилена $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (рис. D5.8). Этилен — бесцветный газ, температура кипения $T_{\text{кип}} = -103,7^\circ\text{C}$. Этилен образуется в тканях растений и животных. Он ускоряет созревание плодов, т. е. является фитогормоном. Этилен используется как исходное вещество для получения полиэтилена. Определите γ и C_V этилена.

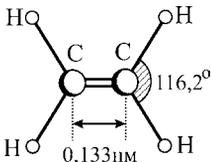


Рис. D5.8

Ответ: молярная масса $M = 2(12 + 2)$ г/моль,

$$\gamma = \frac{c^2 M}{RT} = \frac{317^2 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 273,15} = 1,24;$$

$$C_V = \frac{R}{1 - \gamma} = \frac{R}{0,24} \approx 4,17R \approx 34,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Задача D5.19. При нормальных условиях скорость звука в газе, имеющем плотность $\rho = 1,3$ мг/см³, равна $c = 330$ м/с. Найдите число степеней свободы этого газа.

$$\text{Ответ: } i = \frac{2}{c^2 \rho / p - 1} = \frac{2}{330^2 \cdot 1,3 / (101,3 \cdot 10^3) - 1} \approx 5.$$

Задача D5.20. В эксперименте была определена скорость звука для одноатомного c_1 и двухатомного (с «замороженной» колебательной степенью свободы) c_2 газов. Найдите средние скорости движения молекул в этих газах.

$$\text{Ответ: } \langle v_1 \rangle = c_1 \sqrt{\frac{8}{\gamma_1 \pi}} = c_1 \sqrt{\frac{4,8}{\pi}} \approx 1,24 c_1;$$

$$\langle v_2 \rangle = c_2 \sqrt{\frac{8}{\gamma_2 \pi}} = \frac{2c_2}{\sqrt{0,7\pi}} \approx 1,35 c_2.$$

6 ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

...И в смене звездных поколений
Лишь энтропия — жизнь и свет.

М. В. Волькенштейн

6.1. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамическая вероятность Γ (вероятность осуществления какого-либо макросостояния) является одной из важнейших характеристик состояния системы. Равновесное состояние — наиболее вероятное состояние, соответствующее максимуму термодинамической вероятности.

Величина S , связанная с термодинамической вероятностью Γ макросостояния системы функционально:

$$S = k_B \ln \Gamma, \quad (6.1)$$

называется **энтропией** системы в данном состоянии (k_B — постоянная Больцмана).

Из связи энтропии и термодинамической вероятности вытекают и *основные свойства энтропии*.

1. Энтропия — *функция состояния* (равновесного), т. е. ее значение для данного состояния не зависит от пути, по которому система пришла в это состояние. Каждому равновесному макросостоянию, характеризующемуся внутренними (p, V, T, N) и внешними (индукция магнитного и напряженность электрического поля) параметрами, соответствует своя термодинамическая вероятность Γ и, следовательно, энтропия (6.1).

2. Энтропия — *мера упорядоченности* системы. Энтропия тем больше, чем больше Γ , т. е. чем больше число доступных микросостояний — больше разупорядоченность системы.

3. В состоянии полного порядка $\Gamma = 1$ и энтропия $S = 0$. Таким образом, состояние с $\Gamma = 1$ может служить естественным *началом отсчета* энтропии.

4. Если система состоит из двух подсистем, то с каждым из микросостояний Γ_1 первой подсистемы может реализовываться Γ_2 состояний второй подсистемы. Таким образом, термодинамическая вероятность для полной системы $\Gamma = \Gamma_1 \cdot \Gamma_2$ и энтропия S полной системы (6.1)

$$S = S_1 + S_2. \quad (6.2)$$

Это означает, что энтропия — *экстенсивная* (аддитивная) величина.

5. Будучи предоставлена самой себе, *изолированная система* стремится к равновесному состоянию, соответствующему максимуму термодинамической вероятности. Это означает, что в такой системе все происходящие внутри нее самопроизвольные процессы могут приводить только к возрастанию энтропии: система движется к состоянию с максимальным значением энтропии при заданных внешних условиях (**II** начало термодинамики).

Энтропия *изолированной системы* не убывает со временем — это краткая формулировка **II** начала термодинамики. Таким образом, **II** начало термодинамики определяет *направление самопроизвольных необратимых процессов*, для которых

$$dS > 0, \quad (6.3)$$

а величина dS — степень необратимости процесса в изолированной системе.

Чем больше увеличение энтропии в данном процессе, тем более он необратим.

С помощью **I** начала термодинамики можно определить составляющие энергетического баланса при допустимых превращениях термодинамической системы. Чтобы определить, какие из этих превращений могут происходить самопроизвольно, следует обратиться ко **II** началу термодинамики и понятию энтропии.

Самопроизвольные процессы (определение см. в разделе 7.7) — это внутренние процессы, происходящие в системе на ее пути к термодинамически равновесному состоянию.

Если система пришла к равновесию, то энтропия достигла своего максимального значения, и любые изменения могут привести только к ее уменьшению. Иными словами, по формулировке Дж. В. Гиббса:

«Для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния, происходящих без изменения энергии ($U = \text{const}$), полная вариация энтропии была бы равна нулю или отрицательна»:

$$(\delta S)_U < 0. \quad (6.4)$$

Если система обменивается теплотой и/или работой с другими системами, то энтропия такой системы может как возрастать, так и убывать или оставаться неизменной. В этом случае для однозначного установления направления процесса в исследуемой системе в нее нужно включить окружающие ее системы (внешнюю среду), так чтобы совокупная система была изолированной.

Второе начало термодинамики можно сформулировать в виде утверждения, называемого **принципом Кельвина**: «Невозможно создание циклического устройства (*вечного двигателя второго рода*), способного всю получаемую от нагревателя тепловую энергию преобразовать в работу». При этом обязательно часть теплоты должна быть передана холодильнику. Передача теплоты холодильнику часто называется **компенсацией**.

Третьей эквивалентной формулировкой второго начала термодинамики служит **формулировка Клаузиуса**: «Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому».

6. II начало термодинамики указывает *направление процессов* (но не дает информации о скорости процессов) и в то же время имеет статистический характер, т. е. не является абсолютным законом (таким как, например, I начало). В изолированных макроскопических системах самопроизвольные процессы с уменьшением энтропии могут идти, но они маловероятны. К таким процессам можно отнести флуктуации плотности вещества, возникающие в результате хаотического движения молекул, которые становятся особенно значительными около критической точки (в CO_2 ~1,6% от среднего значения).

Будучи статистическим, II начало применим только к макроскопическим системам. При уменьшении числа частиц исчезает категоричность II начала в выборе одного из направлений процесса. А при малом числе молекул, как, например, в рассмотренном в п. 2.1. примере, оба направления процесса становятся равновероятными. Установление *статистического характера II начала* (Больцманом, Смолуховским и др.) позволило пояснить противоречие между обратимостью механического движения и необратимостью (и направленностью) реальных физико-химических процессов.

7. В *обратимых процессах*, квазистатических, т. е. проходящих через ряд равновесных состояний, энтропия (как и термодинамическая вероятность Γ) может возрастать, убывать или оставаться неизменной (обратимый адиабатический процесс).

8. При *необратимых процессах* к равновесным состояниям можно отнести только начальное 1 и конечное 2 состояния. Поэтому только для этих состояний можно указать определенные значения энтропии (S_1 и S_2). Конечное изменение энтропии в любом процессе (как обратимом, так и необратимом) определяется только параметрами начального и конечного состояний и не зависит от линии процесса:

$$\Delta S = S_2 - S_1. \quad (6.5)$$

9. В *циклических процессах* (как обратимых, так и необратимых)

$$\oint dS = 0. \quad (6.6)$$

10. Энтропия любой равновесной системы стремится к нулю при стремлении к нулю температуры: $S \xrightarrow{\text{при } T \rightarrow 0} 0$. Равенство нулю энтропии следует из **постулата Планка**: «Энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле температуры равна нулю», — так как при этом $\Gamma = 1$ (**III начало термодинамики**). Строго говоря, постулат справедлив только для *идеальных кристаллических тел*, не имеющих дефектов, примесей и т. п.

11. Единицей измерения энтропии является $[S] = \text{Дж/К}$. Часто используется **энтропийная единица**:

$$1 \text{ эе} = \text{кал/К} = 4,1868 \text{ Дж/К}. \quad (6.7)$$

12. В каждом макросостоянии энтропия определяет **количество информации**, недостающее для полного описания системы, т. е. для детального описания микросостояний системы. Количество информации в битах определяется как $I = \log_2 \Gamma$, а поэтому связано с энтропией формулой, выраженной в энтропийных единицах:

$$S(\text{эе}) = 2,3 \cdot 10 - 24I \text{ (бит)}. \quad (6.8)$$

Один бит информации содержится в сообщении о событии, которое имело только 2 возможных исхода. Например, сообщение о выпадении монеты решкой вверх содержит один бит информации.

13. I и II начала термодинамики имеют *границы применимости*. Нижняя граница связана с неприменимостью термодинамики к микросистемам. Сверху область применимости термодинамики ограничена системами галактических размеров, поскольку для таких систем внутренняя энергия не аддитивна, а понятия температуры и энтропии определены в классической термодинамике для аддитивных систем.

Задача 6.1. Тонкий слой анилина ($C_6H_5NH_2$ — бесцветная жидкость с молярной массой 93,2 г/моль) находится на дне высокого химического стакана. Сверху до краев стакан заполнен водой (рис. 6.1). Стакан стоит на горячей песчаной бане. Капли анилина поднимаются к свободной поверхности воды, потом опускаются на дно и вновь поднимаются. Можно ли описать данный процесс как полное преобразование тепловой энергии, получаемой каплями анилина от песчаной бани, в работу против силы тяжести во время подъема?

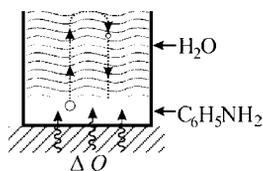


Рис. 6.1
Тонкий слой анилина $C_6H_5NH_2$ находится на дне высокого химического стакана, сверху до краев заполненного водой. Стакан стоит на горячей песчаной бане

Решение. При нагревании, из-за теплового расширения, капли анилина становятся легче воды и всплывают на поверхность. Соприкасаясь с воздухом, капли охлаждаются, вновь становятся тяжелее воды и опускаются на дно. В этом циклическом процессе песчаная баня служит нагревателем. Получаемая от нагревателя теплота частично превращается в работу против сил тяжести (во время подъема капель). Часть тепловой энергии (в качестве компенсации) передается атмосферному воздуху, который играет роль холодильника.

Ответ: нельзя.

Задача 6.2. Один конец стеклянной трубки впаян в стеклянный шарик, а на другом конце трубки находится покрытая ватой «головка птички» (рис. 6.2). Воздух откачан, и шарик частично заполнен легко испаряющейся жидкостью. Под давлением паров в шарике жидкость заходит в трубку. В по-

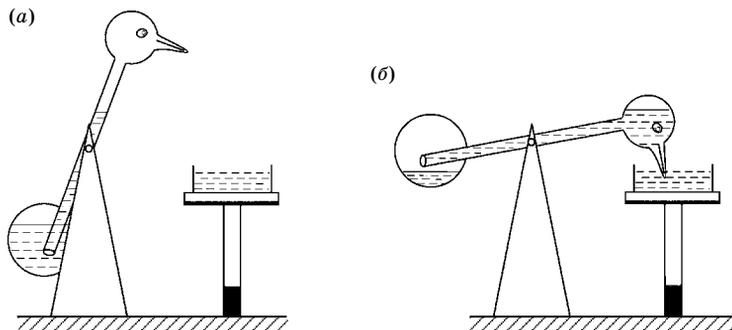


Рис. 6.2
Колебательный процесс «птички»

ложении равновесия ось трубки отклонена от вертикали на несколько градусов. Когда головку птички смачивают водой, птичка наклоняется, касается клювом воды в блюдце, после чего вновь поднимает головку, и колебательный процесс продолжается. Объясните этот циклический процесс, основываясь на II начале термодинамики. За счет какой энергии осуществляется движение птички? Не является ли эта игрушка вечным двигателем второго рода? В чем заключается механизм *компенсации* в процессе превращения теплоты в работу?

Решение. На первом этапе эксперимента жидкость под действием давления паров заходит в трубку (рис. 6.2а). После смачивания головки птички водой и испарения воды температура головки уменьшается. В результате давление паров жидкости в головке также уменьшается и жидкость втягивается через трубочку в головку. Центр тяжести птички поднимается и птичка наклоняется, опуская клюв в блюдце с водой. Нижний конец трубочки выходит из жидкости (рис. 6.2б), давления паров в головке и шарике выравниваются, жидкость стекает в шарик, птичка снова поднимает головку, прекращая «пить из блюдечка». Затем весь процесс повторяется сначала.

Движение птички можно рассматривать как модель *работы теплового двигателя*. Источником теплоты является вода, впитываемая головкой из блюдца; холодильником (приемником теплоты) служит окружающий воздух. Передача теплоты воздуху, происходящая при ее испарении с головки птички, служит компенсацией в процессе превращения энергии воды в работу. Если птичку накрыть стеклянным колпаком, то, как только пар под колпаком станет насыщенным, процесс испарения (и компенсация) прекратится и птичка перестанет «пить воду».

Данный опыт наглядно демонстрирует возможность использования запасов внутренней энергии морей и океанов, но при наличии компенсации, т. е. при одновременном изменении состояния других тел.

6.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

В термодинамике параметр равновесного состояния S определяется через свой дифференциал *для обратимых процессов*:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.9)$$

Отношение $\delta Q/T$ называется элементарной *приведенной теплотой*.

Из (6.9) следует, что получаемая системой теплота δQ (в форме неупорядоченного хаотического движения) приводит к увеличению степени беспорядка, а следовательно, к росту энтропии.

Из определения энтропии (6.9) следует также, что *изоэнтропический процесс* ($S = \text{const}$) — это обратимый адиабатический процесс ($\delta Q = 0$).

Поскольку энтропия является функцией состояния, при *обратимом циклическом* процессе

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint dS = 0 \text{ — равенство Клаузиуса.} \quad (6.10)$$

Для циклического процесса, содержащего хотя бы один необратимый участок:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{— неравенство Клаузиуса.} \quad (6.11)$$

Таким образом, получаем для обратимого процесса 1–2:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS, \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = \Delta S_{12} \quad (6.12)$$

и, как следствие (6.11), для необратимого (в том числе и самопроизвольного) процесса:

$$\frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T} < dS, \quad \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T} < \Delta S_{12} = S_2 - S_1; \quad (6.13)$$

для произвольного процесса (обобщение (6.12), (6.13)):

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS, \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S_{12}. \quad (6.14)$$

Индекс «нр» относится к неравновесным процессам.



Заметим, что в формуле (6.13) T — это температура нагревателя, передающего теплоту $\delta Q_{\text{нр}}$.

Таблица 6.1

Записи I и II начал термодинамики для равновесных и неравновесных процессов

Процесс	I начало термодинамики		
	Дифференциальная форма	Интегральная форма	Для циклических процессов
Равновесный	$\delta Q = dU + \delta A$	$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$	$\oint \delta Q = \oint \delta A$
Неравновесный	$\delta Q_{\text{нр}} = dU + \delta A_{\text{нр}}$	$\Delta Q_{\text{нр}} = \Delta U + \Delta A_{\text{нр}}$	$\oint \delta Q_{\text{нр}} = \oint \delta A_{\text{нр}}$
II начало термодинамики			
Равновесный	$dS = \frac{\delta Q}{T}$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$	$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$
Неравновесный	$dS > \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}$	$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}$	$\oint \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T} < 0$
Адиабатический равновесный	$\delta Q = 0$ $dS = 0$	$\Delta S = 0$	
Адиабатический неравновесный	$\delta Q = 0$ $dS > 0$	$\Delta S > 0$	
Объединенный закон I и II начал термодинамики			
Равновесный	$TdS = dU + \delta A$	$\int_1^2 TdS = \Delta U + \int_1^2 \delta A$	$\oint TdS = \oint \delta A$
Неравновесный	$TdS > dU + \delta A_{\text{нр}}$	$\int_1^2 TdS > \Delta U + \int_1^2 \delta A_{\text{нр}}$	$\oint TdS > \oint \delta A_{\text{нр}}$

Итак, энтропия любой системы может расти, если к системе подводится теплота (6.12) и/или если в системе (в том числе и изолированной) протекают неравновесные процессы ((6.3) и (6.13)): $dS \geq \delta Q/T$.

Согласно определению энтропии (6.9) и соотношению (6.14) первое начало термодинамики принимает вид:

- для обратимых процессов (соотношение Гиббса):

$$\boxed{TdS = dU + \delta A}; \quad (6.15)$$

- для необратимых процессов (для которых температура и давления относятся к внешней среде):

$$TdS > dU + \delta A_{\text{нр}}; \quad (6.16)$$

- для произвольных процессов (объединенный закон I и II начал термодинамики):

$$\boxed{TdS \geq dU + \delta A}. \quad (6.17)$$

Соотношение (6.17) является основным при построении термодинамики.

В табл. 6.1 представлены дифференциальные и интегральные формы записи I и II начал термодинамики для равновесных и неравновесных процессов.

Вопросы для самопроверки. Система переходит из состояния 1 в близкое состояние 2 (рис. 6.3). Первый раз переход происходит неравновесным образом. При этом система получает теплоту $\delta Q_{\text{нр}}$. Второй раз переход осуществляется равновесным путем, и система получает количество теплоты δQ .

1. В каком случае система получает больше теплоты и в каком случае совершенная ею работа больше?

2. При каких условиях адиабатический процесс является изэнтропическим, а изэнтропический — адиабатическим?

Ответ: из неравенства Клаузиуса (6.13) следует, что $\delta Q_{\text{нр}} < TdS$, т. е. $\delta Q_{\text{нр}} < \delta Q$. Из (6.15) и (6.16) получаем: $dU + \delta A > dU + \delta A_{\text{нр}}$ или $\delta A_{\text{нр}} < \delta A$.

Таким образом, при равновесном процессе система получает от нагревателя больше теплоты и совершает большую работу, чем при неравновесном переходе между теми же состояниями:

$$\delta A > \delta A_{\text{нр}}; \quad (6.18)$$

$$\delta Q > \delta Q_{\text{нр}}. \quad (6.19)$$

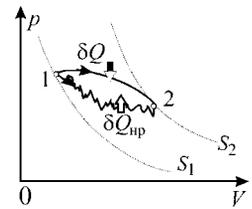


Рис. 6.3

Переход термодинамической системы из состояния 1 с энтропией S_1 в состояние 2 с энтропией S_2 обратимым (сплошная линия) и необратимым (ломаная линия) путями

Задача 6.3. Основываясь на статистическом определении температуры, покажите, что статистическое и термодинамическое определения энтропии тождественны.

Решение. Абсолютная температура T (2.41) определяется как частная производная по энергии E от логарифма термодинамической вероятности $\Gamma(N, V, E)$ при постоянстве других параметров, т. е. при $N = \text{const}$ и $V = \text{const}$: $1/(k_B T) = (\partial \ln \Gamma / \partial E)_{V, N}$. Используя статистическое определение энтропии $S = k_B \ln \Gamma$, получаем:

$$\frac{1}{k_B T} = \left. \frac{\partial(S/k_B)}{\partial E} \right|_{V,N}$$

и

$$TdS = (\delta E)_{V,N}. \quad (6.20)$$

В (6.20) $(\partial E)_{V,N}$ — не что иное, как теплота δQ (на основании ее определения (5.11)). Таким образом, из (6.20) получаем термодинамическое определение энтропии $TdS = \delta Q$.

Решения следующих двух задач позволяют убедиться, что из I и II начал термодинамики вытекают условия термодинамического равновесия.

Задача 6.4. Покажите, что из II начала термодинамики следует равенство температур для двух тел, находящихся в тепловом контакте друг с другом. Оба тела вместе составляют изолированную систему, а между телами нет обмена работой и частицами.

Решение. Пусть, например, от второго тела, имеющего температуру T_2 , к первому телу, имеющему температуру T_1 , передается элементарная теплота δQ . Тогда на основании (6.9)

$$dS_1 = \frac{\delta Q}{T_1}; \quad dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_2}. \quad (6.21)$$

Учитывая, что $S = S_1 + S_2$, для вариации энтропии S полной системы имеем:

$$dS = dS_1 + dS_2. \quad (6.22)$$

Подставляя (6.21) в (6.22), получаем:

$$dS = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (6.23)$$

Из II начала термодинамики следует, что вариация энтропии (6.23) при всех внутренних процессах изолированной системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, равна нулю. Таким образом, $T_1 = T_2$, ч. т. д.

Задача 6.5. Покажите, что из II начала термодинамики следует равенство давлений в двух системах, составляющих вместе изолированную систему, если тепловое равновесие уже установилось ($T_1 = T_2 = T$) и обмена частицами между системами не происходит. Объем изолированной системы $V_1 + V_2 = V = \text{const}$.

Решение. Пусть, например, объем первой системы увеличивается на $dV_1 = dV$ и система совершает работу $\delta A_1 = p_1 dV$. При этом объем второй системы уменьшается (так как $V_1 + V_2 = \text{const}$) на $dV_2 = -dV$ и она совершает работу $\delta A_2 = -p_2 dV$.

Поскольку внутренняя энергия изолированной системы не изменяется, $dU_2 = -dU_1$, и на основании I начала термодинамики для изменения энтропии в обеих системах имеем:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} (dU_1 + \delta A_1) = \frac{1}{T} (dU_1 + p_1 dV); \quad (6.24)$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2}(dU_2 + \delta A_2) = \frac{1}{T}(-dU_1 - p_2 dV). \quad (6.25)$$

Для изменения энтропии полной системы $S = S_1 + S_2$ с учетом (6.24), (6.25) получаем:

$$dS = \frac{1}{T}(p_1 - p_2)dV. \quad (6.26)$$

Из II начала термодинамики следует, что вариация энтропии (6.26) при всех внутренних процессах изолированной системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, равна нулю. Таким образом, $p_1 = p_2$, ч. т. д.

6.3. ЭНТРОПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

С изменением энтропии dS связана дифференциальная характеристика процессов — теплоемкость $C = TdS/dT$. В частности, изохорическая теплоемкость:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (6.27)$$

а изобарическая теплоемкость:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (6.28)$$

Получив из экспериментов температурную зависимость теплоемкости $C(T)$, можно рассчитать абсолютное значение энтропии при любой температуре $S(T)$. Так как $dS = \frac{\delta Q}{T}$, то

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT, \quad (6.29)$$

где учтено, что $S(0) = 0$ (III начало термодинамики).

Если в интервале температур $(0 - T)$ происходят фазовые превращения (фп) (например, изменение агрегатного состояния), то следует учесть изменение энтропии на величину $\Delta S_{\text{фп}} = L_{\text{фп}}/T_{\text{фп}}$ (гл. 11), где $L_{\text{фп}}$ — теплота фазового перехода, происходящего при температуре $T_{\text{фп}}$. Таким образом, *энтропия $S(T)$ газа* при температуре T будет иметь вид:

$$S(T) = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p,\text{тв}}}{T} dT + \frac{L_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{исп}}} \frac{C_{p,\text{ж}}}{T} dT + \frac{L_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}}} + \int_{T_{\text{исп}}}^T \frac{C_{p,\text{г}}}{T} dT. \quad (6.30)$$

Задача 6.6. В теплоизолированном сосуде при атмосферном давлении смешиваются $m_1 = 200$ г холодной воды, имеющей температуру $T_1 = 10^\circ\text{C}$, и $m_2 = 100$ г горячей воды, имеющей температуру $T_2 = 90^\circ\text{C}$. Определите изменение энтропии. Считать, что теплоемкость воды $C_p = 75,5$ Дж/(моль·К) не зависит от температуры.

Решение. Так как сосуд теплоизолированный, уравнение теплового баланса имеет вид:

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0, \quad (6.31)$$

где $\Delta Q_1 = \nu_1 C_p (T_0 - T_1)$ — теплота, получаемая холодной водой; $\Delta Q_2 = \nu_2 C_p (T_0 - T_2)$ — теплота, получаемая горячей водой при смешении; T_0 — установившаяся температура.

Температуру T_0 находим из уравнения (6.31) $\nu_1 C_p (T_0 - T_1) + \nu_2 C_p (T_0 - T_2) = 0$:

$$T_0 = \frac{\nu_1 T_1 + \nu_2 T_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = \frac{0,2 \cdot 283 + 0,1 \cdot 363}{0,2 + 0,1} \approx 310 \text{ К.}$$

Изменение энтропии ΔS равно сумме изменений энтропии $\Delta S_1 = \nu_1 \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_p}{T} dT$ холодной и $\Delta S_2 = \nu_2 \int_{T_2}^{T_0} \frac{C_p}{T} dT$ горячей воды:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \nu_1 C_p \ln \frac{T_0}{T_1} + \nu_2 C_p \ln \frac{T_0}{T_2} = \frac{C_p}{M} \left(m_1 \ln \frac{T_0}{T_1} + m_2 \ln \frac{T_0}{T_2} \right) = \\ &= \frac{C_p}{M} \left[m_1 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2) T_1} + m_2 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2) T_2} \right] \approx 8,9 \text{ Дж/К} > 0. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta S = \frac{C_p}{M} \left[m_1 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2) T_1} + m_2 \ln \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{(m_1 + m_2) T_2} \right] \approx 8,9 \text{ Дж/К.}$

Задача 6.7. Измеренные при атмосферном давлении значения изобарической теплоемкости аморфного бора представлены в таблице 6.2. По твердости бор занимает второе место после алмаза, служит компонентом коррозионно-стойких и жаропрочных сплавов, в природе в свободном виде не встречается.

Таблица 6.2

C_p для бора при давлении 760 мм рт. ст.

Температура, К	80	150	250	400	600	1000
C_p , Дж/(моль·К), аморфный бор	0,75	3,60	9,49	13,8	17,5	25,0
$\gamma = C_p/T \cdot 10^2$	0,938	2,4	3,8	3,45	2,9	2,5

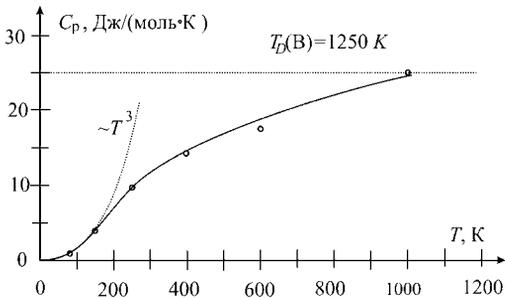


Рис. 6.4

Температурная зависимость изобарической теплоемкости C_p для аморфного бора

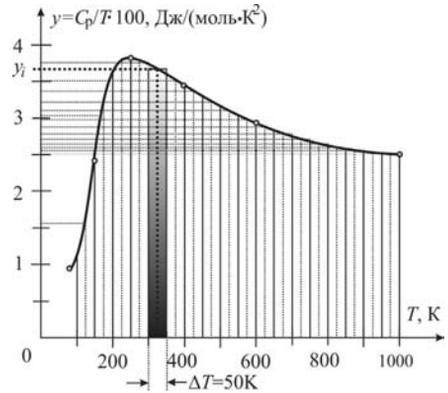


Рис. 6.5

Зависимость функции C_p/T для аморфного бора от температуры T . Разделенные области температур от 100 К до 1000 К на небольшие интервалы ΔT для проведения графического интегрирования функции

По данным, представленным в таблице 6.2, постройте температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ и $y(T) = C_p(T)/T$. С помощью численного интегрирования $y(T)$ найдите температурную зависимость энтропии в рассматриваемом температурном интервале и определите изменение энтропии бора при нагревании от 100 К до 1000 К.

Решение. График зависимости $C_p(T)$, построенный по данным таблицы, приведен на рис. 6.4.

Значения $y = C_p/T$ записаны в нижней строчке таблицы 6.2 и изображены на рис. 6.5. Область температур от 100 К до 1000 К разбиваем на интервалы, например $\Delta T_i = 50$ К. Определяем y_i , соответствующие серединам интервалов. Например, для затемненного на рис. 6.5 интервала средней температуре $T_5 = 325$ К соответствует значение $y_5 = C_p(T_5)/T_5 = 3,66 \cdot 10^{-2}$ Дж/(моль·К²).

Пусть при $T_0 = 100$ К значение энтропии равно S_0 . Тогда значение энтропии при $T_1 = 150$ К будет отличаться от S_0 на величину, равную площади под кривой в интервале температур $\Delta T_1 = (150 - 100)$ К:

$$\Delta S(150) = S(150) - S_0 = \int_{100}^{150} y(T) dT \approx$$

$$\approx y_1(T_1 = 125) \Delta T_1 = 1,8 \cdot 10^{-2} \cdot 50 = 0,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Прибавляя последовательно площади прилегающих «прямоугольников», получаем зависимость $\Delta S(T)$ (рис. 6.6). Как видно из графика, при нагревании от 100 К до 1000 К энтропия возрастает на 26,6 Дж/(моль·К).

Замечание. Можно оценить изменение энтропии по порядку величины, положив значение теплоемкости равным среднему значению в рассматриваемом температурном интервале:

$$C_p \approx \frac{1}{2}(25 + 1) = 13 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = \text{const.}$$

Тогда

$$\Delta S_{1-2} \approx \langle C_p \rangle \ln \frac{T_2}{T_1} =$$

$$= 13 \ln 10 = 29,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

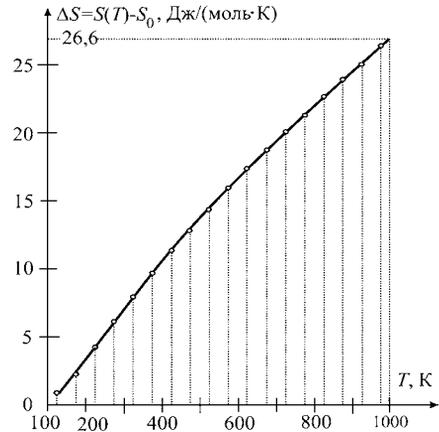


Рис. 6.6

Изменение энтропии аморфного бора, рассчитанное графическим интегрированием функции C_p/T (рис. 6.5) в интервале температур от 100 К до 1000 К

Задача 6.8. Экспериментально полученные для серебра значения теплоемкости C_p при атмосферном давлении и разных температурах приведены в табл. 6.3 и на рис. 6.7а. Определите температурную зависимость энтропии $S(T)$ серебра.

Таблица 6.3

C_p для серебра при давлении 760 мм рт. ст.

Температура, К	20	40	80	150	250	400	600	1000	1500
C_p для Ag, Дж/(моль·К)	1,72	8,39	17,89	22,97	25,06	25,9	27,1	29,8	31,4

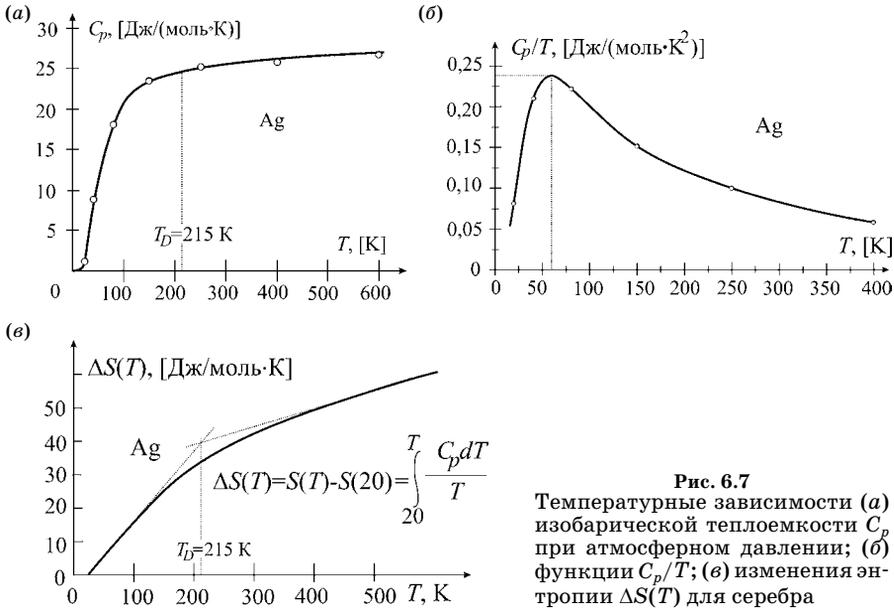


Рис. 6.7
 Температурные зависимости (а) изобарической теплоемкости C_p при атмосферном давлении; (б) функции C_p/T ; (в) изменения энтропии $\Delta S(T)$ для серебра

Решение. По данным, представленным в таблице 6.3, находим отношение $C_p(T)/T$ как функцию температуры (рис. 6.7б). Интегрируя полученную зависимость от наименьшей температуры $T_0 = 20$ К до произвольной температуры T , получаем зависимость

$$\Delta S(T) = S(T) - S(20) = \int_{20}^T \frac{C(T)dT}{T},$$

представленную на рис. 6.7в. Как и в предыдущей задаче, интегрирование можно провести вручную, путем разделения площади под кривой (рис. 6.7б) на прямоугольники шириной $\Delta T = 25$ К (или меньше, для получения большей точности). Анализируя зависимость энтропии от температуры (рис. 6.7в), видим, что при температурах выше температуры Дебая скорость роста энтропии заметно меньше. Это связано с тем, что при $T < T_D$ с ростом температуры, во-первых, возбуждаются новые гармоники (появляются фононы с более высокими частотами) и, во-вторых, растет энергия (число фононов) каждой возбужденной гармоники. При $T > T_D$ рост энтропии связан только с ростом энергии гармоник, число которых не изменяется с температурой, поскольку все гармоники уже возбуждены (о теплоемкости твердых тел см. приложение 5.1).

Ответ: см. рис. 6.7.

Задача 6.9. Для некоторой термодинамической системы известна зависимость внутренней энергии от энтропии и объема:

$$U(S, V) = C_V V^{1-\gamma} \exp\left[\frac{S - S_0}{C_V}\right], \quad (6.32)$$

где $C_V = \text{const}$ — изохорическая теплоемкость; $\gamma = C_p/C_V = \text{const}$. Найдите термическое ($f(p, V, T) = 0$) и калорическое ($U = U(T, V)$) уравнения состояния системы.

Решение. Из $dU = TdS - pdV$ следует, что $T = (\partial U/\partial S)_V$. Дифференцируя (6.32), получаем:

$$T = U/C_V + \text{const.}$$

Вводя постоянную U_0 , находим калорическое уравнение состояния: $U(T) = C_V T + U_0$.

Полагая $U(T=0) = 0$, окончательно получаем:

$$U(T) = C_V T.$$

Аналогично находим $p = (\partial U/\partial V)_S$. Дифференцируя (6.32), получаем: $p = (\gamma - 1)U/V + \text{const}$. Используя для U калорическое уравнение состояния $U(T) = C_V T$, находим термическое уравнение состояния:

$$p = (\gamma - 1)C_V T/V.$$

Ответ: $p = (\gamma - 1)C_V T/V$; $U(T) = C_V T$.

6.4. ЭНТРОПИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Задача 6.10. Один моль идеального одноатомного газа занимает объем V при температуре T . Вычислите энтропию газа как функцию V и T . Найдите также дифференциальное изменение энтропии dS при обратимом процессе и конечное изменение ΔS при переходе из состояния с параметрами (V_1, T_1) в состояние с параметрами (V, T) . Используя результаты, получите формулы для S , dS и ΔS в других парах переменных: (p, V) , (T, p) и (T, n) , где n — концентрация газа.

Решение. Для заданного равновесного состояния одноатомного идеального газа можно записать следующую систему уравнений.

Термодинамическая вероятность состояния по (2.24):

$$\Gamma(E, V, N) = C(N)V^N E^{3N/2}.$$

Энергия равновесного состояния по (3.13):

$$E = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Определение энтропии согласно (6.1):

$$S = k_B \ln \Gamma.$$

Решая систему при $N = N_A$, для молярной энтропии получаем:

$$\begin{aligned} S(T, V_m) &= k_B \ln \Gamma(E, V_m, N_A) = \\ &= S_0(N_A) + R \ln V_m + \frac{3}{2} R \ln T = S_0(N_A) + R \ln \frac{V}{v} + C_V \ln T, \end{aligned}$$

где $V_m = V/v$ — молярный объем; S_0 — часть энтропии, не зависящая от V и T .

Для ν молей идеального газа, находящегося в состоянии равновесия в объеме V при температуре T , $S(T, V, \nu) = \nu S(T, V_m, \nu = 1)$:

$$\boxed{S(T, V, \nu) = S_0(N) + \nu R \ln(V/\nu) + \nu C_V \ln T.} \quad (6.33)$$

Из (6.33) получаем дифференциальное изменение энтропии в обратимом процессе в (T, V) параметрах:

$$dS = \nu R d(\ln V) + \nu C_V d(\ln T). \quad (6.34)$$

Соотношение (6.34) можно получить и на основании термодинамического определения энтропии $dS = \delta Q/T$ с учетом I начала термодинамики ($\delta Q = \nu C_V dT + p dV$) и уравнения состояния ($p = \nu RT/V$):

$$dS = \frac{1}{T} \left[\nu C_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV \right] = \nu C_V d(\ln T) + \nu R d(\ln V).$$

Из (6.34) получаем *конечное изменение энтропии* ΔS для ν молей идеального газа при переходе системы (как обратимом, так и необратимом) из состояния с параметрами (T_1, V_1) в состояние с параметрами (T, V) согласно (6.33):

$$\Delta S = S(T, V) - S(T_1, V_1) = \nu R \ln \frac{V}{V_1} + \nu C_V \ln \frac{T}{T_1}. \quad (6.35)$$

Выражения (6.33), (6.34), (6.35) для энтропии записаны в параметрах (T, V) . Используя уравнение состояния $pV = \nu RT$, эти соотношения можно преобразовать и записать в других переменных:

- в параметрах (p, V) :

$$\begin{aligned} S(p, V, \nu) &= S_0 + \nu R \ln(V/\nu) + \nu C_V \ln \frac{pV}{\nu R} = S_0 + \nu(R + C_V) \ln(V/\nu) + \\ &+ \nu C_V \ln p - \nu C_V \ln R = S'_0 + \nu C_p \ln(V/\nu) + \nu C_V \ln p; \end{aligned} \quad (6.36)$$

- в параметрах (T, p) :

$$\begin{aligned} S(T, p, \nu) &= S_0 + \nu R \ln(RT/p) + \nu C_V \ln T = \\ &= S_0 + \nu(R + C_V) \ln T - \nu R \ln R = S''_0 + \nu C_p \ln T - \nu R \ln p. \end{aligned} \quad (6.37)$$

Аналогично можно преобразовать (6.34) и (6.35). Различные формы записи S и ΔS представлены в ответе к задаче.

Часто в качестве одного из параметров используется концентрация n . В этом случае, используя (6.37) и уравнение состояния $p = nk_B T$, получаем:

$$\begin{aligned} S(T, n, \nu) &= S''_0 + \nu C_p \ln T - \nu R \ln(nk_B T) = \\ &= S''_0 + \nu(C_p - R) \ln T - \nu R \ln n - \nu R \ln k_B = S'''_0 + \nu C_V \ln T - \nu R \ln n. \end{aligned}$$

При переходе системы из состояния (T_1, n_1) в состояние (T, n) изменение энтропии

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T}{T_1} - \nu R \ln \frac{n}{n_1}.$$

В частности, для изотермического процесса получаем:

$$\Delta S = -\nu R \ln \frac{n}{n_1}, \quad (6.38)$$

т. е. в изотермическом процессе энтропия убывает ($\Delta S < 0$) с ростом концентрации ($n > n_1$).

Ответ: ниже приводятся полученные формулы для энтропии и ее изменений dS и ΔS в различных парах переменных:

$$(V, T) \quad \begin{aligned} S(T, V, \nu) &= S_0 + \nu R \ln V + \nu C_V \ln T; \\ dS(T, V, \nu) &= \nu R d \ln V + \nu C_V d \ln T; \end{aligned}$$

$$(V_1, T_1) \rightarrow (V, T) \quad \Delta S = \nu R \ln \frac{V}{V_1} + \nu C_V \ln \frac{T}{T_1};$$

$$(V, p) \quad \begin{aligned} S(p, V, \nu) &= S'_0 + \nu C_p \ln V + \nu C_V \ln p, \\ dS(T, V, \nu) &= \nu C_p d \ln V + \nu C_V \ln p; \end{aligned} \quad (6.39)$$

$$(V_1, p_1) \rightarrow (V, p) \quad \Delta S = C_p \ln \frac{V}{V_1} + \nu C_V \ln \frac{p}{p_1}; \quad (6.40)$$

$$(T, p) \quad \begin{aligned} S(T, p, \nu) &= S''_0 + \nu C_p \ln T + \nu R \ln p, \\ dS(T, V, \nu) &= \nu C_p d \ln T + \nu R d \ln p; \end{aligned} \quad (6.41)$$

$$(T_1, p_1) \rightarrow (T, p) \quad \Delta S = \nu C_p \ln \frac{T}{T_1} - \nu R \ln \frac{p}{p_1}; \quad (6.42)$$

$$(T, n) \quad \begin{aligned} S(T, n, \nu) &= S'''_0 + \nu C_V \ln T - \nu R \ln n; \\ S(T, n, \nu) &= S'''_0 + \nu C_V \ln T - \nu R \ln n; \end{aligned} \quad (6.43)$$

$$dS(T, n, \nu) = \nu C_V d \ln T - \nu R d \ln n; \quad (6.44)$$

$$(T_1, n_1) \rightarrow (T, n) \quad \Delta S(T, n, \nu) = \nu C_V \ln \frac{T}{T_1} - \nu R \ln \frac{n}{n_1}. \quad (6.45)$$

Рассмотрим теперь задачи на расчет изменения энтропии в обратимых процессах.

Задача 6.11. Определить изменение энтропии одного моля идеального газа в процессе его расширения от объема V_1 до объема $V_2 = 2V_1$ по закону $V = aT^3$, где a — постоянная величина. Молекулы газа обладают $i = 5$ степенями свободы. Сравните изменение энтропии в данном процессе с изменениями в процессах изобарического, изотермического и обратимого адиабатического расширения.

Решение. Уравнение процесса $V = aT^3$ позволяет определить температуру газа в начальном и конечном состояниях:

$$T_1 = V_1^{1/3} / a \quad \text{и} \quad T_2 = V_2^{1/3} / a.$$

Зная два параметра T_1 и V_1 начального состояния и уравнение процесса $T = V^{1/3} / a$, используем (6.35) для получения зависимости энтропии от объема:

$$S(V, T) - S(V_1, T_1) = R \ln \frac{V}{V_1} + C_V \ln \frac{T}{T_1} = \left(R + \frac{C_V}{3} \right) \ln \frac{V}{V_1}.$$

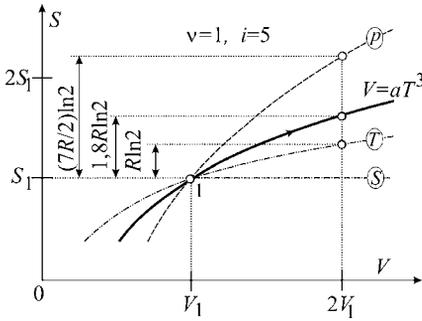


Рис. 6.8

Изменение энтропии одного моля идеального газа в процессе его расширения от объема V_1 до объема $V_2 = 2V_1$ при изобарическом, изотермическом, обратимом адиабатическом процессах и по закону $V = aT^3$

в изотермическом процессе: $\Delta S_T = R \ln(V_2/V_1) = R \ln 2$; в изоэнтропическом $\Delta S_S = 0$.

Ответ: $\Delta S_{12} = (R + C_V/3) \ln 2$.

Для искомого изменения энтропии находим (рис. 6.8):

$$\Delta S_{12} = R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(R + \frac{C_V}{3} \right) \ln 2.$$

На рис. 6.8 изображен график изменения энтропии $S(V)$ для заданного процесса $V = aT^3$. Для сравнения приведены графики изобарического, изотермического, изоэнтропического (с показателем адиабаты $\gamma = 1,4$) процессов. Изменение энтропии в изобарическом процессе, вычисленное по формуле (6.40):

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{i+2}{2} R \ln 2 = 3,5 R \ln 2;$$

Задача 6.12. Один моль идеального одноатомного газа равновесным (обратимым) процессом был переведен из состояния 1 (p_1, V_1) в состояние 3 с объемом $V_2 > V_1$ первый раз изобарически (процесс 1–3), а второй раз — сначала по изотерме 1–2, а затем по изохоре 2–3 (рис. 6.9). Определить изменение энтропии на всех этапах в обоих процессах. Изобразить эти процессы на диаграммах $S-T$, $S-V$ и $S-p$.

Решение. Параметры состояний 1, 2, 3 можно определить, используя уравнения процессов и уравнения состояний идеального газа:

Для состояния 1 из уравнения состояния имеем $T_1 = p_1 V_1 / R$.

Для состояния 2 из уравнения процесса получаем $p_1 V_1 = p_2 V_2$ и $p_2 = p_1 V_1 / V_2$.

Для состояния 3 из уравнения процесса следует $p_3 = p_1$, из уравнения состояния $T_3 = p_1 V_2 / R$. Таким образом, имеем следующие параметры состояний:

состояние 1 — $\{p_1, V_1, T_1 = p_1 V_1 / R\}$;

состояние 2 — $\{p_2 = p_1 V_1 / V_2, V_2, T_2 = T_1 = p_1 V_1 / R\}$;

состояние 3 — $\{p_1, V_2, T_3 = p_1 V_2 / R\}$.

1-й способ. Зная параметры состояний, можно определить энтропию в каждом из них по формуле (6.33):

$$S_1 = S_0(N) + R \ln V_1 + C_V \ln(p_1 V_1 / R);$$

$$S_2 = S_0(N) + R \ln V_2 + C_V \ln(p_1 V_1 / R);$$

$$S_3 = S_0(N) + R \ln V_2 + C_V \ln(p_1 V_2 / R).$$

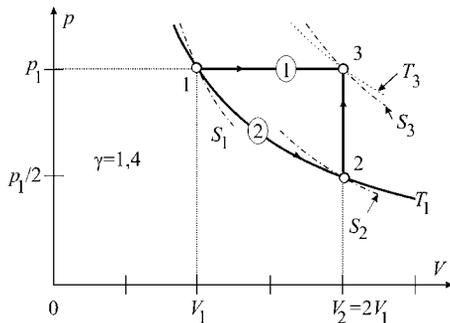


Рис. 6.9

Два равновесных процесса 1–3 и 1–2–3 (сплошные линии) перехода идеального газа из состояния 1 в состояние 3. Изотермы — пунктирные линии, адиабаты — штрихпунктирные линии

Изменение энтропии ΔS_{ik} на любом этапе $i \rightarrow k$ равно $\Delta S_{ik} = S_k - S_i$. Поэтому:

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$\Delta S_{23} = S_3 - S_2 = C_V \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$\Delta S_{13} = S_3 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{V_2}{V_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Анализируя полученные для ΔS_{ik} выражения, убеждаемся в том, что энтропия является функцией состояния, т. е. изменение энтропии не зависит от формы пути: $\Delta S_{13} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23}$.

2-й способ. Так как по условию задачи процесс обратим, значение энтропии может быть указано в любой точке процесса, т. е. уравнение процесса может быть записано в виде $S = S(V)$, или $S = S(p)$, или $S = S(T)$.

Общая форма уравнения процесса, в котором одним из параметров является энтропия, имеет вид:

$$S = S_{\text{start}} + \Delta S,$$

где S_{start} — значение энтропии в одной из точек процесса, а изменение энтропии представляется как функция одного из параметров: $\Delta S = \Delta S(V)$, или $\Delta S = \Delta S(p)$, или $\Delta S = \Delta S(T)$.

Для *изотермического участка 1–2* второго процесса в качестве начала отсчета энтропии возьмем значение энтропии в 1-й точке $S_{\text{start}} = S_1$. Поскольку $T = \text{const}$, используем для ΔS (6.35) и (6.37), где V и p — объем и давление в произвольной точке процесса. Получаем уравнения процесса соответственно в параметрах (S, V) и (S, p) :

$$S_T(V) - S_1 = R \ln \frac{V}{V_1};$$

$$S_T(p) - S_1 = -R \ln \frac{p}{p_1}.$$

Для *изохорического участка 2–3* второго процесса за начало отсчета энтропии выбираем энтропию в конечной точке предыдущего процесса $S_{\text{start}} = S_2$. Используя (6.35) и (6.36), для ΔS при $V = \text{const}$ получаем:

$$S_V(p) - S_2 = C_V \ln \frac{p}{p_2};$$

$$S_V(T) - S_2 = C_V \ln \frac{T}{T_1}.$$

Для *изобарического процесса 1–3* за начало выбираем энтропию в точке 1: $S_{\text{start}} = S_1$, и по формулам (6.36) и (6.37) получаем:

$$S_p(V) - S_1 = C_p \ln \frac{V}{V_1};$$

$$S_p(T) - S_1 = C_p \ln \frac{T}{T_1}.$$

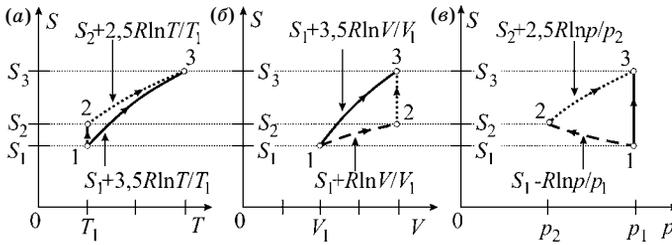


Рис. 6.10
Зависимость энтропии от температуры (а), объема (б) и давления (в) в процессах, изображенных на p - V -диаграмме рис. 6.9

Графики всех процессов в различных переменных (S, T), (S, V) и (S, p) представлены на рис. 6.10.

Отметим как вывод, что энтропия в равновесных процессах может как убывать, так и возрастать, в зависимости от направления процесса.

Ответ: см. рис. 6.10.

Задача 6.13. Идеальный газ участвует в обратимом циклическом процессе $1-2-3-1$ (рис. 6.11). Точки 1 и 3 лежат на одной изоэнтропической кривой S_1 . В точке 2 энтропия газа S_2 максимальная.

1. На каких участках процесса газ отдает и получает тепло?
2. На каких участках газ нагревается и охлаждается?
3. Сравните по величине $|\Delta Q_{12}|$ и $|\Delta Q_{23}|$, $|\Delta S_{12}|$ и $|\Delta S_{23}|$.

Решение. Проведем изотермы, соответствующие максимальной T_{1a} и минимальной T_3 температурам газа в циклическом процессе.

1. На участках $1-1a$ и $3-1$ газ нагревается, на $1a-2-3$ — охлаждается. На участке $1-2$ газ получает тепло, на $2-3$ — отдает.

2. $\Delta S_{12} = -\Delta S_{23}$, так как энтропия в состояниях 1 и 3 одинакова. Для сравнения $|\Delta Q_{12}|$ и $|\Delta Q_{23}|$ рассмотрим круговой процесс $1-2-3-1$. Поскольку $\oint \delta U = 0$, из I начала термодинамики следует:

$$\oint \delta Q = \oint \delta A,$$

где $\oint \delta Q = \Delta Q_{12} + \Delta Q_{23}$, так как для изоэнтропического участка $3-1$ $\Delta Q_{31} = 0$. Работа за цикл численно равна площади цикла на p - V -диаграмме, и при движении по часовой стрелке $\oint \delta A > 0$. Следовательно,

$$\Delta Q_{12} + \Delta Q_{23} = \oint \delta A > 0,$$

или, учитывая знаки теплоты:

$$|\Delta Q_{12}| - |\Delta Q_{23}| > 0.$$

Таким образом, $|\Delta Q_{12}| > |\Delta Q_{23}|$ на величину $\oint \delta A$ работы за цикл.



Важный вывод для графического анализа равновесных (обратимых) процессов: при переходе с нижнего изоэнтропического процесса на верхний система получает теплоту, при переходе с верхнего на нижний — отдает. При переходе с энтропии S_1 на S_2 значение теплоты зависит от формы пути (на рис. 6.11 $|\Delta Q_{12}| \neq |\Delta Q_{32}|$).

3. *Изоэнтропический процесс* — это обратимый процесс, для которого по пути процесса $dS = 0$, а следовательно, $\delta Q = 0$. Это означает, что любой изоэнтропический процесс является адиабатическим. Адиабатический процесс — процесс, происходящий без теплообмена, но не обязательно обратимым путем. Необратимый адиабатический процесс не является изоэнтропическим.

Ответ: $|\Delta Q_{12}| - |\Delta Q_{23}| = \int \delta A > 0, \Delta S_{12} = -\Delta S_{23}$.

Вопрос для самопроверки. Может ли энтропия возрастать или уменьшаться в адиабатических процессах?

Ответ: см. II начало термодинамики и решение следующей задачи.

Задача 6.14. Необратимые и обратимые процессы в адиабатически изолированных системах. Недеформируемый, теплоизолированный от окружающей среды цилиндрический сосуд состоит из двух одинаковых секций объемом V_0 каждая. Секции отделены друг от друга невесомым поршнем-перегородкой, способным перемещаться без трения. Первая секция заполнена одним молем идеального газа, во второй секции — вакуум (рис. 6.12).

Рассмотреть два возможных процесса:

(А) поршень получает возможность свободно перемещаться, и происходит *самопроизвольное расширение* газа — **процесс Гей-Люссака**;

(В) проводится *квасистатическое* (обратимое) *расширение* газа. Какие условия необходимо создать для этого?

Определить изменения температуры и энтропии в обоих процессах.

Решение. Процесс А является *необратимым*, а следовательно, газ в ходе процесса не может характеризоваться равновесными термодинамическими параметрами, такими как p, V, T, S . Поэтому для необратимых процессов *невозможно записать уравнение процесса*. На рис. 6.13 неравновесный процесс на p - V -диаграмме условно показан в виде волнистой линии. Точка 2 соответствует состоянию, в которое приходит система после установления равновесия. Поэтому и начальное 1, и конечное 2 состояние можно считать равновесным.

Несмотря на то что уравнение процесса записать невозможно, *можно определить энергетические составляющие* процесса.

По условию задачи система является теплоизолированной, следовательно, $\Delta Q_A = 0$. Так как по условию задачи объемы жесткие, а поршень невесом и может свободно передвигаться без трения, сила давления газа на поршень не имеет противодействия. Это означает, что газ, расширяясь, не совершает работы $\Delta A_A = 0$. Из I начала термодинамики следует:

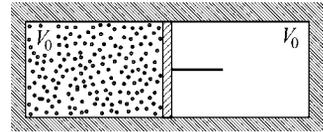


Рис. 6.12

Невесомый поршень разделяет цилиндрический, теплоизолированный от окружающей среды сосуд на две одинаковые по объему секции, в одной из которых находится один моль идеального газа, в другой — вакуум

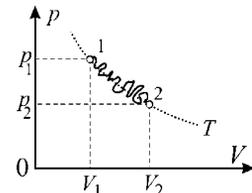


Рис. 6.13

Процесс самопроизвольного расширения идеального газа в вакуум от объема V_1 до объема V_2 (волнистая линия). Изотерма — пунктирная линия

$$\Delta U_A = \Delta Q_A - \Delta A_A = 0. \quad (6.46)$$

Для идеального газа соотношение (6.46) означает, что

$$T_1 = T_2, \quad (6.47)$$

так как $\Delta U_A = C_V \Delta T$.

Вопрос для самопроверки. Можно ли на основании (6.46) утверждать, что температура в процессе остается постоянной, т. е. $dT = 0$, а из условия $\delta Q_A = 0$ и формулы $dS = \delta Q/T$ получить $dS = 0$?

Ответ: нет, нельзя, так как температура и энтропия в необратимом процессе могут быть определены только в начальном и конечном состояниях. Формула $dS = \delta Q/T$ относится только к обратимым процессам.

Для вычисления изменения энтропии воспользуемся формулой (6.35), поскольку известны объем и температура в начальном и конечном состояниях:

$$\Delta S_A = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 > 0.$$

Процесс *B* соответствует обратимому адиабатическому процессу 1–3. На p - V - и T - S -диаграммах (рис. 6.14а, б) изображены процессы *A* и *B* и проведены штриховыми и штрихпунктирными линиями изотермы и изохоры (обратимые, равновесные).

Для обратимого процесса справедливы уравнения (6.35) и (6.9). Поскольку процесс адиабатический ($\delta Q_B = 0$) и обратимый, из определения $dS_B = \delta Q_B/T$ (6.9) следует, что процесс *B* изэнтропический $dS = 0$ и $S = \text{const}$ в течение всего процесса.

Из уравнения (6.35) имеем $\ln \frac{T_3}{T_1} = -\frac{R}{C_V} \ln 2$ и находим температуру в конце процесса *B*:

$$T_3 = T_1 2^{-R/C_V}.$$

Поскольку для идеального одноатомного газа $C_V = 3R/2$, окончательно получаем:

$$T_3 = T_1 2^{-2/3} \approx 0,63 T_1 \quad \text{и} \quad \Delta T_{31} = T_3 - T_1 < 0.$$

Следовательно, $\Delta U_B < 0$.

Вопрос для самопроверки. Почему в процессе *B* уменьшилась внутренняя энергия? Сравните с необратимым процессом *A*.

Ответ: изменение внутренней энергии произошло за счет совершения работы против внешней силы, обеспечивающей квазистатичность и обратимость процесса.

Таким образом, полученные в задаче результаты подтверждают II начало термодинамики: энтропия изолированных систем не убывает ($\Delta S \geq 0$).

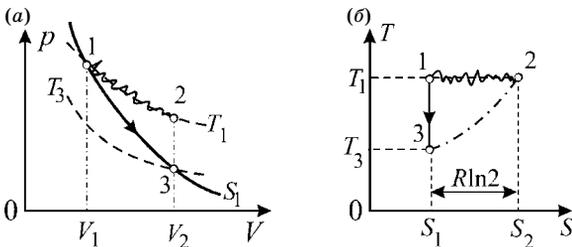


Рис. 6.14
Процессы расширения идеального газа в пустоту от объема V_1 до объема V_2 на p - V - (а) и T - S -диаграммах (б): обратимый адиабатический процесс 1–3 (сплошная линия) и необратимый адиабатический — 1–2 (волнистая линия)

Замечание. На примере данной задачи еще раз убеждаемся в том, что нельзя отождествлять dS и $\delta Q/T$. Они равны только в случае обратимых процессов.

Ответ: $\Delta T_A = 0$, $\Delta S_A = R \ln 2$, $\Delta T_B = T_1(2 - 2/3 - 1) < 0$, $\Delta S_B = 0$.

Задача 6.15. Недеформируемый цилиндрический сосуд состоит из двух одинаковых секций объемом V_0 каждая. Секции отделены друг от друга невесомым поршнем, способным перемещаться без трения. Первая секция заполнена одним молем идеального газа (термодинамическая система A), во второй секции — вакуум. Сосуд помещен в термостат с температурой T_0 (термодинамическая система A_T). Термостат может рассматриваться как окружающая среда для системы A , как огромный резервуар, температура и объем которого не изменяются при обмене теплотой с выделенной системой A (рис. 6.15).

Рассмотреть два возможных процесса:

(I) квазистатическое (обратимое) расширение газа;

(II) поршень свободно перемещается, и происходит самопроизвольное расширение газа.

Как изменяется энтропия систем A и A_T в обоих процессах?

Решение. Процесс I для системы A является обратимым изотермическим ($T = \text{const}$) процессом. Для идеального газа это означает, что $dU = 0$.

Изменение энтропии в процессе можно найти, используя известные параметры начального и конечного состояний (6.35):

$$\Delta S_I = \nu R \ln(2V_0/V_0) = R \ln 2.$$

Для обратимого процесса $\delta Q = TdS$, поэтому:

$$\Delta Q_I = T_0 \Delta S_I = RT_0 \ln 2.$$

Газ совершает работу против сил давления, действующих на поршень извне для поддержания обратимости процесса:

$$\Delta A_I = \Delta Q_I = RT_0 \ln 2.$$

Система A получает теплоту ΔQ_I из окружающей среды (из термостата):

$$\Delta Q_T = -\Delta Q_I.$$

Так как можно считать, что при теплообмене объем термостата не изменяется $\delta A_T = 0$, и для термостата из I начала термодинамики следует, что

$$\delta Q_T = dU_T.$$

Количество теплоты, передаваемое термостатом, не зависит от вида процесса (обратимый или необратимый), так как связано только с изменением внутренней энергии термостата.

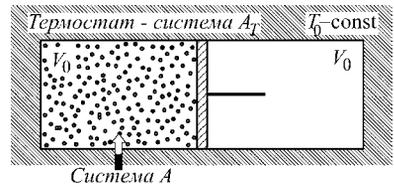


Рис. 6.15

Невесомый поршень разделяет цилиндрический сосуд, находящийся в контакте с термостатом при температуре T_0 , на две одинаковые по объему V_0 секции, в одной из которых находится один моль идеального газа, в другой — вакуум

Изменение энтропии термостата:

$$\Delta S_T = \Delta Q_T / T_0 = -\Delta Q_I / T_0 = -\Delta S_I.$$

Изменение энтропии системы $A^* = A + A_T$:

$$\Delta S_I + \Delta S_T = 0.$$

Процесс II для системы A происходит без совершения работы, так как внешнее давление равно нулю ($\Delta A_{II} = 0$). Из I начала термодинамики следует, что $\Delta Q_{II} = \Delta U_{II}$. Поскольку в начальном и конечном равновесных состояниях $T_1 = T_2 = T_0$, $\Delta U_{II} = 0$, и следовательно

$$\Delta Q_{II} = 0.$$

Однако, поскольку процесс неравновесный, то $\Delta S_{II} \neq \Delta Q_{II} / T_0$. Как и в процессе I, ΔS_{II} также определяется по параметрам начального и конечного состояний:

$$\Delta S_{II} = \nu R \ln(2V_0 / V_0) = R \ln 2.$$

Изменение энтропии термостата равно

$$\Delta S_T = \Delta Q_T / T_0 = 0,$$

так как

$$\Delta Q_T = -\Delta Q_{II} = 0.$$

Изменение энтропии системы $A^* = A + A_T$:

$$\Delta S_{II} + \Delta S_T = R \ln 2 > 0.$$

Ответ: процесс I: $\Delta S = -\Delta S_T = R \ln 2$, процесс II: $\Delta S = R \ln 2$, $\Delta S_T = 0$.

Задача 6.16. Энтропия открытых систем. Один моль идеального газа находится в объеме V_1 цилиндрического сосуда, описанного в предыдущей задаче 6.15. В исходном состоянии I теплоизоляция сосуда отсутствует, сосуд находится в термостате с температурой $T_1 = \text{const}$. Газ изотермически расширяется (1–2) от начального объема V_1 до объема $V_2 = 2V_1$. Затем сосуд теплоизолируется и производится процесс равновесного сжатия газа (2–3) до первоначального объема V_1 . После этого теплоизоляция снимается и сосуд вновь обретает тепловой контакт с термостатом с температурой T_1 (процесс 3–1). Система возвращается в исходное состояние. Вычислить изменение энтропии ΔS_{ik} и температуры ΔT_{ik} , а также составляющие энергетического баланса (ΔU_{ik} , ΔA_{ik} , ΔQ_{ik}) и приведенную теплоту $\int_i^k \frac{\delta Q}{T}$ на каждом участке циклического процесса 1–2–3–1 и за весь цикл.

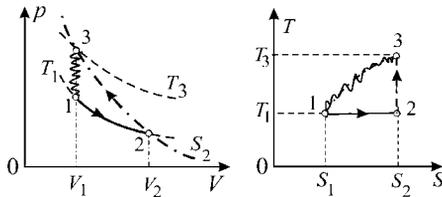


Рис. 6.16

Циклический процесс идеального газа, описанный в условии задачи 6.16 на p - V - и T - S -диаграммах

изменение энтропии ΔS_{ik} и температуры ΔT_{ik} , а также составляющие энергетического баланса (ΔU_{ik} , ΔA_{ik} , ΔQ_{ik}) и приведенную теплоту $\int_i^k \frac{\delta Q}{T}$ на каждом участке циклического процесса 1–2–3–1 и за весь цикл.

Решение. Циклический процесс и вспомогательные изотермы (штриховые линии) изображены на рис. 6.16. Ис-

пользуя для определения температуры T_3 уравнение изоэнтروпического процесса 2-3 $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}$, где $\gamma - 1 = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \frac{R}{C_V} = \frac{2}{3}$, $C_V = 3R/2$, а $T_2 = T_1$ и $V_3 = V_1$, для ΔT_{ik} получаем:

$$\Delta T_{12} = T_2 - T_1 = 0;$$

$$\Delta T_{23} = T_3 - T_2 = T_1 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} - T_1 = T_1 (2^{2/3} - 1) > 0;$$

$$\Delta T_{31} = T_1 - T_3 = T_2 - T_3 = -\Delta T_{23} = -T_1 (2^{2/3} - 1) < 0.$$

Как и следовало ожидать, за цикл $\sum \Delta T_{ik} = 0$.

Для вычисления ΔS_{ik} используем (6.35):

$$\Delta S_{12} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 > 0;$$

$$\Delta S_{23} = S_3 - S_2 = 0;$$

$$\Delta S_{31} = S_1 - S_3 = S_1 - S_2 = -\Delta S_{12} = -R \ln 2 < 0$$

(энтропия уменьшается при необратимом процессе 3-1).

Итак, используя также результаты задач 6.14 и 6.15, можно сделать вывод: в открытых неизолированных системах энтропия может возрастать и может уменьшаться (как в обратимых, так и в необратимых процессах) в зависимости от направления процесса. Для циклического процесса, поскольку энтропия является функцией состояния, всегда

$$\sum \Delta S_{ik} = 0.$$

Изменение внутренней энергии на всех участках цикла соответствует изменению температуры, так как для идеального газа $\Delta U_{ik} = C_V \Delta T_{ik}$.

Для работы имеем

$$\Delta A_{12} = RT_1 \ln V_2/V_1 = RT_1 \ln 2;$$

$$\Delta A_{23} = -\Delta U_{23} = -C_V (T_3 - T_2) = -C_V T_1 (2^{2/3} - 1) < 0,$$

$\Delta A_{31} = 0$ (нет изменения объема).

Полная работа за цикл:

$$\sum \Delta A_{ik} = RT_1 \left[\ln 2 - \frac{3}{2} 2^{2/3} + \frac{3}{2} \right] \approx -3,19 RT_1 < 0.$$

Для теплоты получаем:

$$\Delta Q_{12} = \Delta A_{12} = RT_1 \ln 2 > 0;$$

$$\Delta Q_{23} = 0;$$

$$\Delta Q_{31} = \Delta U_{31} = -\frac{3}{2} RT_1 (2^{2/3} - 1) < 0;$$

за цикл:

$$\sum \Delta Q_{ik} = RT_1 \left[\ln 2 - \frac{3}{2} 2^{2/3} + \frac{3}{2} \right] = \sum \Delta A_{ik}.$$

Приведенная теплота на обратимых участках процесса равна изменению энтропии:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = \Delta S_{12} = R \ln 2 > 0;$$

$$\int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = \int_2^3 dS = 0.$$

На необратимом участке 3–1 точный расчет приведенной теплоты невозможен. Для оценки воспользуемся неравенством Клаузиуса для необратимых процессов:

$$\int_3^1 \frac{\delta Q}{T} < \Delta S_{31} = -R \ln 2.$$

Таким образом, за весь цикл:

$$\sum_i^k \int \frac{\delta Q_{ik}}{T} \equiv \oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \text{ (см. (6.11)).}$$

Вопрос для самопроверки. Какие условия необходимо создать, чтобы процесс 3–1 стал обратимым?

Ответ: следует обеспечить контакт цилиндра с газом последовательно с бесконечным числом термостатов, температура которых непрерывно изменяется от T_3 до T_1 .

6.5. ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ

Теорема Гиббса для энтропии газовой смеси: «Энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий каждого газа в отдельности, как если бы каждый газ один при данной температуре занимал весь объем».

Задача 6.17. Теплоизолированные сосуды заполнены разными газами в количестве соответственно ν_1 и ν_2 молей при одинаковой температуре и давлении. Сосуды соединены друг с другом тонкой трубкой с краном (рис. 6.17). Кран открывают, и газы перемешиваются. Определить изменение энтропии системы. Газы считать идеальными.

Решение. В силу тепловой изоляции $\Delta Q = 0$. Перемешивание идеальных газов, как и в случае процесса Гей-Люссака (задача 6.14), происходит без совершения работы $\Delta A = 0$. В соответствии с I началом термодинамики полная внутренняя энергия газов также не изменяется $\Delta(U_1 + U_2) = 0$. Поэтому, так как до перемешивания температуры были одинаковы, и после смешения температура останется прежней.

Поскольку температура не изменяется, для вычисления изменения энтропии удобно использовать формулу (6.35):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0. \quad (6.48)$$

Как и следовало ожидать, в соответствии со II началом термодинамики для необратимых процессов при смешении газов *энтропия системы возрастает*, так как возрастает степень неупорядоченности системы.

Так как до смешения давление и температура в обоих сосудах были одинаковые, из уравнений состояния $pV_1 = \nu_1 RT$ и $pV_2 = \nu_2 RT$ для обоих газов до перемешивания следует: $\frac{\nu_1}{V_1} = \frac{\nu_2}{V_2}$. В этом случае выражения под логарифмами в (6.48) можно преобразовать:

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{V_1(1 + \nu_2/\nu_1)}{V_1} = \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1} = \frac{1}{x_1}$$

и

$$\frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_2} = \frac{1}{x_2},$$

где

$$x_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (6.49)$$

представляют собой отношение числа молей одного компонента к полному числу молей всех компонентов и называются **молярными долями компонентов в смеси**. Очевидно, что

$$\sum_i x_i = 1. \quad (6.50)$$

Изменение энтропии, выраженное через молярные доли компонентов, называется **энтропией смешения**.

$$\Delta S = -R(\nu_1 \ln x_1 + \nu_2 \ln x_2) > 0. \quad (6.51)$$

Ответ: $\Delta S = \nu_1 R \ln \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1} + \nu_2 R \ln \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_2} = -R(\nu_1 \ln x_1 + \nu_2 \ln x_2) > 0.$

Задача 6.18. Найдите ошибку. Два теплоизолированных сосуда имеют одинаковый объем V и содержат по одному молю одного и того же идеального газа при температуре T . Сосуды соединены трубкой с краном (рис. 6.18).

Определим изменение энтропии системы после открытия крана. До открытия крана суммарная энтропия равна удвоенной энтропии газа в одном из сосудов:

$$S_{\text{до}} = 2S_1 = 2[S_0 + C_{V1} \ln T + R \ln V]. \quad (6.52)$$

После открытия крана температура не изменилась, и два моля газа, занимая каждый объем $2V$, имеют энтропию

$$S_{\text{после}} = 2[S_0 + C_V \ln T + R \ln(2V)]. \quad (6.53)$$

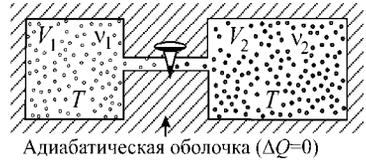


Рис. 6.17

Теплоизолированные сосуды, имеющие объемы V_1 и V_2 , соединены друг с другом тонкой трубкой с краном и заполнены разными газами

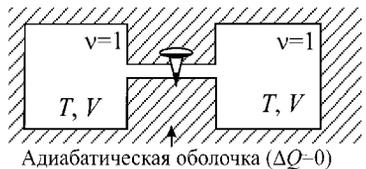


Рис. 6.18

Два теплоизолированных сосуда, соединенные трубкой с краном, имеют одинаковый объем V и содержат по одному молю одного и того же идеального газа при температуре T

Таким образом, изменение энтропии равно

$$\Delta S = S_{\text{после}} - S_{\text{до}} = 2R \ln 2 > 0.$$

С другой стороны, после открытия крана никакого термодинамического процесса не происходит, и энтропия газа не должна измениться. В чем ошибка?

Ответ: в формуле (6.53) в третьем слагаемом под знаком логарифма должен стоять *молярный* объем. При решении задачи изменение числа молей не учтено. Учитывая, получаем:

$$S_{\text{после}} = v \left[S_0 + C_V \ln T + R \ln \left(\frac{2V}{v} \right) \right] = 2[S_0 + C_V \ln T + R \ln V].$$

Поэтому правильный ответ: $\Delta S = 0$.

Задача 6.19. Две равные массы m_0 одного и того же газа смешиваются. В первом случае до смешения газы имели одинаковую температуру T_0 , но разное давление: $p_2 = 2p_1$. Во втором случае до смешения газы имели одинаковое давление p_0 , но разную температуру: $T_2 = 2T_1$. В каком случае изменение энтропии больше? Теплообмена с окружающей средой не происходит.

Решение. Для вычисления изменения энтропии используем для каждого из газов соотношение

$$\Delta S = \frac{m_0}{M} \left[C_p \ln \frac{T'}{T} - R \ln \frac{p'}{p} \right],$$

где T' и p' — установившиеся температура и давление, а T и p — их начальные значения.

В первом случае из уравнений состояния находим установившееся давление смеси:

$$\left. \begin{aligned} p_1 V_1 &= \frac{m_0}{M} R T_0 \\ p_2 V_2 &= \frac{m_0}{M} R T_0 \\ p'(V_1 + V_2) &= \frac{2m_0}{M} R T_0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow p' = \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}.$$

Изменение энтропии смеси:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{m_0}{M} R \left[\ln \frac{2p_2}{p_1 + p_2} + \ln \frac{2p_1}{p_1 + p_2} \right] = \frac{m_0}{M} R \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1 p_2}.$$

Во втором случае установившаяся температура смеси находится из условия отсутствия теплообмена с окружающими телами. Газ при этом работы не совершает, и, следовательно, внутренняя энергия системы не изменяется: $2 \frac{m_0}{M} C_V T' = \frac{m_0}{M} C_V (T_1 + T_2)$. Отсюда $T' = (T_1 + T_2)/2$.

Изменение энтропии во втором случае:

$$\Delta S_p = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{m_0}{M} C_p \left[\ln \frac{T'}{T_1} + \ln \frac{T'}{T_2} \right] = \frac{m_0}{M} C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}.$$

Учитывая соотношение параметров газов до перемешивания ($p_2 = 2p_1$ и $T_2 = 2T_1$), получаем:

$$\Delta S_p / \Delta S_T = C_p / R > 1.$$

Ответ: $\Delta S_p / \Delta S_T = C_p / R > 1$.

6.6. ЭНТРОПИЯ ПАРАМАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ

Задача 6.20. Энтропия системы, описанной в задаче 2.1. Парамагнитная система спинов находится при температуре T во внешнем постоянном магнитном поле с индукцией \mathbf{B} (рис. 6.19). Магнитный момент μ_0 каждого спина может быть направлен либо вдоль вектора индукции \mathbf{B} магнитного поля: $\uparrow(+\mu_0)$, либо против: $\downarrow(-\mu_0)$. Число спинов в системе $N \gg 1$. Найти энтропию системы при условии $\mu_0 B / (k_B T) \ll 1$.

Решение. Энтропия системы зависит от температуры и индукции магнитного поля: магнитное поле упорядочивает систему спинов, стремясь ориентировать их по полю $\mu_0 \uparrow \mathbf{B}$, тепловое движение разупорядочивает магнитные моменты.

Пусть в равновесном состоянии система имеет магнитный момент $\hat{\mathbf{M}}$ (безразмерный магнитный момент $\hat{m} = |\hat{\mathbf{M}}| / \mu_0$).

По определению (6.1), энтропия системы связана с числом микросостояний $\Gamma(\hat{m})$ с заданным магнитным моментом \hat{m} :

$$S(\hat{m}) = k_B \ln \Gamma(\hat{m}). \quad (6.54)$$

Число микросостояний $\Gamma(m)$ с магнитным моментом m рассчитывалось в задаче 2.1. Было получено, что в общем случае $\Gamma(m)$ определяется числом сочетаний (2.8):

$$\Gamma(m) = C_N^{(N+m)/2}.$$

В частном случае, при $N \gg 1$ и $\mu_0 B / (k_B T) \ll 1$ (т. е. в слабых полях или при достаточно больших температурах, когда магнитный момент системы m мал), $\Gamma(m)$ принимает вид распределения Гаусса (2.15):

$$\Gamma(N, m) = \Gamma(N, 0) \exp\left[-\frac{m^2}{2N}\right]. \quad (6.55)$$

Значение равновесного магнитного момента $\hat{m} = |\hat{\mathbf{M}}| / \mu_0$ при температуре T было получено в задаче 2.5 (2.54). В общем случае:

$$\hat{m} = N \operatorname{th} \left[\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right],$$

а в частном случае, при $\mu_0 B / (k_B T) \ll 1$:

$$\hat{m} \approx N \frac{\mu_0 B}{k_B T}. \quad (6.56)$$

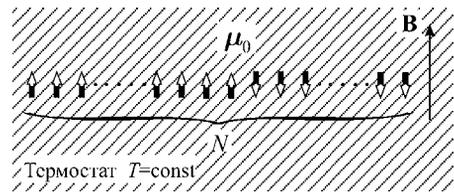


Рис. 6.19

Парамагнитная система N спинов, обладающих магнитными моментами μ_0 , находится при температуре T во внешнем постоянном магнитном поле с индукцией \mathbf{B}

Подставляя (6.55) в (6.54) при значении \hat{m} (6.56), получаем энтропию большой ($N \gg 1$) спиновой системы при условии $\mu_0 B / (k_B T) \ll 1$:

$$S(T, B) = k_B \ln \Gamma(0) - \frac{k_B}{2N} \left[N \frac{\mu_0 B}{k_B T} \right]^2 = S_0 - N \frac{k_B}{2} \left[\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right]^2. \quad (6.57)$$

Замечание. В общем случае энтропия складывается из немагнитной и магнитной частей. Энтропия S_0 для реальных парамагнитных систем (солей) также является функцией температуры, так как зависит от тепловых колебаний решетки и от взаимодействия между магнитными моментами.

Ответ: $S(T, B) = S_0 - N \frac{k_B}{2} \left[\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right]^2.$

Задача 6.21. Парамагнитную спиновую систему — соль железоаммониевых квасцов — при температуре $T_1 = 1$ К изотермически (процесс 1–2) намагничивают, увеличивая индукцию магнитного поля до $B_2 = 10$ кГс. Затем проводят адиабатический процесс (2–3) размагничивания. Полагая величину остаточной индукции поля $B_3 = 100$ Гс, определить температуру соли T_3 в конце процесса размагничивания.

Замечания.

1. Адиабатическое размагничивание — это метод охлаждения для получения температур ниже 1 К (до 10^{-1} – 10^{-3} К).

2. Парамагнитная соль находится в жидком гелии, а охлаждение до ~ 1 К от температуры жидкого He 4,2 К производится путем откачки паров гелия, т. е. путем уменьшения давления насыщенных паров гелия.

3. Квасцы — это кристаллогидраты (продукты присоединения молекул воды к атомам или ионам) двойных сульфатов, имеющие общую формулу $M[\text{Э}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где М — одновалентный катион, Э — трехвалентный металл. Железоаммониевые квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — фиолетовые кристаллы, имеющие плотность $1,71$ г/см³ и температуру плавления 40°C . В растворе практически нацело диссоциируют на составляющие ионы: катионы NH_4^+ и Fe^{3+} и анионы SO_4^{2-} .

Решение. На S – T -диаграмме качественно изобразим оба процесса, основываясь на следующих рассуждениях.

В процессе 1–2 энтропия уменьшается, так как магнитное поле упорядочивает систему. Чтобы энтропия оставалась постоянной в адиабатическом процессе 2–3, увеличение беспорядка при уменьшении магнитного поля должно компенсироваться уменьшением беспорядка за счет понижения температуры. Зависимость молярной энтропии $S_\mu(T)$ железоаммониевых квасцов от температуры при разных значениях индукции магнитного поля изображена на рис. 6.20, где заштрихована область, соответствующая преобладающему вкладу в энтропию тепловых колебаний.

Рассчитаем T_3 в рамках модели спиновой системы, рассмотренной в предыдущей задаче. Постоянство энтропии

$$S(T, B) = S_0 - N \frac{k_B}{2} \left[\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right]^2$$

в процессе 2–3 приводит к соотношению

$$\frac{B_2}{T_1} = \frac{B_3}{T_3},$$

где B_3 — остаточная индукция магнитного поля в образце, обусловленная магнитным взаимодействием моментов друг с другом.

Численная оценка температуры T_3 :

$$T_3 = T_1 B_3 / B_2 = 0,01 \text{ К.}$$

Замечание. В приведенном примере частички парамагнитной соли обладали магнитными моментами, обусловленными электронами и их собственными магнитными моментами. Однако, если вместо магнитных моментов электронов использовать магнитные моменты ядер, то в процессе ядерного магнитного размагничивания можно достигнуть предельно низких температур $\sim 10^{-7}$ К.

Ответ: $T_3 = T_1 B_3 / B_2 = 0,01 \text{ К.}$

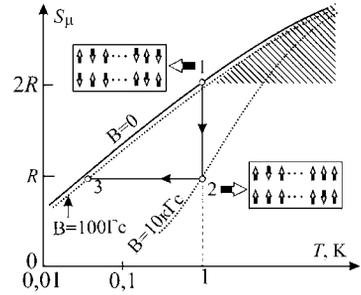


Рис. 6.20

Зависимость молярной энтропии S_m железоаммониевых квасцов от температуры при изотермическом намагничивании (процесс 1–2) и адиабатическом размагничивании (процесс 2–3). На вставках показано направление магнитных моментов в состояниях 1 и 2 (в рамках идеализированной модели, когда каждый момент может быть направлен либо вверх, по направлению индукции B , либо вниз — против направления B)

Приложение 6.1.

ОБ ЭНТРОПИИ И СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЯХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок. Закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит.

Р. Эмден

Эпиграфом служит вывод, который приводит Роберт Эмден в своей заметке «Why do we have Winter Heating?» (Nature, 141, 908, 1938). Приведем некоторые рассуждения из этой заметки: «На вопрос — почему мы топим зимой? — неспециалист ответит: чтобы сделать комнату теплее; знаток термодинамики выразится, возможно, таким образом: чтобы подвести недостающую энергию. В таком случае правым окажется профан, а не ученый. <...> В соответствии с фактическим положением вещей предположим, что давление воздуха в комнате всегда равно атмосферному. Энергия единицы массы воздуха в комнате равна

$$u = \bar{C}_V T$$

и, следовательно, энергия единицы объема равна

$$u_1 = \bar{C}_V \rho T$$

или, при учете уравнения состояния (M — молярная масса):

$$u_1 = \frac{\bar{C}_V M}{R} p. \quad (6.58)$$

Следовательно, количество энергии в комнате не зависит от температуры, полностью определяясь барометрическим давлением. Вся энергия, которую мы вводим в комнату при отоплении, уходит через поры в стенах наружу.

Почему же все-таки мы топим? — По той же самой причине, по которой жизнь на Земле была бы невозможна без солнечного излучения. При этом дело заключается не в падающей энергии. Последняя будет снова излучена вплоть до пренебрежимо малой доли, подобно тому как человек не меняет своего веса, несмотря на принятие пищи. Условия нашего существования требуют известной температуры тела, и чтобы ее поддерживать, использовать не увеличение энергии, а понижение энтропии».

Биологическая система — это энергетическая система, подчиняющаяся тем же законам термодинамики, что и системы в неживой природе.

В биосистемах могут протекать как обратимые, так и необратимые процессы. Подавляющая часть процессов протекает необратимо. И начало термодинамики подчеркивает различие между обратимыми и необратимыми процессами:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ — для обратимых процессов;} \quad (6.59)$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \text{ — для необратимых процессов.} \quad (6.60)$$

В изолированной системе самопроизвольные процессы могут протекать только в направлении возрастания энтропии $dS > 0$ (закон возрастания энтропии), а процессы, идущие с уменьшением энтропии, термодинамически невозможны. Поэтому, например, ферменты (биологические катализаторы) только ускоряют биологические реакции, которые сами могут протекать и без участия ферментов, но со значительно меньшей скоростью. Реакции, которые в отсутствие ферментов невозможны, и при участии ферментов в данных условиях идти не могут. Это замечание касается реакций, протекающих в биосистемах, без энергетического сопряжения. Энергетическое сопряжение дает возможность протекать таким реакциям, при которых энтропия уменьшается, а свободная энергия увеличивается: например, биосинтез АТФ (аденозинтрифосфата) и других макроэргов, активный трансмембранный транспорт и др.

То, что биосистемы представляют собой открытые системы, обменивающиеся энергией и веществом с окружающей средой (рис. 6.21), является характерной чертой живых организмов. По определению М. В. Волькенштейна: «Живые тела, существующие на Земле, представляют собой открытые, саморегулирующиеся и самовоспроизводящиеся системы, построенные из биополимеров — белков и нуклеиновых кислот».

Полный дифференциал энтропии биологической системы с учетом ее связи с окружающей средой может быть представлен в виде суммы двух слагаемых:

$$dS = dS_i + dS_e, \quad (6.61)$$

где dS_i — это производство энтропии ($dS_i > 0$) за счет необратимости внутренних процессов (6.60) в системе (химических реакций, диффузии, тепло-

проводности и др.). Второе слагаемое $dS_e = dS_{1e} + dS_{2e}$ состоит из двух частей: dS_{1e} — изменение энтропии за счет *потока тепла из внешней среды*, переработки этой энергии и *запасания в виде богатых энергией соединений* (например, в виде АТФ); dS_{2e} — изменение энтропии за счет *выделения наружу продуктов окисления*, т. е. за счет потерь энергии в тепловой форме или в форме бедных энергией конечных продуктов метаболизма.

Энергетический обмен с внешней средой и запас энергии в виде АТФ, градиентов концентраций и др. приводит к уменьшению энтропии (уменьшается количество деградированной формы энергии). Таким образом, энтропия открытой функционирующей биологической системы может даже уменьшаться со временем (т. е. возможно $dS < 0$). В этом смысле Шредингер в книге «Что такое жизнь с точки зрения физики» писал, что «организм питается отрицательной энтропией».

Для баланса энтропии в открытых системах И. Пригожин предложил следующее уравнение:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt}, \quad (6.62)$$

где dS/dt — скорость изменения энтропии открытой системы; dS_i/dt — скорость производства энтропии за счет необратимых внутренних процессов (например, окисление глюкозы в процессе дыхания); dS_e/dt — скорость, с которой биосистема обменивается энтропией с окружающей средой. Как указывалось выше, $dS_i/dt > 0$, в то время как dS_e/dt может быть как положительной, так и отрицательной.

Биологические системы находятся в **стационарных состояниях**, в которых приток и отток энтропии происходит с постоянной скоростью, так что энтропия биосистем не изменяется во времени $dS/dt = 0$. В стационарном состоянии биосистемы поддерживают свою работоспособность и постоянство во времени своих параметров (температуры, кислотности, содержания глюкозы в крови и т. п.). Стационарное состояние поддерживается благодаря непрерывно протекающим биологическим процессам.

При этом возрастание со временем внутренней энтропии S_i компенсируется уменьшением энтропии S_e за счет обмена с внешней средой:

$$dS_i/dt = -dS_e/dt. \quad (6.63)$$

Стационарное состояние характеризуется разностью энергии стационарного состояния и энергии состояния термодинамического равновесия. Величина этой разности формируется в процессе эволюции и обеспечивает



Рис. 6.21
Обмен биосистемы с окружающей средой

оптимальный энергетический обмен биосистемы с конкретной окружающей средой.

Пока биосистемы функционируют (живут), они находятся в неравновесном состоянии, в котором энтропия отлична от максимального значения. При равновесии с окружающей средой живое перестает быть живым. *Состояние термодинамического равновесия для биологических систем означает их смерть.* А Π начало термодинамики следует применять не к биосистеме, которая не является изолированной, а к биосистеме, окруженной областью среды, обеспечивающей ее нормальное функционирование, вместе с которой они составляют изолированную систему (часто называемую **условно изолированной**). Если изолировать живой организм вместе с веществами, необходимыми для его существования, то энтропия такой системы будет возрастать согласно Π закону термодинамики.

Стационарные состояния обладают достаточной устойчивостью. При отклонении системы от стационарного состояния в определенных пределах она возвращается в исходное состояние.

И. Пригожин показал, что если энергия биосистемы не очень сильно отличается от энергии термодинамического равновесия, то в стационарном состоянии dS_i/dt в уравнении (6.62) имеет минимальное значение. Таким образом, *стационарное состояние характеризуется минимумом производства энтропии, т. е. обладает наибольшей устойчивостью.* Поскольку, в соответствии со вторым началом термодинамики, избежать возрастания энтропии принципиально нельзя, живые организмы нашли наиболее выгодную форму существования — стационарные состояния.

ЦЕЛЕСООБРАЗНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

Упорядоченность живых систем восхищает и поражает воображение. Является ли энтропия тем параметром, который характеризовал бы сложность живых объектов и удивительную целесообразность и согласованность биологических процессов?

Л. А. Блюменфельд оценил, как изменяется энтропия структурных элементов (мономеров, биополимеров, клеток...) при образовании организма человека. Получилось, что упорядоченность человеческого организма составляет приблизительно 300 энтропийных единиц, т. е. порядка изменения энтропии простейшей системы — стакана воды при ее испарении.

Парадокс: малое понижение энтропии при «сборке» человека из отдельных биополимеров и удивительная сложность и упорядоченность биологических структур и процессов.

Причина этого парадокса (необычайно малого изменения энтропии при формировании организма человека) заключается в том, что энтропия характеризует только физическую сторону упорядоченности. Она совершенно не затрагивает уникальность структур биологических систем, их целесообразность. Взаимосвязанность, взаимосогласованность структур и процессов позволяют живым организмам выполнять необычайно сложные функции. Живая материя отличается высокой степенью внутренней организации со

строго определенными функциями у каждой составной части и неизбежно приобретает качественные отличия от неживых форм существования материи. Поэтому использование энтропии как характеристики математической упорядоченности применительно к биосистемам не дает информации о биосистеме. Биологические системы обладают «осмысленной» упорядоченностью.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ

Задача D6.1. Один моль идеального одноатомного газа находится в сосуде при температуре T_0 . Газ изохорически нагревают на ΔT . Во сколько раз изменяется термодинамическая вероятность состояния? Чему равно изменение энтропии? Убедитесь, что при вычислении изменения энтропии использование статистического ((6.1) и (2.24)) и термодинамического (6.35) определения энтропии приводит к одинаковым результатам.

$$\text{Ответ: } \Gamma_2 / \Gamma_1 = (1 + \Delta T / T_0)^{3N_A / 2}, \quad \Delta S = k_B \ln \left(\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} \right) = \frac{3}{2} R \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right).$$

Задача D6.2. Один моль идеального одноатомного газа изотермически расширяется от объема V_1 до V_2 . Во сколько раз изменяется термодинамическая вероятность состояния? Чему равно изменение энтропии? Убедитесь, что при вычислении изменения энтропии использование статистического ((6.1) и (2.24)) и термодинамического (6.35) определения энтропии приводит к одинаковым результатам.

$$\text{Ответ: } \Gamma_2 / \Gamma_1 = (V_2 / V_1)^{N_A}, \quad \Delta S = k_B \ln(\Gamma_2 / \Gamma_1) = R \ln(V_2 / V_1).$$

Задача D6.3. Какое количество теплоты следует сообщить макроскопической системе в изотермическом процессе при температуре T_0 , чтобы увеличить термодинамическую вероятность состояния в α раз?

$$\text{Ответ: } \Delta Q = T_0 \Delta S = k_B T_0 \ln(\Gamma_2 / \Gamma_1) = k_B T_0 \ln \alpha.$$

Задача D6.4. В объеме $V = 0,7$ л при атмосферном давлении и температуре $T = 298$ К находятся кислород и два одинаковых графитовых стержня по $m = 4$ г каждый. Энтропия всей системы составляет $S_0 = 9,65$ Дж/К. Молярная энтропия кислорода $S_{O_2} = 205,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Определите термодинамическую вероятность Γ_C состояния каждого графитового стержня и молярную энтропию S_C графита.

$$\text{Ответ: } \Gamma_C = \exp \left[\frac{S_0 - \nu S_{O_2}}{2k_B} \right] = \exp(1,39 \cdot 10^{23}) \approx 10^{6 \cdot 10^{22}}, \quad \text{где } \nu = \frac{pV}{RT} \approx 0,028,$$

$$S_C = \frac{1}{2} (S_0 - \nu S_{O_2}) \cdot \frac{M_C}{m} \approx 5,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ПРОЦЕССАХ

Задача Д6.5. Энтропия неона при стандартной температуре $T_1 = 298,15$ К равна $146,22$ Дж/(моль·К). Определите энтропию неона при $T_2 = 596,3$ К, если объем остается неизменным.

Ответ: $S(T_2) = S(T_1) + C_V \ln(T_2/T_1) = 146,22 + 1,5R \ln 2 \approx 155$ Дж/(моль·К).

Задача Д6.6. Во сколько раз следует изменить объем $m = 280$ г азота в изотермическом процессе, чтобы его энтропия возросла на $\Delta S = 28$ Дж/К? Газ можно считать идеальным.

Ответ: $\frac{V_2}{V_1} = \exp\left[\frac{M\Delta S}{mR}\right] \approx e^{0,34} \approx 1,4$.

Задача Д6.7. Как изменяется энтропия идеального газа при одновременном уменьшении объема в n раз и увеличении давления во столько же раз?

Ответ: $\Delta S = -C_p \ln n + C_V \ln n = -R \ln n < 0$.

Задача Д6.8. В политропическом процессе температура ν молей идеального газа увеличивается в α раз. Показатель политропы n , адиабаты γ . Чему равно изменение энтропии?

Ответ: $\Delta S = \frac{n - \gamma}{(n - 1)(\gamma - 1)} R \ln \alpha$.

Задача Д6.9. При увеличении объема одного моля идеального газа его давление изменяется по закону $p = p_0 - \alpha V$, где p_0 и α — положительные постоянные. Объем газа в исходном состоянии V_1 . Показатель адиабаты γ . При каком значении объема V_m энтропия достигает максимального значения? Нарисуйте примерный ход зависимости $\Delta S(V)$.

Ответ: $V_m = \frac{\gamma p_0}{\alpha(\gamma + 1)}$, $\Delta S = \frac{R}{\gamma - 1} \left[\gamma \ln \frac{V}{V_1} + \ln \frac{p_0 - \alpha V}{p_0 - \alpha V_1} \right]$.

Задача Д6.10. В исходном состоянии один моль идеального газа занимает объем V_0 при температуре T_0 . Газ совершает процесс, в котором его энтропия изменяется по закону $\Delta S(T) = R[a(T - T_0) + b \ln T/T_0]$, где a и b — положительные константы, R — универсальная газовая постоянная. Найдите зависимость объема газа от его температуры $V(T)$ в этом процессе. Показатель адиабаты газа γ .

Ответ: $V = V_0 (T/T_0)^{b-1/(\gamma-1)} e^{a(T-T_0)}$.

Задача Д6.11. Идеальный газ находится в исходном состоянии с энтропией S_1 при температуре T_1 и переходит в состояние с энтропией $S_2 > S_1$ при изотермическом (1), изобарическом (2) и изохорическом (3) обратимых процессах. Пользуясь соотношениями (6.35) и (6.42), изобразите на S - T -диаграмме зависимость энтропии от температуры в этих процессах.

Ответ: так как исследуется зависимость от T , для изобарического процесса удобно использовать формулу (6.42), для изохорического — (6.35):

$$\begin{aligned} \text{при } p = \text{const} \quad S_p(p, T) - S_1 &= \nu C_p \ln T/T_1; \\ \text{при } V = \text{const} \quad S_V(V, T) - S_1 &= \nu C_V \ln T/T_1. \end{aligned}$$

На рис. D6.1 представлены зависимости рассматриваемых в задаче процессов в (p, V) - и (S, T) -координатах.

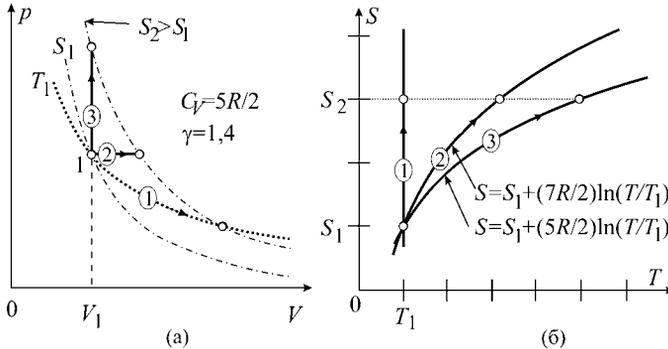


Рис. D6.1

Задача D6.12. Идеальный газ находится в исходном состоянии с энтропией S_1 при температуре T_1 и переходит в состояние с температурой $T_2 > T_1$ при изобарическом (1), изохорическом (2) и изоэнтропическом (3) обратимых процессах. Изобразите процессы на p - V -диаграмме и определите графически, в каком процессе ΔS больше. На S - T -диаграмме сравните графики $S(T)$ указанных процессов.

Ответ: см. рис. D.6.2.

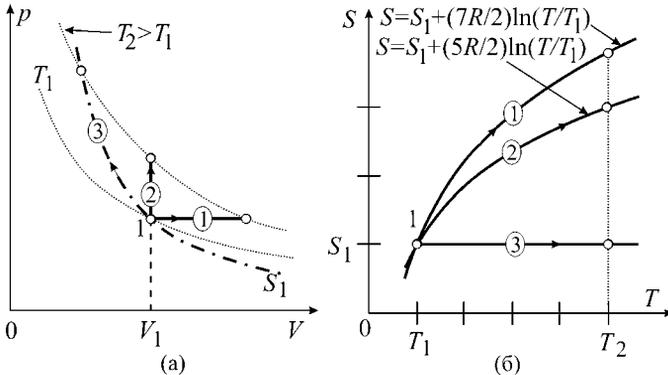


Рис. D6.2

Задача D6.13. На некотором участке процесса энтропия одного моля идеального газа изменяется по закону $S = S_0 + \alpha/T$. Какое количество теплоты получает газ и какую работу он совершает при изменении его температуры от T_1 до T_2 ? Молярная теплоемкость C_V известна.

Ответ: $\Delta Q = \alpha \ln(T_1/T_2)$, $\Delta A = C_V(T_1 - T_2) + \alpha \ln(T_1/T_2)$.

ЭНТРОПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Задача D6.14. При низких температурах решеточная теплоемкость твердых тел изменяется по закону Дебая: $C = \alpha T^3$. Какая зависимость энтропии от температуры в этой области температур?

Ответ: $S = \alpha T^3/3$.

Задача D6.15. Удельная теплоемкость металла в области температур от T_1 до $T_2 = 2T_1$ изменяется линейно от значения \bar{C} до значения $\bar{C} + \Delta\bar{C}$. Определите величину изменения энтропии металлического образца, имеющего массу m .

Ответ: $\Delta S = m[(\bar{C} - \Delta\bar{C})\ln 2 + \Delta\bar{C}]$.

Задача D6.16. Теплоемкость вещества в некотором политропическом процессе равна C . Найдите зависимость температуры от энтропии в этом процессе, если при температуре T_1 энтропия равна S_1 .

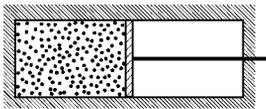
Ответ: $T = T_1 \exp[(S - S_1)/C]$.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ

Задача D6.17. Два одинаковых теплоизолированных сосуда содержат по одному молу идеального газа. Температура газа в первом сосуде T_1 , во втором T_2 . Между сосудами устанавливается тепловой контакт (без изменения объемов). Покажите, что энтропия системы возрастает.

Ответ: $\Delta S = C_V \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0$.

Задача D6.18. Недеформируемый и теплоизолированный от окружающей среды цилиндрический сосуд разделен невесомым, способным перемещаться без трения поршнем на две равные секции. Первая секция заполнена одним молем идеального газа при температуре T_0 , во второй секции вакуум (рис. D6.3).

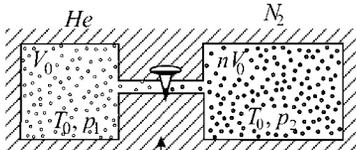


$T_0 \quad v=1$

Рис. D6.3

Поршень получает возможность свободно перемещаться, и происходит самопроизвольное расширение газа. После этого поршень медленно перемещают в исходное положение. Определить изменения внутренней энергии и энтропии. Молярная теплоемкость C_V задана.

Ответ: $\Delta S = R \ln 2$, $\Delta U = C_V T_0 (1 - 2^{-R/C_V})$.



Адиабатическая оболочка ($\Delta Q=0$)

Рис. D6.4

Задача D6.19. Два сосуда объемом V_0 и nV_0 соединены трубкой с краном и теплоизолированы от окружающей среды (рис. D6.4). В меньшем сосуде находится гелий под давлением p_1 , в большем — азот под давлением p_2 . Температура газов одинакова и равна T_0 . Найдите изменение энтропии системы после открытия крана. Газы считать идеальными.

Ответ: $\Delta S = [p_1 \ln(n+1) + p_2 \ln(1+1/n)]V_0/T_0$.

Науки бывают естественные, неестественные и противоестественные.

Это вам не физикой заниматься. Здесь думать надо!

Л. Д. Ландау

Техническая термодинамика — раздел термодинамики, посвященный теоретическим основам работы тепловых механизмов.

Циклический (круговой) **процесс** (цикл) — процесс, в течение которого система (рабочее вещество), изменяя свое состояние, возвращается в исходное состояние. Теоретический циклический процесс рассматривается для постоянного количества рабочего вещества.

Рассмотрим *изменение составляющих энергетического баланса* для циклического процесса. Так как внутренняя энергия является функцией состояния, ее изменение за цикл равно нулю:

$$\oint dU = 0. \quad (7.1)$$

Как следствие, из I начала термодинамики для обратимых процессов (6.15) имеем:

$$\oint \delta Q = \oint \delta A \quad (7.2)$$

и

$$\oint T dS = \oint \delta A. \quad (7.3)$$

Если циклический процесс содержит хотя бы один *неравновесный* (нр) участок, то из (6.17) следует, что

$$\oint T dS > \oint \delta A \quad (7.4)$$

Заметим, что при этом справедливо равенство (табл. 6.1):

$$\oint \delta Q_{\text{нр}} = \oint \delta A_{\text{нр}}. \quad (7.2a)$$

7.1. ТИПЫ ТЕПЛОВЫХ МЕХАНИЗМОВ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Эффективность любого цикла можно определить как отношение «результата» («пользы») к затраченным средствам, выраженным в энергетических единицах (Дж):

$$\eta = \frac{\text{польза (результат) [Дж]}}{\text{затраты [Дж]}}. \quad (7.5)$$

Знак «+» у теплоты ставится, если рабочее вещество получает теплоту, знак «-» — если рабочее вещество отдает теплоту.

Работа рабочего тела за цикл может быть положительной $\oint \delta A > 0$ или отрицательной, равной по модулю внешней работе над рабочим телом $|\oint \delta A| = \oint \delta A_{\text{ext}}$.

Выделим *три типа тепловых механизмов*, использующих в процессе своей работы теплоту: тепловой двигатель, холодильник и тепловой насос.

В случае *теплого двигателя* к затраченным средствам относится теплота Q^+ , получаемая рабочим веществом от нагревателя («затраты») для производства «пользы» — работы $\oint \delta A$. Эффективность теплового двигателя называется **коэффициентом полезного действия (КПД)**, который равен

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+}. \quad (7.6)$$

В зависимости от способа подвода теплоты Q^+ тепловые двигатели можно разделить на две группы: двигатели *внешнего сгорания* (процесс сгорания происходит вне двигателя, например, в паровых машинах и турбинах) и *внутреннего сгорания* (топливо в смеси с воздухом сжигается внутри двигателя).

В *холодильной машине* совершается внешняя работа для отвода теплоты от холодильника (Q^+ — «польза», теплота, получаемая рабочим телом из холодильной камеры) и тем самым понижения температуры холодильника. Поэтому эффективность холодильного механизма:

$$\eta_{\text{х}} = \frac{Q^+}{|\oint \delta A|}. \quad (7.7)$$

У работы поставлен знак модуля, так как эффективность считается положительной величиной, а $\oint \delta A < 0$, поскольку работа совершается внешними силами над рабочим веществом.

В *тепловом насосе* для передачи тепла от рабочего тела к нагревателю (Q^- — «польза», теплота, отдаваемая рабочим телом) и повышения температуры нагревателя совершается внешняя работа $\oint \delta A < 0$. Поэтому

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{|Q^-|}{|\oint \delta A|} = \frac{Q^-}{\oint \delta A}. \quad (7.8)$$

Поскольку и $Q^- < 0$, и $\oint \delta A < 0$, знаки модулей можно не ставить.

Такой механизм можно было бы использовать для поддержания температуры воздуха в комнате в холодную погоду.

Примечания.

1. Эффективность цикла не зависит от массы вещества, принимающего участие в циклическом процессе (массы рабочего тела), так как все виды энергии в процессе пропорциональны массе рабочего тела.

2. Формулы (7.6)–(7.8) можно преобразовать, используя (7.2), следующим образом:

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{\oint \delta Q}{Q^+} = \frac{Q^+ + Q^-}{Q^+} = 1 + \frac{Q^-}{Q^+}; \quad (7.9)$$

$$\eta_x = \frac{Q^+}{\oint \delta A} = \frac{Q^+}{|Q^+ + Q^-|} = \frac{1}{|1 + Q^-/Q^+|}; \quad (7.10)$$

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{Q^-}{\oint \delta A} = \frac{Q^-}{Q^+ + Q^-} = \frac{1}{1 + Q^+/Q^-}. \quad (7.11)$$

3. Если процесс $i-k$ идет в обратном направлении $k-i$, то для обратимых процессов величины всех составляющих энергетического баланса не изменяются, но знаки меняются на противоположные. Поэтому можно связать эффективность холодильного механизма с КПД теплового двигателя, работающего по тому же циклу, сделав в (7.10) для η_x замену $Q^+ \rightarrow Q_{\text{тд}}^-$ и $Q^- \rightarrow Q_{\text{тд}}^+$:

$$\eta_x = \frac{1}{|1 + Q_{\text{тд}}^+/Q_{\text{тд}}^-|} = \frac{1}{|1 + 1/(\eta_{\text{тд}} - 1)|} = \frac{1}{\eta_{\text{тд}}} - 1. \quad (7.12)$$

Аналогично выражаем $\eta_{\text{тн}}$:

$$\eta_{\text{тн}} = \frac{1}{1 + Q_{\text{тд}}^-/Q_{\text{тд}}^+} = \frac{1}{1 + (\eta_{\text{тд}} - 1)} = \frac{1}{\eta_{\text{тд}}}. \quad (7.13)$$

С помощью p - V -диаграмм можно вычислить работу за цикл (работа численно равна площади, ограниченной циклическим процессом) и определить по направлению обхода цикла знак работы и тип теплового механизма.

С помощью T - S -диаграмм можно проводить расчеты теплоты (численно равна площади, ограниченной циклическим процессом).

Элементарное количество теплоты, вводимое в систему на бесконечно малом участке процесса ($\delta Q = TdS$), численно равно площади прямоугольника со сторонами T и dS на T - S -диаграмме (рис. 7.1). Поэтому количество теплоты, получаемое системой в процессе $1-2$ $\Delta Q_{12} = \int_1^2 TdS$, равно площади под кривой процесса в координатах T - S .

Поскольку для циклического процесса $\oint \delta A = \oint \delta Q$ (7.2), площадь цикла $\Sigma_{\text{ТС}}$ на T - S -диаграмме численно равна как количеству теплоты $\Sigma_{\text{ТС}} = \oint \delta Q$, так и работе за цикл: $\Sigma_{\text{ТС}} = \oint \delta Q = \oint \delta A$.

Задача 7.1. Тепловой механизм работает по обратимому циклу Карно, состоящему из двух адиабат и двух изотерм с температурой T_1 и T_2 , причем $T_1 > T_2$ (см. рис. 7.2a) Рабочее тело — идеальный газ. Определите эффективность теплового механизма.

Решение. 1-й способ. Вычисления с использованием p - V -диаграммы.

Рассмотрим на данном примере решения основные этапы вычисления КПД.

1. *Определение типа теплового механизма.* Изображение цикла на p - V -диаграмме и фиксирование последовательности состояний позволяет

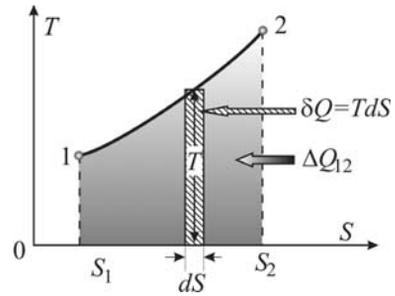


Рис. 7.1

Площадь под кривой процесса на T - S -диаграмме численно равна модулю теплоты, получаемой или отдаваемой системой

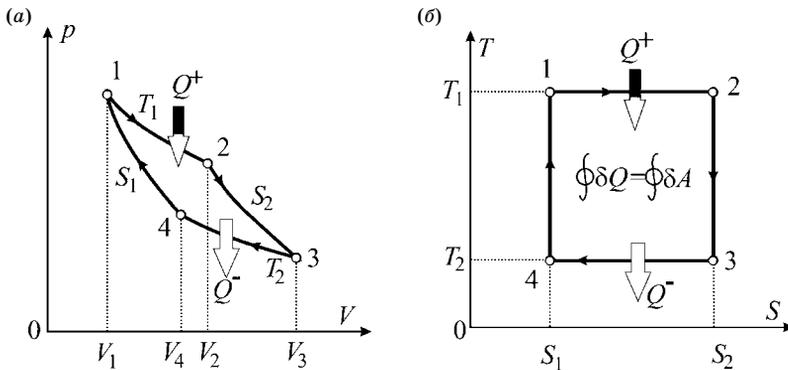


Рис. 7.2

Цикл Карно на p - V -(a) и T - S -диаграммах (b). ($1-2$) — изотермический процесс при тепловом контакте рабочего тела с нагревателем с температурой T_1 ; ($2-3$) — адиабатическое расширение; ($3-4$) — изотермическое сжатие при тепловом контакте рабочего тела с холодильником с температурой T_2 ; ($4-1$) — адиабатическое сжатие, производимое внешними силами

сразу сказать, с каким видом механизма мы имеем дело. Площадь цикла на p - V -диаграмме равна работе газа, совершенной за один цикл. Поскольку в данном случае обход контура происходит по часовой стрелке и положительная работа $\int_1^2 pdV + \int_2^3 pdV > 0$ больше модуля отрицательной работы $\int_3^4 pdV + \int_4^1 pdV < 0$, $\oint pdV > 0$, т. е. в процессе передачи теплоты от нагревателя к холодильнику рабочее тело совершает полезную работу (рис. 7.2a). Следовательно, система работает как тепловой двигатель.

2. *Определение знаков теплоты* на каждом участке циклического процесса.

Циклический процесс, как правило, состоит из отдельных процессов (участков), каждый из которых может быть описан аналитически. Через каждую точку ($i, k = 1, 2, 3, 4$) начала (и конца) такого участка циклического процесса проведем кривые изоэнтропических процессов. В данном случае эти кривые уже имеются — это изоэнтропические процессы с энтропией S_1 и S_2 , причем кривая процесса с энтропией S_2 расположена выше кривой с энтропией S_1 при одном и том же объеме (или правее при одной и той же температуре или давлении), и $S_2 > S_1$. Если в процессе $i-k$ происходит переход с нижней изоэнтропы на верхнюю, то рабочее вещество получает теплоту: $\Delta Q_{ik} = Q^+ > 0$. Если, наоборот, — с верхней на нижнюю, то рабочее вещество отдает теплоту: $\Delta Q_{ik} = Q^- < 0$. Теплота ΔQ_{ik} символически обозначена широкой стрелкой на соответствующем участке цикла (рис. 7.2).

3. Если циклический процесс, представленный на p - V -диаграмме, имеет простую геометрическую форму, позволяющую легко вычислить площадь Σ цикла, то самым *простым путем расчета* КПД является формула (7.6), в которой $|\oint \delta A| = \Sigma$.

В данной задаче вычисление площади цикла как геометрической фигуры затруднительно. Учитывая этот факт, а также то, что рабочее тело обменивает-

ся теплотой с окружающей средой только на двух участках цикла из четырех, воспользуемся для вычисления КПД формулой (7.9), где $Q^+ = Q_{12}$, а $Q^- = Q_{34}$.

Процессы 1–2 и 3–4 являются изотермическими, и для них $\Delta U = 0$, а $Q_{ik} = \Delta A_{ik} = \nu RT \ln(V_k/V_i)$ (табл. 5.4). Таким образом, имеем:

$$Q_{12} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$Q_{34} = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

По условию задачи температура задана, а объем не известен.

4. Если какой-либо параметр (в данном случае V_i , где $i = 1, 2, 3, 4$) не известен, то можно воспользоваться следующей процедурой. Выберем из p, V, T два параметра, один из которых необходимо определить, а другой задан. В данном случае такими параметрами являются T и V . Теперь для этой пары переменных запишем уравнения всех процессов цикла последовательно:

$$\begin{aligned} 1-2: T = T_1 = \text{const}; \\ 2-3: T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}; \\ 3-4: T = T_2 = \text{const}; \\ 4-1: T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}. \end{aligned}$$

Из полученной системы уравнений находим, что

$$V_2/V_1 = V_3/V_4. \quad (7.14)$$

5. Учитывая (7.14), вычисляем КПД:

$$\eta_{\text{тд}} = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} = 1 + \frac{\nu RT_2 \ln(V_4/V_3)}{\nu RT_1 \ln(V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (7.15)$$

Таким образом, КПД теплового двигателя, работающего по обратимому циклу Карно, зависит только от отношения минимальной и максимальной температуры:

$$\boxed{\eta_{\text{тдК}} = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}}. \quad (7.16)$$

По второй теореме Карно: максимальным КПД при данных значениях температуры нагревателя T_{\max} и холодильника T_{\min} обладает тепловой двигатель, работающий по обратимому циклу Карно (7.16).

2-й способ. Вычисления с помощью T - S -диаграммы.

Цикл Карно имеет простой вид на T - S -диаграмме (рис. 7.2б). Площадь цикла 1–2–3–4–1 (прямоугольника на T - S -диаграмме) $\Sigma = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1) = (T_1 - T_2) \cdot \Delta S$ — есть количество теплоты, которое рабочее тело переводит в механическую работу:

$$\oint \delta A = \oint \delta Q = (T_1 - T_2) \cdot \Delta S. \quad (7.17)$$

Площадь под процессом 1–2 численно равна теплоте, поступающей в систему:

$$Q^+ = T_1(S_2 - S_1) = T_1 \Delta S. \quad (7.18)$$

Используя (7.17) и (7.18), находим

$$\eta_{\text{тдк}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{(T_1 - T_2)\Delta S}{T_1 \Delta S} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Ответ: $\eta_{\text{тдк}} = 1 - T_2/T_1$.

Задача 7.2. Циклический процесс над одним молем двухатомного идеального газа задан последовательностью состояний на p - V -диаграмме (рис. 7.3). Известны температуры в состояниях 2 и 4 (T_2 и T_4) и отношение объемов в состояниях 1 и 2: $V_2 = 2V_1$. Определить эффективность механизма, работающего по данному циклу.

Решение. 1. Определение типа теплового механизма.

Поскольку в данном случае обход контура происходит по часовой стрелке и положительная работа на участке 1–2 больше модуля отрицательной работы на участке 3–4, т. е. $\int_1^2 pdV > \left| \int_3^4 pdV \right|$, то $\oint pdV > 0$. Таким образом, рабочее тело совершает полезную работу в процессе передачи теплоты от нагревателя к холодильнику (рис. 7.3а). Следовательно, система работает как тепловой двигатель.

2. Определение знаков теплоты на каждом участке циклического процесса.

Через каждую точку 1, 2, 3, 4 проводим кривые изэнтропических процессов. Они будут идти немного круче, чем кривые изотермических процессов, проведенные на рис. 7.3б. В процессах 1–2 и 4–1 происходит переход с нижней изэнтропы на верхнюю, рабочее вещество получает теплоту: $\Delta Q_{12} > 0$ и $Q_{41} > 0$. На участках 2–3 и 3–4, наоборот, — с верхней на нижнюю, рабочее вещество отдает теплоту $\Delta Q_{23} < 0$ и $Q_{34} < 0$ (рис. 7.3б).

3. В данной задаче циклический процесс на p - V -диаграмме имеет простую геометрическую форму — прямоугольник, площадь которого

$$\begin{aligned} \Sigma &= (p_1 - p_3)(V_2 - V_1) = (p_1 - p_3)V_1 = \\ &= p_1V_1 - p_3V_1 = RT_1 - RT_4. \end{aligned} \quad (7.19)$$

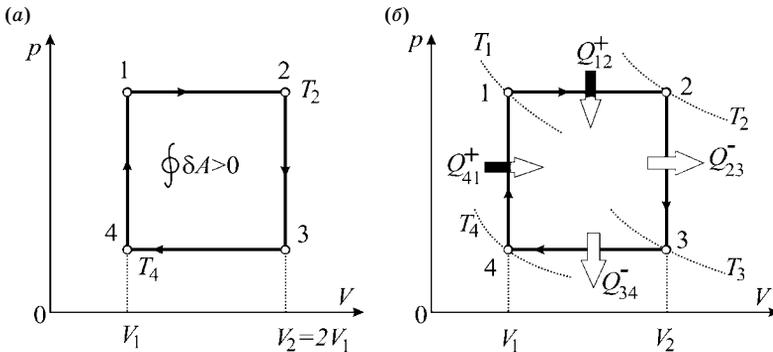


Рис. 7.3

Циклический процесс на p - V -диаграмме (а) и графическое определение знаков теплоты на отдельных участках цикла (б)

И самым *простым* путем расчета КПД является использование формулы (7.6), в которой $|\oint \delta A| = \Sigma$.

4. В выражении (7.19) неизвестный параметр — температура T_1 . Воспользуемся описанной в задаче 7.1 (п. 4) процедурой. Из p, V, T выбираем параметры T и V . Уравнения всех процессов цикла для этой пары переменных:

$$\begin{aligned} 1-2: T_1/V_1 &= T_2/V_2; \\ 2-3: V_3 &= V_2; \\ 3-4: T_3/V_2 &= T_4/V_1; \\ 4-1: V_4 &= V_1. \end{aligned}$$

Из полученной системы уравнений находим неизвестные параметры:

$$T_1 = T_2/2 \quad \text{и} \quad T_3 = 2T_4. \quad (7.20)$$

5. Вычисляем КПД по формуле $\eta_{\text{тд}} = \oint \delta A / Q^+$ (7.6), где числитель равен (7.19)

$$\oint \delta A = R(T_1 - T_4) = R(T_2/2 - T_4). \quad (7.21)$$

Газ получает теплоту на участках $1-2$ и $4-1$ (рис. 7.3б), поэтому знаменатель

$$Q^+ = Q_{12} + Q_{41}.$$

Вычисление теплоты Q_{ik} всегда может быть проведено на основании I начала термодинамики. Однако поскольку рассматриваемый цикл состоит из политропических процессов, теплоемкости которых известны, наиболее коротким путем вычисления Q_{ik} будет определение теплоемкости (5.13), а затем теплоты:

$$Q_{12} = C_p(T_2 - T_1) = C_p(T_2 - T_2/2) = C_p T_2/2; \quad (7.22)$$

$$Q_{41} = C_V(T_1 - T_4) = C_V(T_2/2 - T_4). \quad (7.23)$$

Тогда

$$\begin{aligned} Q^+ &= Q_{12} + Q_{41} = C_p T_2/2 + C_V(T_2/2 - T_4) = \\ &= C_V(T_2 - T_4) + R T_2/2. \end{aligned} \quad (7.24)$$

При расчетах в формулах (7.22)–(7.24) использовались соотношения (7.20) и уравнение Майера $C_p = C_V + R$.

Таким образом, для КПД находим:

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{R(T_2/2 - T_4)}{C_V(T_2 - T_4) + R T_2/2} = \frac{(T_2 - 2T_4)}{2(T_2 - T_4)C_V/R + T_2}.$$

Поскольку по условию задачи рабочим веществом является двухатомный газ, для которого $C_V = 5R/2$, окончательно получаем:

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{(T_2 - 2T_4)}{2(T_2 - T_4)C_V/R + T_2} = \frac{(T_2 - 2T_4)}{6T_2 - 5T_4}.$$

Дополнительный вопрос. На примере данной задачи убедитесь в справедливости второй теоремы Карно: КПД данного в задаче цикла должен быть не

больше КПД цикла Карно, проводимого между максимальной температурой цикла $T_{\max} = T_2$ и минимальной температурой $T_{\min} = T_4$.

В этом температурном интервале КПД теплового двигателя, работающего по циклу Карно, равен $\eta_{\text{тдк}} = 1 - \frac{T_4}{T_2}$.

Обозначим $\alpha = T_2/T_4 > 1$ и убедимся, что $\eta_{\text{тдк}} - \eta_{\text{тд}} > 0$:

$$\eta_{\text{тдк}} - \eta_{\text{тд}} = 1 - \frac{1}{\alpha} - \frac{\alpha - 2}{6\alpha - 5} = \frac{5[(\alpha - 0,9)^2 + 0,19]}{\alpha(6\alpha - 5)} > 0,$$

так как $\alpha > 1$.

Ответ: $\eta_{\text{тд}} = \frac{(T_2 - 2T_4)}{2(T_2 - T_4)C_V/R + T_2} = \frac{(T_2 - 2T_4)}{6T_2 - 5T_4}$.

Задача 7.3. Тепловой двигатель Карно (см. рис. 7.2), имеющий КПД $\eta_{\text{К}} = 40\%$, начинает использоваться при тех же условиях, но как холодильная машина. Найти величину холодильного коэффициента (эффективность холодильника η_x) и количество теплоты, которое эта машина за один цикл может забрать у холодильника, если за каждый цикл совершается внешняя механическая работа, равная $\Delta A_{\text{ex}} = 200$ Дж.

Решение. Для того чтобы от холодильника забиралась теплота, т. е. рабочее тело получало теплоту на нижней ветви цикла (рис. 7.4), цикл следует проводить против часовой стрелки. Таким образом, если тепловой двигатель Карно за счет теплоты, полученной от нагревателя, совершает работу, то в холодильной машине теплота от холодильника поступает в нагреватель (обычно окружающую среду) за счет совершения внешней работы.

КПД машины Карно не зависит от рода вещества рабочего тела (**первая теорема Карно**), поэтому в качестве рабочего тела можно использовать идеальный газ.

По условию задачи

$$\eta_{\text{К}} = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{-\Delta A_{\text{ex}}}{Q^-}.$$

Отсюда находим теплоту, отдаваемую рабочим телом нагревателю:

$$Q^- = \frac{-\Delta A_{\text{ex}}}{\eta_{\text{К}}}.$$

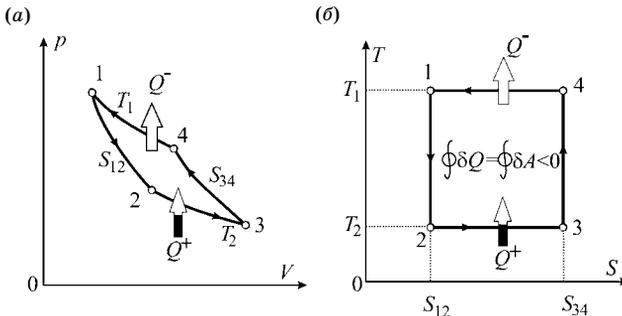


Рис. 7.4
Циклический процесс на p - V - (а) и T - S -диаграммах (б) для холодильной машины, работающей по циклу Карно

Теплоту, получаемую от холодильника, найдем из условия $\oint \delta A = \oint \delta Q$, т. е. $-\Delta A_{\text{ex}} = Q^+ + Q^-$:

$$Q^+ = -(Q^- + \Delta A_{\text{ex}}) = \Delta A_{\text{ex}}(1/\eta_{\text{К}} - 1) = 200(1/0,4 - 1) = 300 \text{ Дж.}$$

Отсюда эффективность холодильной машины:

$$\eta_x = \frac{Q^+}{|\oint \delta A|} = \frac{\Delta A_{\text{ex}}(1/\eta_{\text{К}} - 1)}{\Delta A_{\text{ex}}} = 1/\eta_{\text{К}} - 1 = 1,5.$$

Замечание. Механизм, работающий по заданному циклу (рис. 7.4), не только отбирает теплоту от холодильника, но и передает некоторое количество теплоты нагревателю, т. е. как бы накачивает теплоту в нагреватель за счет внешней работы. Другими словами, этот же механизм является и «тепловым насосом». Эффективность теплового насоса (7.13) равна

$$\eta_{\text{ТН}} = \frac{Q^-}{\oint \delta A} = \frac{-\Delta A_{\text{ex}}/\eta_{\text{К}}}{-\Delta A_{\text{ex}}} = \frac{1}{\eta_{\text{К}}} = 2,5.$$

Ответ: $\eta_x = 1/\eta_{\text{К}} - 1 = 1,5$, $Q^+ = \Delta A_{\text{ex}}(1/\eta_{\text{К}} - 1) = 300 \text{ Дж.}$

Задача 7.4. Найти эффективность цикла, заданного в T - S -координатах (рис. 7.5а). Температуры T_1 и T_2 известны.

Решение. Теплота, получаемая газом на каком-либо участке цикла на T - S -диаграмме, численно равна площади под этим процессом с учетом знака: если энтропия возрастает, то газ получает теплоту и $\Delta Q > 0$; если энтропия уменьшается, то $\Delta Q < 0$; если $S = \text{const}$, то $\Delta Q = 0$ (рис. 7.5):

$$\Delta Q_{12} = T_1(S_2 - S_1) = T_1 \Delta S_{12} > 0; \quad (7.25)$$

$$\Delta Q_{23} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)(S_1 - S_2) = -\frac{1}{2}(T_1 + T_2)\Delta S_{12} < 0;$$

$$\Delta Q_{31} = 0.$$

Изменение энтропии: $\Delta S_{23} = -\Delta S_{12}$, $\Delta S_{31} = 0$.

Площадь цикла (площадь треугольника) равна сумме всех ΔQ_{ik} (с учетом знаков):

$$\oint \delta Q = \frac{1}{2}(T_1 - T_2)\Delta S_{12}.$$

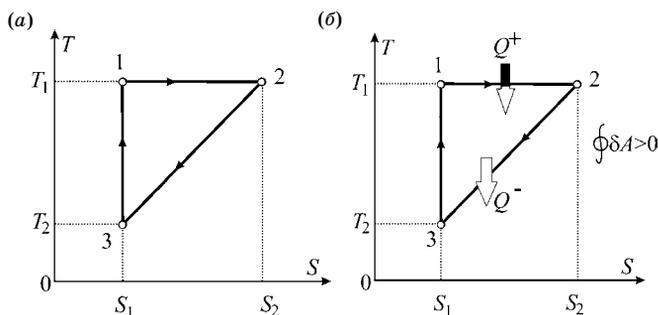


Рис. 7.5
Циклический процесс на T - S -диаграмме (а), определение знаков теплоты (б)

Определяя знак работы за цикл $\oint \delta A = \oint \delta Q > 0$, убеждаемся, что работающий по данному циклу механизм является тепловым двигателем, совершающим за цикл работу

$$\oint \delta A = \oint \delta Q = \frac{1}{2}(T_1 - T_2)\Delta S_{12}. \quad (7.26)$$

Используя (7.25) и (7.26), для КПД цикла получаем:

$$\eta = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{(T_1 - T_2)\Delta S_{12}/2}{T_1 \Delta S_{12}} = \frac{T_1 - T_2}{2T_1}.$$

Значение КПД составляет половину от КПД цикла Карно, работающего в том же температурном интервале. Однако этот результат не вытекает из того факта, что площадь данного цикла равна половине площади цикла Карно.

Ответ: $\eta = (1 - T_2/T_1)/2$.

7.2. ДВИГАТЕЛИ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Теоретически максимальный КПД достигается при использовании теплового двигателя, работающего по циклу Карно (рис. 7.6а). Практически же из-за малой разницы в наклонах изотерм и адиабат цикл Карно оказывается неэффективным. В поршневых двигателях внутреннего сгорания (рис. 7.6б, в) теплообмен производится не по изотермам, а по изохорам и/или изобарам. При этом циклы разделяются по типу процесса, в котором *теплота подводится*:

1) **цикл Отто** с подводом теплоты по изохоре (в **карбюраторных двигателях**, рис. 7.6б);

2) **цикл Дизеля** с подводом теплоты по изобаре (в двигателях с внутренним процессом смесеобразования, или в **дизелях**, рис. 7.6в);

3) циклы смешанного типа (см. задачи ниже).

Отдача теплоты во всех двигателях внутреннего сгорания происходит в изохорическом процессе.

В следующих двух задачах сравниваются КПД двигателей, использующих циклы Отто и Дизеля.

Следует заметить, что на практике рабочее вещество участвует, строго говоря, в незамкнутом процессе. Однако теоретические расчеты для замкну-

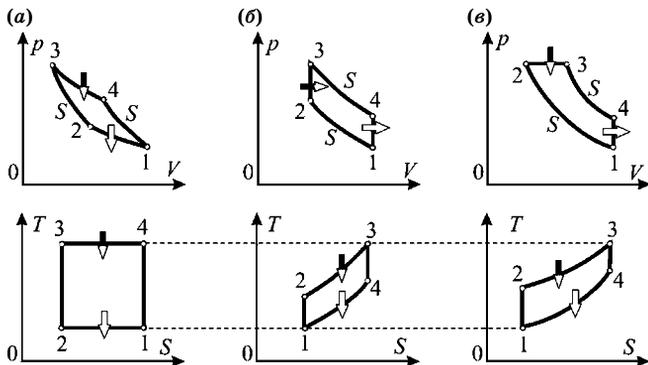


Рис. 7.6
Графическое сравнение цикла Карно (а) с циклами Отто (б) и Дизеля (в), заданными на p - V - и T - S -диаграммах. Максимальная и минимальная температура во всех циклах принята одинаковой

тых циклов имеют важное значение для определения влияния различных факторов на эффективность работы тепловых машин.

Задача 7.5. Вычислите КПД карбюраторного двигателя η_V и сравните его с КПД дизеля η_p . Максимальная температура обоих циклов T_3 одинакова (рис. 7.7). Считать известными также V_1 , T_1 и T_4 .

Решение. Обозначим окончание адиабатического процесса ($S = \text{const}$) цифрой 2 для карбюраторного двигателя (подвод теплоты по изохоре) и 2' — для дизельного (подвод теплоты по изобаре).

Используя T - S -диаграмму (рис. 7.7б), на которой площади Σ_{i-j} под кривыми процессов $i-j$ (с учетом знака) равны подводимой на этих процессах теплоте, можно провести предварительное сравнение КПД этих типов двигателей.

КПД карбюраторного двигателя:

$$\eta_V = \frac{\Sigma_{2-3} - \Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3}} = 1 - \frac{\Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3}},$$

для дизеля:

$$\eta_p = \frac{\Sigma_{2'-3} - \Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2'-3}} = 1 - \frac{\Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2'-3}}.$$

Поскольку $\Sigma_{2'-3} > \Sigma_{2-3}$, $\eta_p > \eta_V$.

Вычислим КПД *карбюраторного двигателя*. Используя определение теплосъемности, для теплоты на различных участках цикла имеем:

$$Q_{23V}^+ = C_V(T_3 - T_2);$$

$$Q_{41}^- = C_V(T_1 - T_4).$$

Записывая последовательно уравнения процессов (задача 7.1, п. 4) для цикла карбюраторного двигателя в T - V -координатах, определяем температуру T_2 :

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \\ T_3 V_2^{\gamma-1} &= T_4 V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow T_2 = \frac{T_1 T_3}{T_4}.$$

Используя полученные результаты, находим КПД карбюраторного двигателя:

$$\eta_V = 1 + \frac{Q_{41}^-}{Q_{23}^+} = 1 + \frac{C_V(T_1 - T_4)}{C_V(T_3 - T_1 T_3 / T_4)} = 1 - \frac{T_4}{T_3}.$$

Аналогично, при вычислении КПД *дизеля* записываем выражения для теплоты:

$$Q_{2'3p}^+ = C_p(T_3 - T_2');$$

$$Q_{41}^- = C_V(T_1 - T_4).$$

Записывая последовательно уравнения процессов дизельного двигателя в T - V -координатах, для T_2 получаем:

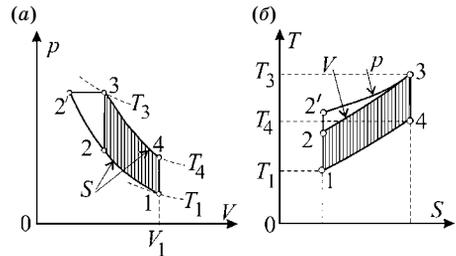


Рис. 7.7

Циклы карбюраторного двигателя (заштрихован) и дизеля (не заштрихован) на p - V - и T - S -диаграммах при одинаковой максимальной температуре T_3

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \\ T_2' / V_2' &= T_3 / V_2 \\ T_3 V_2^{\gamma-1} &= T_4 V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow T_2' = T_3 \left(\frac{T_1}{T_4} \right)^{1/\gamma}.$$

Находим КПД дизеля:

$$\eta_p = 1 + \frac{C_V(T_1 - T_4)}{C_p[T_3 - T_3(T_1/T_4)^{1/\gamma}]} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)/T_3}{\gamma[1 - (T_1/T_4)^{1/\gamma}]}.$$

Сравним КПД при $T_1 = 300$ К, $T_3 = 1500$ К, $T_4 = 1000$ К и $\gamma = 1,4$:

$$\eta_V = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \frac{1000}{1500} \approx 0,33;$$

$$\eta_p = 1 - \frac{(T_4 - T_1)/T_3}{\gamma[1 - (T_1/T_4)^{1/\gamma}]} = 1 - \frac{(1000 - 300)/1500}{1,4[1 - (300/1000)^{1/1,4}]} \approx 0,42.$$

Таким образом, получаем, что КПД дизельного двигателя больше: $\eta_p > \eta_V$.

Ответ: КПД дизеля $\eta_p = 1 - \frac{(T_4 - T_1)/T_3}{\gamma[1 - (T_1/T_4)^{1/\gamma}]}$, карбюраторного двигателя $\eta_V = 1 - T_4/T_3$.

Задача 7.6. Вычислите КПД карбюраторного двигателя и сравните его с КПД дизеля, если они имеют одинаковые степени сжатия $\varepsilon = V_1/V_2$ и отношения температур $\tau = T_4/T_1$ (рис. 7.8).

Решение. Обозначим состояние с максимальной температурой цифрой 3 для карбюраторного двигателя (подвод теплоты по изохоре) и 3' — для дизельного двигателя (подвод теплоты по изобаре).

Используя T - S -диаграмму, на которой площади Σ_{i-j} под кривыми процессов $i-j$ (с учетом знака) равны подводимой в этих процессах теплоте, можно провести качественное сравнение КПД этих типов двигателей.

КПД карбюраторного двигателя:

$$\eta_V = \frac{\Sigma_{2-3} - \Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3}} = 1 - \frac{\Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3}},$$

для дизеля:

$$\eta_p = \frac{\Sigma_{2-3'} - \Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3'}} = 1 - \frac{\Sigma_{4-1}}{\Sigma_{2-3'}}.$$

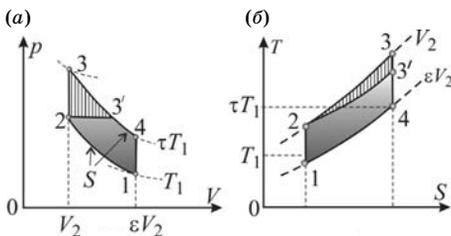


Рис. 7.8

Циклы карбюраторного двигателя (заштрихован) и дизеля (затемнен) на p - V - и T - S -диаграммах при одинаковой степени сжатия V_1/V_2

Поскольку $\Sigma_{2-3'} < \Sigma_{2-3}$, $\eta_p < \eta_V$.

Расчет КПД проведем по общей схеме, не опираясь на решение предыдущей задачи. Используя определение теплоемкости, для теплоты на различных участках цикла карбюраторного двигателя имеем:

$$Q_{23V}^+ = C_V(T_3 - T_2);$$

$$Q_{41}^- = C_V(T_1 - T_4).$$

Записывая последовательно уравнения процессов для цикла карбюра-

торного двигателя в T - V -координатах, определяем соотношения для температур:

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \\ T_3 V_2^{\gamma-1} &= T_4 V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} T_2/T_1 &= (V_1/V_2)^{\gamma-1} = \varepsilon^{\gamma-1}, \\ T_3/T_2 &= T_4/T_1 = \tau. \end{aligned}$$

Используя полученные результаты, преобразуем выражения для теплоты:

$$Q_{23V}^+ = C_V(T_3 - T_2) = C_V T_2(\tau - 1) = C_V T_1 \varepsilon^{\gamma-1}(\tau - 1);$$

$$Q_{41}^- = C_V(T_1 - T_4) = C_V T_1(1 - \tau)$$

и находим КПД карбюраторного двигателя:

$$\eta_V = 1 + \frac{Q_{41}^-}{Q_{23}^+} = 1 - \varepsilon^{1-\gamma}.$$

Аналогично, для дизеля имеем:

$$Q_{23'p}^+ = C_p(T_{3'} - T_2);$$

$$Q_{41}^- = C_V(T_1 - T_4).$$

Запишем последовательно уравнения процессов дизельного двигателя в T - V -координатах:

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \\ T_2/V_2 &= T_{3'}/V_{3'} \\ T_4 V_1^{\gamma-1} &= T_{3'} V_{3'}^{\gamma-1} \end{aligned} \right\}.$$

Из первого уравнения системы получаем $T_2/T_1 = \varepsilon^{\gamma-1}$. Возведем второе уравнение в степень $(\gamma - 1)$ и умножим на третье уравнение:

$$T_{3'}^\gamma = \varepsilon^{\gamma-1} T_4 T_2^{\gamma-1}.$$

Учитывая, что $T_2/T_1 = \varepsilon^{\gamma-1}$, из полученного соотношения находим:

$$\left(\frac{T_{3'}}{T_2}\right)^\gamma = \varepsilon^{\gamma-1} \frac{T_4}{T_2} = \varepsilon^{\gamma-1} \frac{T_4}{T_1} \frac{T_1}{T_2} = \tau.$$

Отсюда для теплоты получаем:

$$Q_{23'p}^+ = C_p(T_{3'} - T_2) = C_p T_2(\tau^{1/\gamma} - 1) = C_p T_1 \varepsilon^{\gamma-1}(\tau^{1/\gamma} - 1);$$

$$Q_{41}^- = C_V(T_1 - T_4) = C_V T_1(1 - \tau).$$

КПД дизеля:

$$\eta_p = 1 + \frac{Q_{41}^-}{Q_{23'p}^+} = 1 - \frac{\tau - 1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} [\tau^{1/\gamma} - 1]}.$$

Сравним КПД при $T_4/T_1 = \tau = 3$, $V_1/V_2 = \varepsilon = 4$ и $\gamma = 1,4$:

$$\eta_V = 1 - \varepsilon^{1-\gamma} \approx 0,42;$$

$$\eta_p = 1 + \frac{Q_{41}^-}{Q_{23'p}^+} = 1 - \frac{\tau - 1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} [\tau^{1/\gamma} - 1]} \approx 0,31.$$

Таким образом, КПД карбюраторного двигателя больше, чем дизельного: $\eta_V > \eta_p$.

Заметим, что проведенное сравнение — чисто теоретическое, так как у карбюраторного и дизельного двигателей не может быть одинаковых значений степени сжатия $\varepsilon = V_1/V_2$ (у дизелей ε в 2–2,5 раза больше, чем у карбюраторных двигателей).

Ответ: КПД дизеля $\eta_p = 1 - \frac{\tau - 1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} [\tau^{1/\gamma} - 1]}$, КПД карбюраторного двигателя $\eta_V = 1 - \varepsilon^{1-\gamma}$.

Задача 7.7. В некотором механизме осуществляется замкнутый цикл Стирлинга (рис. 7.9а) над 8 г кислорода (O_2 считается идеальным газом). Известно, что $T_1 = 350$ К, $T_2 = 280$ К и $V_2 = 3V_1$. Определить эффективность механизма и работу за цикл.

Решение. Изобразим заданный на T - V -диаграмме цикл на p - V -диаграмме (рис. 7.9б). Поскольку $|\Delta A_{12}| > |\Delta A_{34}|$ и $\oint \delta A > 0$, тепловой механизм является тепловым двигателем.

Для расчета КПД воспользуемся определением (7.6).

При вычислении работы газа за цикл учтем, что на изохорических участках цикла работа равна нулю, а на изотермических участках работа идеального газа описывается формулой (табл. 5.4):

$$\begin{aligned} \oint \delta A &= \Delta A_{12} + \Delta A_{34} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = \\ &= \nu R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R(T_1 - T_2) \ln 3. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Теплота, получаемая газом на изотермическом участке, где для идеального газа $\Delta U_{12} = 0$:

$$Q_{12}^+ = \Delta A_{12} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT_1 \ln 3.$$

Из определения теплоемкости находим теплоту, получаемую на изохорическом участке:

$$Q_{41}^+ = \nu C_V (T_1 - T_2).$$

Теплота, получаемая газом за цикл:

$$Q^+ = Q_{12}^+ + Q_{41}^+ = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu C_V (T_1 - T_2) = \nu [RT_1 \ln 3 + C_V (T_1 - T_2)]. \quad (7.28)$$

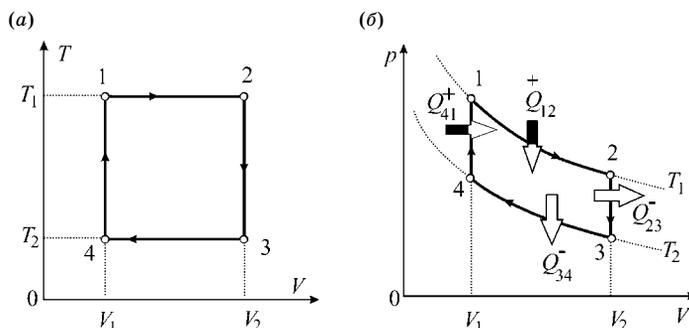


Рис. 7.9
Цикл Стирлинга на T - V - (а) и p - V -диаграммах (б)

Учитывая, что для кислорода в указанном интервале температур $C_V = \frac{5}{2}R$, и используя (7.27) и (7.28), для КПД находим

$$\eta = \frac{\oint \delta A}{Q^+} = \frac{\nu R(T_1 - T_2) \ln 3}{\nu [RT_1 \ln 3 + C_V(T_1 - T_2)]} = \frac{2 \ln 3 (T_1 - T_2)}{[T_1 \cdot 2 \ln 3 + 5(T_1 - T_2)]}.$$

Убедимся, что полученное значение КПД меньше КПД цикла Карно в том же температурном интервале:

$$\eta = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \cdot \frac{2 \ln 3}{2 \ln 3 + 5(1 - T_2/T_1)} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_K.$$

Подстановка числовых данных дает:

$$\eta = \frac{2 \ln 3 (T_1 - T_2)}{[2T_1 \ln 3 + 5(T_1 - T_2)]} = \frac{2 \ln 3 (350 - 280)}{[2 \cdot 350 \ln 3 + 5(350 - 280)]} \approx 0,14.$$

Ответ: $\eta = \frac{2 \ln 3 (T_1 - T_2)}{[T_1 \cdot 2 \ln 3 + 5(T_1 - T_2)]}$, $\oint \delta A = \nu R(T_1 - T_2) \ln 3$.

Задача 7.8. Определить КПД теплового двигателя, циклический процесс которого представлен на рис. 7.10а. Рабочее тело — идеальный газ с теплоемкостью C_V . Известны объемы $V_1 = 5$ л, $V_2 = 10$ л и отношение температур $T_2/T_1 = \alpha = 2,5$.

Решение. Так как КПД не зависит от массы рабочего тела, рассчитаем его для одного моля.

Геометрической фигурой циклического процесса является треугольник, и наиболее коротким путем вычисления КПД является использование формулы (7.6).

Работа за цикл численно равна его площади:

$$\begin{aligned} \oint \delta A = \Sigma &= \frac{1}{2}(p_2 - p_1)(V_2 - V_1) = \frac{1}{2} \left(\frac{RT_2}{V_2} - \frac{RT_1}{V_1} \right) (V_2 - V_1) = \\ &= \frac{RT_1}{2} \left(\frac{\alpha}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) (V_2 - V_1) = \frac{RT_1}{2} \left(\alpha \frac{V_1}{V_2} - 1 \right) \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right). \end{aligned} \quad (7.29)$$

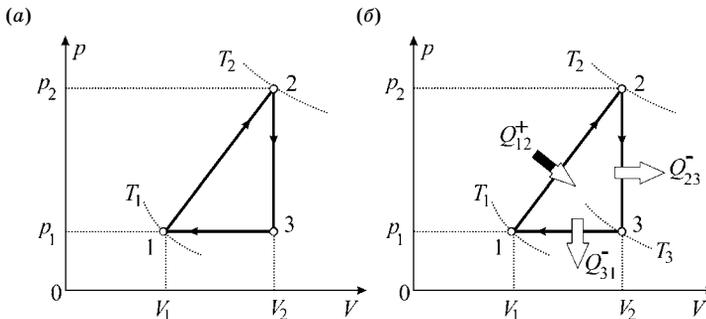


Рис. 7.10 Цикл теплового двигателя на p - V -диаграмме

Давления в формуле (7.29) выражены через известные температуры и объемы из уравнения состояния идеального газа.

Проведя через точки 1, 2, 3 кривые изоэнтропических процессов, убеждаемся, что теплота поступает только на участке 1–2. Поскольку процесс 1–2 не является политропическим, вычисляем Q_{12}^+ на основании I начала термодинамики:

$$Q_{12}^+ = \Delta U_{12} + \Delta A_{12}. \quad (7.30)$$

Изменение внутренней энергии ΔU_{12} моля идеального газа в процессе 1–2 определяется температурой начального и конечного состояний:

$$\Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1) = C_V T_1(\alpha - 1).$$

Работа ΔA_{12} — площадь под отрезком 1–2 (площадь трапеции):

$$\begin{aligned} \Delta A_{12} &= \frac{1}{2}(p_2 + p_1)(V_2 - V_1) = \frac{R}{2} \left(\frac{T_2}{V_2} + \frac{T_1}{V_1} \right) (V_2 - V_1) = \\ &= \frac{RT_1}{2} \left(\alpha \frac{V_1}{V_2} + 1 \right) \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right). \end{aligned}$$

Подставляя ΔU_{12} и ΔA_{12} в (7.30), получаем

$$Q_{12}^+ = \Delta U_{12} + \Delta A_{12} = C_V T_1(\alpha - 1) + \frac{RT_1}{2} \left(\alpha \frac{V_1}{V_2} + 1 \right) \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right). \quad (7.31)$$

Используя (7.29) и (7.31), находим КПД цикла:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\oint \delta A}{Q_{12}^+} = \frac{RT_1(\alpha V_1/V_2 - 1)(V_2/V_1 - 1)/2}{C_V T_1(\alpha - 1) + RT_1(\alpha V_1/V_2 + 1)(V_2/V_1 - 1)/2} = \\ &= \frac{(\alpha V_1/V_2 - 1)(V_2/V_1 - 1)}{2C_V(\alpha - 1)/R + (\alpha V_1/V_2 + 1)(V_2/V_1 - 1)}. \end{aligned}$$

Для одноатомного газа $C_V = 3R/2$ и $\eta \approx 0,04$.

Ответ: $\eta = \frac{(\alpha V_1/V_2 - 1)(V_2/V_1 - 1)}{2C_V(\alpha - 1)/R + (\alpha V_1/V_2 + 1)(V_2/V_1 - 1)}.$

7.3. ПРИНЦИП ДИНАМИЧЕСКОГО ОТОПЛЕНИЯ

Задача 7.9. Топливо сжигается в топке теплового двигателя, который приводит в действие тепловой насос. В тепловом насосе в качестве тела с минимальной температурой T_3 используется природный резервуар воды (грунтовая вода), а с максимальной температурой T_2 — вода в отопительной системе. Одновременно вода в отопительной системе служит холодильником теплового двигателя (рис. 7.11). Определить теоретическое (без потерь) количество теплоты, которое может получить отопительная система от сжигания $m = 1$ кг каменного угля, если удельная теплота сгорания угля $\bar{L} = 8000$ ккал/кг, температура в котле паровой машины $T_1 = 210^\circ\text{C}$, температура воды в отопительной системе $T_2 = 60^\circ\text{C}$, температура грунтовой воды $T_3 = 15^\circ\text{C}$.

Решение.

1-й способ. Положим, что тепловой двигатель и тепловой насос работают по циклу Карно (как наиболее эффективному).

Тепловой двигатель получает теплоту $Q_1 = \bar{L}m = 1 \cdot 8 \cdot 10^3 \text{ ккал/кг} = 3,3 \cdot 10^7 \text{ Дж/кг}$ от сжигания топлива. Часть этой теплоты $Q_2 = -|Q_2|$ передается отопительной системе как холодильнику. Будем в дальнейшем использовать модули энергетических величин.

Из формулы для КПД теплового двигателя

$$\eta_{\text{т.д.}} = \frac{|\Delta A|}{|Q_1|} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (7.32)$$

находим передаваемую отопительной системе теплоту:

$$|Q_2| = |Q_1| \frac{T_2}{T_1} \quad (7.33)$$

и работу, приводящую в действие тепловой насос:

$$|\Delta A| = (1 - T_2/T_1)|Q_1|. \quad (7.34)$$

Тепловой насос использует работу (7.34) с эффективностью (7.8):

$$\eta_{\text{т.н.}} = \frac{|Q_3|}{|\Delta A|} = \frac{|Q_3|}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{T_2}{T_2 - T_3}. \quad (7.35)$$

Из (7.35) находим теплоту, передаваемую насосом отопительной системе:

$$|Q_3| = \frac{T_2}{T_2 - T_3} [|Q_1| - |Q_2|] = |Q_1| \frac{T_2(T_1 - T_2)}{T_1(T_2 - T_3)}.$$

Таким образом, суммарное количество теплоты, получаемое отапливаемым помещением:

$$Q = |Q_2| + |Q_3| = |Q_1| \frac{T_2}{T_1} + |Q_1| \frac{T_2(T_1 - T_2)}{T_1(T_2 - T_3)} = |Q_1| \frac{T_2(T_1 - T_3)}{T_1(T_2 - T_3)}.$$

Эффективность всей отопительной системы:

$$\eta_{\text{о.с.}} = \frac{Q}{|Q_1|} = \frac{|Q_2| + |Q_3|}{|Q_1|} = \frac{T_2(T_1 - T_3)}{T_1(T_2 - T_3)} = \frac{333 \cdot (483 - 288)}{483 \cdot (333 - 288)} \approx 3. \quad (7.36)$$

Следовательно, динамическое отопление очень выгодно, так как отопительная система получает теплоты в три раза больше, чем просто от сжигания топлива:

$$Q = \eta_{\text{о.с.}} |Q_1| \approx 3 |Q_1| = 3 \bar{L}m = 24\,000 \text{ ккал} \approx 9,9 \cdot 10^7 \text{ Дж}.$$

Вопрос для самопроверки. Отопительная система получает больше теплоты, чем может дать топливо. Не нарушается ли при этом закон сохранения энергии?

Ответ: рассмотрим энергетический баланс в каждом из тепловых механизмов.

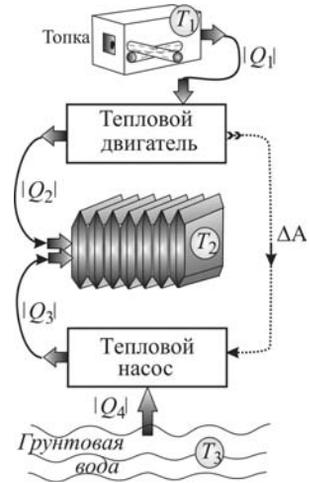


Рис. 7.11
Иллюстрация принципа динамического отопления

Тепловой двигатель *получает* энергию в виде теплоты $|Q_1|$ сгорания топлива, а *отдает* в виде работы $|\Delta A|$ и компенсации $|Q_2|$, передаваемой отопительной системе (как холодильнику):

$$|Q_1| = |Q_2| + |\Delta A|. \quad (7.37)$$

Тепловой насос *получает* энергию в виде работы $|\Delta A|$ и получает теплоту $|Q_4|$ от грунтовой воды, а *отдает* теплоту $|Q_3|$ в отопительную систему:

$$|\Delta A| + |Q_4| = |Q_3|. \quad (7.38)$$

Из (7.37) и (7.38) получаем для теплоты, поступающей в отопительную систему:

$$Q = |Q_2| + |Q_3| = |Q_1| + |Q_4|.$$

Таким образом, за счет совместной работы двух тепловых механизмов в отопительную систему поступает не только теплота $|Q_1|$ от сгорания топлива, но и теплота $|Q_4|$ от грунтовых вод. Закон сохранения энергии при этом не нарушается.

Ответ: $Q = |Q_1| \frac{T_2(T_1 - T_3)}{T_1(T_2 - T_3)} \approx 3|Q_1| \approx 9,9 \cdot 10^7$ Дж.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

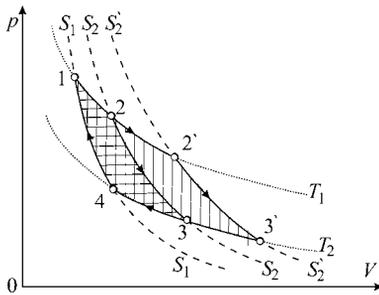


Рис. D7.1

Задача D7.1. Два тепловых двигателя работают по циклу Карно. Цикл первого двигателя $1-2-3-4-1$ (рис. D7.1), второго $1'-2'-3'-4'-1'$. Площадь второго цикла (с вертикальной штриховкой) приблизительно в два раза больше площади первого цикла (с горизонтальной штриховкой). Сравните совершаемые двигателями работы за цикл и КПД циклов.

Ответ: $\oint_I \delta A < \oint_{II} \delta A, \eta_I = \eta_{II}$.

Задача D7.2. Холодопроизводительность установки $\delta Q^+ / dt = 1 \cdot 10^6$ кДж/ч. Температура охлаждаемого помещения $T_2 = -20^\circ\text{C}$, окружающей среды $T_1 = +20^\circ\text{C}$. Определить минимально необходимую теоретическую мощность N двигателя холодильной установки и максимально возможное значение холодильного коэффициента η_x (эффективность холодильной установки).

Ответ: $\eta_x = \frac{Q^+}{|\oint \delta A|} = \frac{1}{\eta_{\text{тр}}} - 1 = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{253}{293 - 253} \approx 6,3;$

$$N = \frac{d|\oint \delta A|}{dt} = \frac{1}{\eta_x} \frac{\delta Q^+}{dt} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \cdot \frac{\delta Q^+}{dt} = 1,58 \cdot 10^5 \frac{\text{кДж}}{\text{час}} \approx 44 \text{ кВт}.$$

Задача D7.3. Холодильная установка работает по циклу Карно в интервале температур $T_1 = +10^\circ\text{C}$ и $T_2 = -5^\circ\text{C}$. Мощность двигателя $N = 10$ кВт. На сколько изменится холодильный коэффициент и мощность двигателя, если T_1 увеличится, а T_2 уменьшится на одну и ту же величину $\Delta T = 2^\circ\text{C}$?

$$\begin{aligned} \text{Ответ: } \Delta\eta_x &= \eta_x'' - \eta_x' = \frac{T_2 - \Delta T}{T_1 - T_2 + 2\Delta T} - \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \\ &= \frac{-\Delta T(T_1 + T_2)}{(T_1 - T_2)^2 + 2\Delta T(T_1 - T_2)} \approx -3,9; \\ \Delta N &= N'' - N' = N' \left(\frac{\eta_x'}{\eta_x''} - 1 \right) = \\ &= \frac{N' \cdot \Delta T(T_1 + T_2)}{(T_1 - T_2)(T_2 - \Delta T)} \approx +2,8 \text{ кВт.} \end{aligned}$$

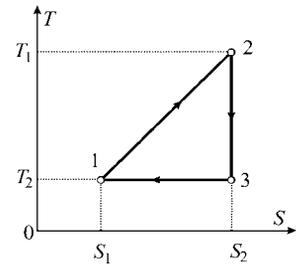


Рис. D7.2

Задача D7.4. Какую минимальную работу нужно совершить, чтобы при температуре окружающей среды $T_2 = 25^\circ\text{C}$ и давлении 1 атм заморозить $m = 100$ г воды, имеющей температуру $T_1 = 0^\circ\text{C}$? Теплота плавления льда при нормальных условиях $L = 6,01$ кДж/моль.

Ответ: эффективность холодильной машины, работающей по циклу Карно, $\eta_x = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \approx 10,9$. Получаемая холодильником теплота $Q^+ = L \cdot m/M = 6,01 \cdot 10^3 \cdot 0,1 / (18 \cdot 10^{-3}) \approx 3,3 \cdot 10^4$ Дж.

Работа $\Delta A_x = Q^+ / \eta_x = 3,34 \cdot 10^4 / 10,92 \approx 3,1$ кДж.

Задача D7.5. Вычислите КПД цикла, площадь диаграммы которого равна «половине» площади диаграммы цикла Карно (рис. D7.2). Температуры T_1 и T_2 известны. Ответ сравните с ответом задачи 7.4.

$$\text{Ответ: } \eta = \frac{\oint \delta Q}{Q^+} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}.$$

Задача D7.6. Цикл Дизеля. Точка 1 (рис. 7.6в) на диаграмме работы дизеля соответствует исходному состоянию, при котором цилиндр заполнен воздухом. После процесса 1–2 адиабатического сжатия открывается вентиль и в цилиндр под давлением подается жидкое топливо, которое воспламеняется (точка 2) при высокой температуре. Во время горения топлива (процесс 2–3) газ изобарически расширяется. В точке 3 подача топлива прекращается и происходит адиабатическое расширение (3–4). В точке 4 открывается выхлопной клапан и давление в цилиндре быстро падает. Сравните КПД цикла Дизеля и цикла Карно в одинаковых температурных пределах: $T_1 = 350$ К, $T_2 = 2000$ К, если максимальное и минимальное давление $p_2 = p_3 = 34$ атм, $p_1 = 0,56$ атм.

Ответ: $\eta_D = 0,56$, $\eta_K = 0,82$.

Задача D7.7. Анализируя результаты задач 7.5 и 7.6, можно сделать вывод, что для лучшего использования подводимого тепла целесообразно часть

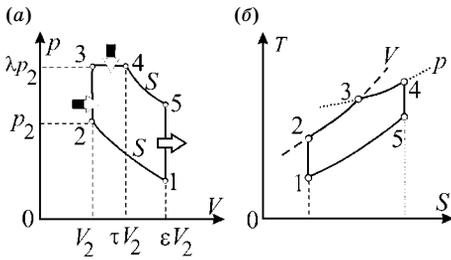


Рис. D7.3

тепла подводить к газу изохорическим процессом, а часть — передавать газу при $p = \text{const}$. Такой вид цикла для поршневого двигателя называется **смешанным**. Практически все поршневые двигатели внутреннего сгорания работают по смешанному циклу. При этом у карбюраторных двигателей большая часть тепла передается в процессе $V = \text{const}$, а у дизелей — в процессе $p = \text{const}$.

Пусть задан циклический процесс смешенного типа (рис. D7.3), причем $V_1/V_2 = \varepsilon$, $V_4/V_2 = \tau$, $p_3/p_2 = \lambda$. Определите КПД цикла.

Ответ: из уравнений процессов находим соотношения для давлений:

$$\left. \begin{aligned} p_1 V_1^\gamma &= p_2 V_2^\gamma \\ p_5 V_1^\gamma &= p_3 V_4^\gamma \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} p_1 &= p_2 \varepsilon^{-\gamma} \\ p_5 / p_1 &= (p_3 / p_2)(V_4 / V_2)^\gamma = \lambda \tau^\gamma. \end{aligned}$$

Используя полученные соотношения и данные задачи, для теплоты на разных участках цикла имеем:

$$Q_{23}^+ = C_V(T_3 - T_2) = C_V T_2(T_3/T_2 - 1) = C_V(p_2 V_2 / R)(\lambda - 1);$$

$$Q_{34}^+ = C_p(T_4 - T_3) = \frac{C_p}{R}(p_3 V_4 - p_3 V_2) = \frac{C_p}{R} p_3 V_2(\tau - 1) = \frac{C_p}{R} p_2 V_2 \lambda(\tau - 1);$$

$$Q_{51}^- = C_V(T_1 - T_5) = \frac{C_V}{R}(p_1 V_1 - p_5 V_1) = \frac{C_V}{R} p_1 V_1(1 - \lambda \tau^\gamma) = \frac{C_V}{R} p_2 V_2 \varepsilon^{1-\gamma}(1 - \lambda \tau^\gamma).$$

Получаем выражение для КПД:

$$\eta_p = 1 + \frac{Q_{51}^-}{Q_{23}^+ + Q_{34}^+} = 1 - \frac{\varepsilon^{1-\gamma}(\lambda \tau^\gamma - 1)}{\gamma \lambda(\tau - 1) + \lambda - 1}.$$

Задача D7.8. Двигатель дизеля имеет мощность $N = 200$ кВт и расходует топлива $m = 50$ кг/час. Теплота сгорания $\Delta H_{\text{сгор}} = 40\,000$ кДж/кг. Определить КПД цикла.

Ответ: $\eta = 0,36$.

Задача D7.9. В качестве топлива в двигателе внутреннего сгорания используется октан. Октан (углеводород C_8H_{18} , $M = 114,2$ г/моль) применяется как эталонное топливо для определения сортности бензина. Является компонентом авиационного бензина. Энтальпия сгорания (табл. 8.3 и п. 15.7) октана $\Delta H_{\text{сгор}} = -5474,4$ кДж/моль. Рабочая температура цилиндра двигателя $T_1 = 2000^\circ\text{C}$, температура на выходе $T_2 = 800^\circ\text{C}$. На какую максимальную высоту может подняться автомобиль массой $m_A = 1500$ кг, израсходовав $m_0 = 1$ кг октана?

Ответ: максимальная величина работы возможна у двигателя, работающего по обратимому циклу Карно с КПД $\eta = 1 - T_2/T_1$:

$$\Delta A = \eta Q^+ = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \frac{|\Delta H_{\text{сгор}}| m_0}{M},$$

которая совершается по поднятию автомобиля $\Delta A = m_A g h$. Таким образом,

$$h = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \frac{|\Delta H_{\text{сгор}}| m_0}{M m_A g} = \left(1 - \frac{1073}{2273}\right) \frac{5474,4 \cdot 10^3 \cdot 1}{114,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1500 \cdot 9,8} \approx 1,7 \text{ км.}$$

Задача D7.10. Вычислите КПД двигателя, работающего по **циклу Эрикасона**, состоящего из двух изотерм и двух изобар. Рабочим веществом является идеальный газ с показателем адиабаты γ . Максимальные температура и давление T_1 и p_1 , минимальные — T_2 и p_2 .

$$\text{Ответ: } \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{T_1 - T_2}{\ln(p_1/p_2)}}.$$

Задача D7.11. Рабочим веществом двигателя, работающего по **циклу Ленуара** (1–2 — изохорический, 2–3 — адиабатический, 3–1 — изобарический процессы (рис. D7.4a)), является идеальный газ с показателем адиабаты γ . Вычислить КПД двигателя, если известна степень повышения давления $\alpha = p_2/p_1$.

$$\text{Ответ: } \eta = 1 - \frac{\gamma(\alpha^{1/\gamma} - 1)}{\alpha - 1}.$$

Задача D7.12. В исходном состоянии идеальный газ при температуре T_1 занимает объем V_1 . После изохорического охлаждения до температуры T_2 газ изотермически сжимается и в результате изобарического расширения возвращается в исходное состояние. Что более выгодно для повышения КПД цикла: повышение температуры T_1 на δT или понижение температуры T_2 на ту же по модулю величину?

Ответ: $\delta\eta_1 = \frac{B}{T_1} \delta T$, $\delta\eta_2 = \frac{B}{T_2} \delta T$, где $B = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \frac{T_1 \ln T_1 / T_2}{(T_1/T_2 - 1)^2 T_2}$. Выгоднее понизить температуру T_2 .

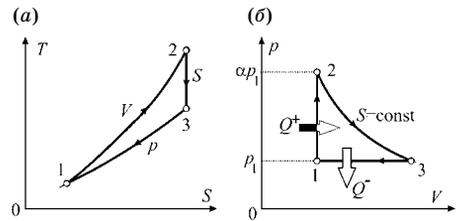


Рис. D7.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ПОТЕНЦИАЛЫ

В ключе к сложившейся задаче нас поражает, прежде всего, именно его простота, его гармоническая очевидность, которая открывается нам лишь после нескладных, искусственных попыток.

В. Набоков. «Король, дама, валет»

8.1. ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика применяется практически во всех областях науки и техники. Исторически сложились два термодинамических пути исследования макроскопических систем: метод циклов и метод термодинамических функций, разработанный Дж. У. Гиббсом (J. W. Gibbs). Метод циклов, требующий искусственных построений при решении практических задач, со временем уступил место методу термодинамических потенциалов, широко распространенному в настоящее время.

Выше термодинамическими параметрами равновесного состояния считались p , V , T , а внутренняя энергия U и энтропия S — некоторыми функциями этих переменных. Однако и U , и S также можно использовать в роли переменных, так как они являются функциями состояния. При этом число независимых параметров остается равным трем (включая N).

Термодинамические потенциалы — это термодинамические функции определенного набора термодинамических параметров, позволяющие найти все термодинамические характеристики системы как функции этих параметров. Существует много термодинамических потенциалов. Все они связаны между собой. Термодинамические потенциалы являются функциями состояния, т. е. их изменение в любом замкнутом процессе (цикле) равно нулю.

Вспомним, например, *механическую* потенциальную энергию материальной точки в поле силы тяжести. Это потенциальная функция только координат материальной точки, и при выбранном условии нормировки она имеет определенное значение в каждой точке пространства. *В термодинамике число независимых параметров, определяющих состояние системы, равно или двум (при условии неизменности числа частиц в системе $N = \text{const}$), или трем (при возможности изменения состава системы).* Поэтому потенциальные функции в термодинамике, называемые термодинамическими потенциалами, являются функциями соответственно или двух, или трех переменных.

Рассмотрим некоторые термодинамические потенциалы (для ряда пар переменных) при условии, что число частиц в системе не изменяется. Термодинамические потенциалы, так же как и механическая потенциальная энер-

гия, при определенном выборе начала отсчета энергии (нормировке) имеют определенное значение при задании соответствующей пары переменных. При переходе в другое состояние, с другими значениями этой пары переменных, изменение потенциала записывается через полный дифференциал.

Являясь функциями состояния, термодинамические потенциалы используются для описания как равновесных (обратимых), так и неравновесных процессов (при этом начальное и конечное состояния считаются равновесными). Параметры состояния, соответствующие термодинамическому потенциалу, называются **естественными переменными** для этого потенциала.

8.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ СИСТЕМ С ПОСТОЯННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Из первого начала термодинамики следует, что внутренняя энергия является функцией естественных переменных S и V :

$$dU(S, V) = TdS - pdV. \quad (8.1)$$

Если процесс изохорический ($V = \text{const}$), то $\delta A = 0$ и теплота становится функцией состояния: ее элементарное количество равно полному дифференциалу внутренней энергии:

$$\boxed{\delta Q_V = dU}. \quad (8.2)$$

ЭНТАЛЬПИЯ

Для изобарического процесса ($p = \text{const}$), в котором совершается *только работа по изменению объема*, I начало термодинамики можно записать в виде:

$$\delta Q = d(U + pV). \quad (8.3)$$

Функция

$$H = U + pV \quad (8.4)$$

называется энтальпией, или теплосодержанием, или тепловой функцией системы.

Чтобы определить, какой паре переменных соответствует энтальпия, найдем полный дифференциал энтальпии:

$$dH = dU + d(pV) = (TdS - pdV) + pdV + Vdp = \underline{TdS + Vdp} = dH(S, p).$$

Таким образом, энтальпия является *функцией энтропии и давления*:

$$dH(S, p) = TdS + Vdp. \quad (8.5)$$



При *изобарическом процессе* при неизменности числа частиц теплота, поглощенная системой, является полным дифференциалом согласно (8.3):

$$dH(S, p) = TdS = \delta Q_p \quad \text{или} \quad \Delta H(S, p) = \Delta Q_p \quad \text{при} \quad \delta A' = 0. \quad (8.6)$$

Из (8.6) следует, что для изобарических процессов ($p = \text{const}$)

$$\boxed{dH = \nu C_p dT.} \quad (8.7)$$

Величина $-\Delta H(S, p) = -\Delta Q_p$ для химических реакций, происходящих при постоянном давлении, называется **тепловым эффектом реакции**.

Химическая реакция называется **экзотермической**, если в процессе реакции теплота выделяется, и **эндотермической**, если теплота поглощается.

Существует следующее *правило знаков* для энтальпии:

1) если при образовании химического соединения теплота выделяется (реакция экзотермическая), то $\Delta H < 0$;

2) если теплота поглощается (реакция эндотермическая), то $\Delta H > 0$.



Вывод. Элементарное количество теплоты выражается либо через полный дифференциал от внутренней энергии при изохорических процессах, либо через полный дифференциал энтальпии в изобарических процессах.

Аналогично вычислению изохорической теплоемкости через производную от внутренней энергии $C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$, изобарическая теплоемкость может быть вычислена через производную от энтальпии (8.7):

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p.$$

Задача 8.1. Определите изменение энтальпии (теплосодержания) одного моля идеального газа в обратимом адиабатическом процессе при переходе из состояния (V_1, T_1) в состояние (V_2, T_2) . Теплоемкость C_p газа в этом интервале температур постоянна.

Решение. Воспользуемся определением энтальпии:

$$dH = d(U + pV) = (dU + pdV) + Vdp.$$

Так как в адиабатическом процессе $dU + pdV = \delta Q = 0$, то

$$dH = Vdp;$$

$$\Delta H = \int dH = \int Vdp. \quad (8.8)$$

Записывая уравнение адиабатического процесса в p - V -параметрах $p = p_1 V_1^\gamma / V^\gamma$ и интегрируя (8.8), находим

$$\Delta H = \int Vd\left(\frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}\right) = \frac{\gamma p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \cdot V^{1-\gamma} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{\gamma p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}].$$

Учтем теперь, что для идеального газа, во-первых, $\gamma/(\gamma - 1) = C_p/R$ и, во-вторых, из уравнения процесса в T - V -параметрах следует $V_2^{1-\gamma} / V_1^{1-\gamma} = T_2 / T_1$, а из уравнения состояния $p_1 V_1 = RT_1$. Получаем:

$$\Delta H = \frac{\gamma p_1 V_1}{\gamma - 1} [V_2^{1-\gamma} / V_1^{1-\gamma} - 1] = C_p T_1 [T_2 / T_1 - 1] = C_p (T_2 - T_1).$$

Для *изобарических процессов* (не только с идеальными газами) изменение энтальпии также выражается соотношением $\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$ (8.7).

Поскольку энтальпия является функцией состояния, т. е. изменение энтальпии при переходе из состояния 1 в какое-либо состояние 2 не зависит от формы пути, можно выбрать путь, состоящий из совокупности адиабатического и изобарического процессов. Тогда получим, что для идеального газа изменение энтальпии будет определяться только температурой газа в состояниях 1 и 2:

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1),$$

т. е. энтальпия идеального газа изменяется подобно внутренней энергии $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$.

Ответ: $\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$.

Рассмотрим, с помощью каких термодинамических потенциалов и в каких процессах элементарная работа может быть представлена через полный дифференциал.

8.3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

На основании I начала термодинамики элементарная работа

$$-\delta A = dU - \delta Q = dU - TdS \quad (8.9)$$

в условиях *изотермического процесса* может быть представлена через полный дифференциал

$$-\delta A = d(U - TS) \quad (8.10)$$

функции

$$F = U - TS, \quad (8.11)$$

называемой свободной энергией Гельмгольца.



Если при изотермическом процессе свободная энергия уменьшается, то система совершает работу $\delta A > 0$, равную убыли свободной энергии:

$$\Delta A_T = -\Delta F = F_1 - F_2. \quad (8.12)$$

Полный дифференциал dF свободной энергии:

$$dF = dU - d(TS) = (TdS - pdV) - d(TS) = -SdT - pdV = dF(T, V). \quad (8.13)$$

Это означает, что *естественными переменными для свободной энергии* являются параметры (T, V) .

На основании (8.11) внутренняя энергия может быть представлена как сумма двух слагаемых: $U = F + TS$. В *изотермическом обратимом* процессе только часть внутренней энергии, равная F , может быть превращена в работу (8.12). Поэтому энергия Гельмгольца получила название *свободной* (т. е. той части внутренней энергии, которую можно использовать для совершения работы). Вторая часть, равная TS , не может быть превращена в работу в том же процессе и называется по Гельмгольцу «*связанной энергией*».

Связанная энергия равна произведению температуры и энтропии, а следовательно, с молекулярной точки зрения *связанная энергия зависит от хаотического теплового движения частиц* системы.

Свободная энергия аналогична **механической потенциальной** энергии системы. Рассмотрим упруго деформированную пружину и очень медленный изотермический процесс уменьшения величины деформации. Процесс производится медленно, чтобы его можно было считать обратимым. При этом скорость движения тела и кинетическая энергия близки к нулю. Рассматриваемая система обладает потенциальной энергией деформированной пружины (свободной энергией), которая может быть превращена в работу, и связанной энергией молекулярного движения и межмолекулярного взаимодействия, которая в механике не рассматривается.

8.4. ПОТЕНЦИАЛ ГИББСА

Для получения еще одного термодинамического потенциала выделим из полной работы полезную работу (п. 5.2): $\delta A = \delta A_V + \delta A'$.

Для *изобарического* процесса:

$$-\delta A' = dU + p dV - \delta Q = d(U + pV) - T dS = dH - T dS.$$

Если процесс *изобарно-изотермический*, то

$$-\delta A' = d(H - TS). \quad (8.14)$$

Термодинамическая функция

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (8.15)$$

называется термодинамическим *потенциалом Гиббса* или свободной энергией Гиббса.

Энергия Гиббса является той частью теплосодержания системы $H = G + TS$, которую *система может превратить в полезную работу* (8.14):

$$\boxed{\delta A' = -dG}. \quad (8.16)$$

Поэтому энергия Гиббса получила название *свободной* (как и свободная энергия Гельмгольца).

Важно отметить, что в изотермическом процессе изменение свободной энергии Гельмгольца (8.12) равно *полной работе*, а в изобарно-изотермическом процессе изменение потенциала Гиббса (8.16) определяет величину только *полезной работы*.

Находя полный дифференциал от потенциала Гиббса, получаем, что естественными переменными потенциала являются *температура и давление*:

$$dG = dH - d(TS) = (TdS + Vdp) - d(TS) = \underline{-SdT + Vdp}. \quad (8.17)$$



В условиях постоянства температуры и давления процессы (в химии — реакции) самопроизвольно могут протекать только в сторону уменьшения энергии Гиббса.

Запишем дифференциал энергии Гиббса в виде

$$dG(T, P) = dH - TdS. \quad (8.18)$$

При *низких температурах*, когда вторым членом в (8.18) можно пренебречь,

$$dG \approx dH, \quad (8.19)$$

т. е. самопроизвольно могут протекать только **экзотермические реакции**, проходящие с выделением теплоты, когда $dH < 0$.

При *высоких температурах* можно пренебречь первым членом по сравнению со вторым, тогда

$$dG \approx -TdS, \quad (8.20)$$

т. е. самопроизвольно могут протекать только реакции, сопровождающиеся ростом энтропии $dS > 0$.

Примечание. Выражения для термодинамических потенциалов представляют собой определенные комбинации известных термодинамических параметров состояния. Можно ли обойтись без них? Можно. В чем же их преимущество? Отметим некоторые из них.

1. В отличие от теплоты δQ и работы δA изменение термодинамических потенциалов не зависит от формы пути (процесса).

2. Внутренняя энергия и энтальпия связывают передачу теплоты с изменением температуры термодинамической системы: $dU = C_V dT$ (при $V = \text{const}$) и $dH = C_p dT$ (при $p = \text{const}$).

3. Производные от термодинамических потенциалов также являются функциями состояния, характеристиками термодинамической системы (п. 8.4).

4. Особенно удобно использование термодинамических потенциалов при рассмотрении процессов, в которых один из термодинамических потенциалов остается неизменным. К таким процессам относится, например, дросселирование — изоэнтальпический процесс (гл. 13), а равенство потенциалов Гиббса разных фаз вещества определяет условие термодинамического равновесия фаз (гл. 11).

5. Термодинамические потенциалы широко используются для описания химических реакций: определения возможности протекания реакции, направления процесса и условий равновесного состояния.

8.5. ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

В ряде физических процессов и в большинстве химических реакций число частиц не остается постоянным, а изменяется в ходе реакции (процесс диссоциации является одним из примеров таких химических реакций).

Так как объем V , энтропия S и внутренняя энергия U являются аддитивными величинами, т. е. их значения пропорциональны числу частиц в системе: $V = NV_1$, $S = NS_1$, $U = NU_1$, а давление и температура являются интенсивными параметрами, все термодинамические потенциалы: внутренняя энергия $U(S, V)$, энтальпия $H(S, p) = U + pV$, свободная энергия $F(V, T) = U - TS$

и потенциал Гиббса $G(T, p) = H - TS = U + PV - TS$ также являются аддитивными величинами, пропорциональными числу частиц:

$$\text{внутренняя энергия } U(S, V, N) = N \cdot U_1(S/N, V/N); \quad (8.21)$$

$$\text{энтальпия } H(S, p, N) = N \cdot H_1(S/N, p); \quad (8.22)$$

$$\text{свободная энергия } F(V, T, N) = N \cdot F_1(V/N, T); \quad (8.23)$$

$$\text{потенциал Гиббса } G(T, p, N) = N \cdot G_1(T, p). \quad (8.24)$$

Здесь индекс 1 у всех параметров и потенциалов соответствует значению данной функции в пересчете на одну частицу. Заметим, что отдельная частица никакими термодинамическими свойствами не обладает, а речь идет о значении термодинамического параметра, приходящемся в среднем на одну частицу.

Потенциал Гиббса в расчете на одну частицу не зависит от числа частиц: $G_1(T, p) \neq G_1(N)$ (8.24) (так как зависит только от интенсивных переменных p и T) и называется **химическим потенциалом**.

Для чистого вещества (однокомпонентной системы) химический потенциал:

$$\mu = (\partial G / \partial N)_{p, T} = G_1(p, T). \quad (8.25)$$

Таким образом, потенциал Гиббса G линейно связан с химическим потенциалом μ :

$$G(T, p) = N \cdot \mu. \quad (8.26)$$

Химический потенциал является термодинамическим потенциалом открытых систем. Заметим, что химический потенциал может быть определен по изменению любого потенциала при изменении числа частиц:

$$\mu = (\partial U / \partial N)_{S, V} = (\partial H / \partial N)_{S, P} = (\partial F / \partial N)_{T, V} = (\partial G / \partial N)_{p, T}. \quad (8.27)$$

С учетом возможности изменения числа частиц в системе дифференциалы термодинамических потенциалов в процессе записываются в виде:

$$dU(S, V, N) = TdS - pdV + \mu dN; \quad (8.28)$$

$$dH(S, p) = TdS + Vdp + \mu dN; \quad (8.29)$$

$$dF(V, T) = -SdT - pdV + \mu dN; \quad (8.30)$$

$$dG(T, p) = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (8.31)$$

На практике удобно использовать все термодинамические величины не в расчете на одну частицу, а в расчете *на один моль вещества*. Тогда молярный химический потенциал равен потенциалу Гиббса для одного моля, а потенциал Гиббса всей системы связан с числом молей ν и молярным химическим потенциалом μ соотношением:

$$G(p, T) = \nu \cdot \mu. \quad (8.32)$$

Так как химический потенциал — это потенциал Гиббса (нормированный или на одну частицу или на один моль вещества), который в состоянии равновесия достигает своего минимума и не изменяется ($dG = 0$), и химический потенциал в состоянии равновесия в любой части системы должен быть одинаков. Таким образом, **состояние термодинамического равновесия открытой системы** (с переменным числом частиц) характеризуется тремя условиями:

$$\left. \begin{array}{l} p = \text{const} \\ T = \text{const} \\ \mu = \text{const} \end{array} \right\} \text{ во всех точках системы.}$$

Химический потенциал является величиной интенсивной, он связан с природой частиц и силами их взаимодействия. С термодинамической точки зрения он равен изменению энергии системы при внесении (или удалении) одной частицы (или одного моля в случае молярного химического потенциала).

Замечание. Существует бесчисленное множество термодинамических функций состояния, так как любая функция от известной термодинамической функции также является термодинамической функцией.

Однако происходящие в природе процессы, а также процессы, используемые для практического применения, чаще всего проводятся или при постоянном давлении и/или при постоянной температуре, и/или в закрытом объеме (т. е. при $V = \text{const}$). Поэтому наряду с энтропией термодинамические потенциалы H , F , G имеют огромное значение для описания этих процессов.

Рассмотренные выше термодинамические потенциалы еще называются **характеристическими термодинамическими функциями**, так как их частные производные по естественным переменным равны тем или иным параметрам состояния (см. (8.36)–(8.39)). Термодинамические потенциалы измеряются экспериментально или рассчитываются теоретически для индивидуальных веществ, а полученные данные сводятся в справочники (табл. 8.5, 15.1, 15.4).

8.6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ПАРАМЕТРЫ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ. СООТНОШЕНИЯ МАКСВЕЛЛА

Из математики известно, что полный дифференциал функции $\Phi(x, y)$ двух переменных x и y выражается соотношением

$$d\Phi = Mdx + Ndy, \quad (8.33)$$

где $M(x, y)$ и $N(x, y)$ также функции x и y . Из определения полного дифференциала следует, что

$$M = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_y, \quad N = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_x. \quad (8.34)$$

Перекрестные вторые частные производные равны друг другу, так как дифференциал является полным: $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial x}$. Поэтому имеем:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad (8.35)$$

Сравнивая (8.33) с дифференциалами от термодинамических потенциалов по естественным переменным (8.28)–(8.31), по аналогии с (8.34) получаем *формулы для определения термодинамических параметров равновесного состояния по известным потенциалам при постоянном числе частиц* $N = \text{const}$:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S; \quad (8.36)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S; \quad (8.37)$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T; \quad (8.38)$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \quad (8.39)$$

По аналогии с (8.35) имеем четыре равенства между вторыми перекрестными производными, которые называются **соотношениями Максвелла**, или **основными дифференциальными уравнениями термодинамики**:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V}; \quad (8.40)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S}; \quad (8.41)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}; \quad (8.42)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}. \quad (8.43)$$

Таким образом, *первые частные производные* термодинамических потенциалов по *естественным экстенсивным переменным* равны интенсивным переменным, например:

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

И наоборот, *первые частные производные* термодинамических потенциалов по *естественным интенсивным переменным* равны экстенсивным переменным, например:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} = V, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S.$$

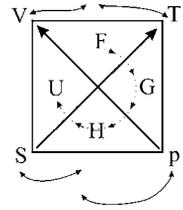
Вторые частные производные по естественным переменным определяют механические и термодинамические свойства системы, например:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}.$$

Для запоминания формул (8.36)–(8.43) можно использовать так называемый **мнемонический квадрат**, представленный на рис. 8.1. Два вектора

Рис. 8.1

В углах мнемонического квадрата записаны четыре переменные (V , T , S , p), соответствующие русской аббревиатуре ВТСП (высокотемпературная сверхпроводимость). Квадрат разделен «скрещенными шпагами». Внутри мнемонического квадрата, около каждой стороны, расположены термодинамические потенциалы, чтение которых (сверху, по часовой стрелке) соответствует словам «философский (F) гранит (G) научных (H) исканий (U)»



(«скрещенные шпаги»), расположенные вдоль диагоналей квадрата, делят квадрат на четыре части, в каждой из которых записан один из термодинамических потенциалов. В углах квадрата — четыре естественные переменные этих потенциалов, причем у стороны, принадлежащей какому-либо потенциалу, расположены его естественные переменные. Например, у энтальпии — переменные S и p . Для запоминания расположения переменных и потенциалов можно воспользоваться фразой: «Высокотемпературная сверхпроводимость (VTSp) — философский гранит научных исканий (FGHU)».

Частная производная H по S (при постоянной второй естественной переменной для H — давлении p) равна параметру T , расположенному по диагонали от S . Знак перед производной «+», если движение по диагонали совпадает с направлением вектора, и «-» — если движение противоположно направлению вектора. Поэтому получаем $(\partial H/\partial S)_p = T$. Температура также равна частной производной от внутренней энергии U по S (при $V = \text{const}$) $(\partial U/\partial S)_V = T$ со знаком «+», так как движение происходит по направлению того же вектора. Для частной производной по температуре от потенциала Гиббса при постоянном давлении получаем энтропию со знаком «-»: $(\partial G/\partial T)_p = -S$, так же как $(\partial F/\partial T)_V = -S$.

Для получения соотношений Максвелла (равенства вторых перекрестных производных) с помощью мнемонического квадрата оставим в квадрате только переменные и направленные диагонали.

Производная от V по T (*двигаемся слева направо* вдоль *верхней* стороны квадрата) равна производной от S по p (*слева направо* вдоль *нижней* стороны квадрата), но со знаком «-», так как при переходе на нижнюю сторону от T к S движение происходило по диагонали в направлении против вектора:

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

Переменная частной производной с одной стороны равенства (слева T , справа p) является постоянным параметром частной производной с другой стороны равенства.

Производная от V по S (*движение вниз* по *левой* стороне квадрата) равна производной от T по p (*вниз* по *правой* стороне квадрата) со знаком «+», так как переход от S к T совпадает по направлению с вектором:

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

Аналогично получаем соотношения для производной от T по V :

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

и от T по p :

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

которые совпадают с полученными выше.

Производные от нижних индексов квадрата (S и p) берутся со знаком «-», остальные правила остаются в силе:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p; & -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S; & -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

(последние три равенства дублируют полученные выше).

Таблица 8.1

Термодинамические потенциалы в естественных переменных

$\partial/\partial x, \partial/\partial y$	$\partial^2/(\partial x \partial y) = \partial^2/(\partial y \partial x)$	$\partial^2/\partial x^2, \partial^2/\partial y^2$
$U(S, V)$ $dU = TdS - pdV$		
$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \frac{T}{C_V}$
$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$		$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = \frac{1}{V\chi_S}$
*** $dU_S = -\delta A_S$ при $S = \text{const}$		
$F = U - TS$ $dF = -SdT - pdV$		
$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{C_V}{T}$
$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$		$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{V\chi_T}$
*** $dF_T = -\delta A_T$ при $T = \text{const}$		
$H = U + pV$ $dH = TdS + Vdp$		
$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$	$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p = \frac{T}{C_p}$
$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$		$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S = -V\chi_S$
*** $dH_p = \delta Q_p = C_p dT$ при $p = \text{const}$ и $\delta A' = 0$		
*** $dH_{S,p} = -\delta A'$		
$G = U + pV - TS$ $dG = -SdT + Vdp$		
$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$
$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$		$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -V\chi_T$
*** $dG_{T,p} = -\delta A'$		

В табл. 8.1 приведены четыре термодинамических потенциала в естественных переменных, их полные дифференциалы и частные производные.

Метод термодинамических потенциалов основан на использовании представленных в табл. 8.1 соотношений, устанавливающих связь одних свойств системы с другими ее свойствами.

Задача 8.2. Для некоторой термодинамической системы задана свободная энергия в ее естественных переменных:

$$F = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V + \alpha T + \beta, \quad (8.44)$$

где C_V — молярная теплоемкость в изохорическом процессе, α и β — константы. Найдите термическое и калорическое уравнения состояния системы.

Решение. Частные производные от свободной энергии позволяют найти выражения для энтропии и давления системы в переменных T, V :

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = C_V \ln T + R \ln V - \alpha; \quad (8.45)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = RT/V. \quad (8.46)$$

Уравнение (8.46) является термическим уравнением состояния. Из соотношений $F = U - TS$, (8.44) и (8.45) находим калорическое уравнение состояния:

$$U = F + TS = C_V T + \beta. \quad (8.47)$$

На основании полученных уравнений состояния можно сделать вывод, что термодинамической системой является один моль идеального газа.

Ответ: $pV = RT, U = C_V T + \beta$.

Задача 8.3. Используя (8.39), получите уравнение Гиббса — Гельмгольца, связывающее энтальпию и потенциал Гиббса:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_p = - \frac{H}{T^2}. \quad (8.48)$$

Решение. Из соотношения $G = H - TS$ выразим $-H/T^2$ и используем для энтропии уравнение $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$:

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} - \frac{S}{T} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_p, \text{ что и требовалось доказать.}$$

Замечания.

1. Уравнение Гиббса — Гельмгольца описывает зависимость потенциала Гиббса от температуры.

2. Можно получить (попробуйте получить самостоятельно) уравнение Гиббса — Гельмгольца для свободной энергии (аналогично соотношению (8.48)):

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V = - \frac{U}{T^2}. \quad (8.49)$$

3. Уравнение Гиббса — Гельмгольца (8.49) часто используется при анализе процессов, происходящих при $T = \text{const}$ и $V \approx \text{const}$ (например, работа в электрическом и магнитном полях, механические деформации и др.). Пусть система переходит из состояния 1 в состояние 2. Используем (8.49) для изменения свободной и внутренней энергии. Учитывая, что при заданных условиях (при постоянстве температуры и объема) $-\Delta F_{V,T} = \Delta A'$ и $\Delta U_{V,T} = \Delta Q$, получаем (табл. 8.1):

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta A}{T} \right) \right|_V = -\frac{\Delta Q}{T^2} \quad \text{или} \quad \Delta A = -\Delta Q + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V. \quad (8.50)$$

Задача 8.4. Покажите, что для веществ, у которых объем линейно изменяется с температурой, теплоемкость C_p не зависит от давления.

Решение. Выберем параметры (p, T) . Требуется показать, что

$$(\partial C_p / \partial p)_T = 0. \quad (8.51)$$

Так как $C_p = (T \partial S / \partial T)_p$, условие (8.51) можно записать в виде:

$$\left[T \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]_T = \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]_p = 0. \quad (8.52)$$

Параметры (p, T) являются естественными переменными для потенциала Гиббса, дифференциал которого $dG = -SdT + Vdp$. Используя равенство смешанных производных $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ (8.43) и условие задачи $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \text{const}$, полу-

чаем: $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$, что и требовалось доказать.

8.7. ДИФФЕРЕНЦИАЛЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В P -, V -, T -ПЕРЕМЕННЫХ

В качестве одной из естественных переменных для внутренней энергии и энтальпии служит энтропия. Однако очень часто в практических приложениях вместо энтропии удобнее использовать другую переменную. В частности, для внутренней энергии и энтальпии такой переменной является температура.

Рассмотрим внутреннюю энергию U как функцию температуры T и объема V . Тогда для дифференциала dU имеем

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (8.53)$$

где, по определению, $(\partial U / \partial T)_V = C_V$.

Запишем дифференциал энтропии в общем виде как функцию тех же переменных T и V :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (8.54)$$

Найдем также выражение для dS из первого начала термодинамики, где для dU учтем (8.53):

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV = C_V \frac{dT}{T} + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV. \quad (8.55)$$

Используем **метод сравнения коэффициентов**, широко применяемый в термодинамике. Сравнивая (8.54) и (8.55), получаем:

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V; \quad (8.56)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (8.57)$$

Учитывая соотношение Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ (8.43), из (8.57) находим выражение для производной:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p}. \quad (8.58)$$

Уравнение (8.58) связывает *калорическое уравнение состояния*, описывающее внутреннюю энергию системы, с *термическим уравнением состояния* $f(p, V, T) = 0$.

Подставляя (8.58) в соотношение (8.53), для полного дифференциала внутренней энергии *в переменных* T и V окончательно получаем:

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV, \quad (8.59)$$

а для дифференциала энтропии (8.55):

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (8.60)$$

Замечание. Из соотношения (8.55) находим выражение для теплоты $\delta Q = TdS$:

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

Введем обозначение для выражения в квадратных скобках, имеющего размерность давления:

$$\boxed{p_{in} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p}. \quad (8.61)$$

Тогда элементарная теплота может быть представлена в виде суммы двух слагаемых $\delta Q = \delta Q_V + \delta Q_T$:

$$\delta Q = C_V dT + p_{in} dV. \quad (8.62)$$

Первое слагаемое $\delta Q_V = C_V dT$ — теплота, поглощаемая системой и полностью затрачиваемая на увеличение внутренней энергии при условии, что все виды работ (в том числе и работа по расширению) равны нулю.

Второе слагаемое $\delta Q_T = p_{in}dV$ — **теплота изотермического расширения**, где p_{in} — внутреннее давление (8.61); p — внешнее давление, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ (п. 5.4 (5.37)) — дополнительное давление. Сравнивая (8.62) и (8.60), для p_{in} получаем:

$$p_{in} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (8.63)$$

Уравнение (8.63) справедливо для любых термодинамических систем.

Дополнительное давление

$$p_{in} - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (8.64)$$

мало по сравнению с внешним давлением p для газов и очень велико для жидкостей и твердых тел. Для двуокиси углерода при нормальных условиях $p_{in} - p = 0,021$ атм, для жидкого метана CH_4 при $T = 25^\circ\text{C}$ $p_{in} \approx 3600$ атм, для жидкого металла, например меди, $p_{in} \approx 350\,000$ атм.

Задача 8.5. Получите выражение для дифференциала энтальпии dH как функции температуры T и давления p .

Решение. Для дифференциала dH в выбранных переменных T и p имеем

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp, \quad (8.65)$$

где $(\partial H/\partial T)_p = C_p$ (по (8.6)).

Запишем в общем виде дифференциал энтропии как функции тех же переменных T и p :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (8.66)$$

Выразим dS из соотношения для дифференциала энтальпии dH в *естественных переменных* (8.29) с учетом (8.65) для dH :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp = C_p \frac{dT}{T} + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - \frac{V}{T} \right] dp. \quad (8.67)$$

Теперь, как и в случае с внутренней энергией, используем *метод сравнения коэффициентов* в уравнениях (8.67) и (8.66). Получаем:

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p; \quad (8.68)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right]. \quad (8.69)$$

Используя соотношение Максвелла $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ (8.43), из (8.69) находим:

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

Подставляя полученное выражение в (8.65), окончательно получаем соотношения в переменных T и p для полного дифференциала энтальпии:

$$dH = C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp \quad (8.70)$$

и энтропии (8.67):

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (8.71)$$

В табл. 8.2 приведены дифференциалы и частные производные термодинамических функций S , U и H в переменных (p, V, T) . Аналогичные данные в естественных переменных приведены в табл. 8.1.

Задача 8.6. Используя выражения (8.60) и (8.71) для дифференциала энтропии в переменных (T, V) и (T, p) , найдите связь дифференциальных характеристик: изобарического коэффициента теплового расширения $\alpha_p = \frac{(\partial V / \partial T)_p}{V}$, изотермической сжимаемости $\chi_T = -\frac{(\partial V / \partial p)_T}{V}$, изохорической C_V и изобарической C_p теплоемкостей. Убедитесь в справедливости полученного соотношения для случая идеального газа.

Решение. Приравнивая дифференциалы энтропии, выраженные через изменения dT , dV (8.60) и dT , dp (8.71), получаем:

$$C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = C_p \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Таблица 8.2

Термодинамические функции в переменных (p, V, T)

Потенциал	$\partial/\partial x$	$\partial^2/(\partial x \partial y) = \partial^2/(\partial y \partial x)$
<u>$S(T, V)$</u>		
$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$		
	$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$	$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p$
	$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]$	
<u>$U(T, V)$</u>		
$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$		
	$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$	$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$
	$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$	
<u>$H(T, p)$</u>		
$dH = C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp$		
	$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$	$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$
	$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$	

и

$$C_p - C_V = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT} \right]. \quad (8.72)$$

Для изобарического процесса ($dp = 0$):

$$C_p - C_V = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (8.73)$$

Три параметра состояния p , V и T связаны между собой уравнением состояния. Поэтому для частных производных этих переменных можно использовать равенство (5.4):

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

Выражаем из (5.4) $(dp/dT)_V$, используя определения $\alpha_p = (\partial V/\partial T)_p/V$, $\chi_T = -(\partial V/\partial p)_T/V$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{(\partial V/\partial T)_p}{-(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha_p}{\chi_T}. \quad (8.74)$$

Уравнение (8.73) с учетом (8.74):

$$C_p - C_V = T \frac{\alpha_p}{\chi_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = TV \frac{\alpha_p^2}{\chi_T}. \quad (8.75)$$

Соотношение (8.74) можно записать и в другом виде, используя (8.63):

$$p_{in} = T \frac{\alpha_p}{\chi_T}. \quad (8.76)$$

Соотношение (8.76) позволяет вычислять p_{in} и дополнительное давление $(p_{in} - p)$, используя экспериментально определяемые коэффициенты теплового расширения α_p и сжимаемости χ_T .

Для одного моля идеального газа, дифференцируя уравнение состояния $pV = RT$, получаем:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}; \quad (8.77)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}. \quad (8.78)$$

Подставляя (8.77) и (8.78) в (8.75), получаем уравнение Майера $C_p - C_V = R$ и таким образом убеждаемся в справедливости (8.75) на примере идеального газа.

Дополнительное давление в идеальном газе отсутствует:

$$p_{in} - p = T \frac{\alpha_p}{\chi_T} - p = 0,$$

и внутреннее давление равно внешнему $p_{in} = p$.

Ответ: $C_p - C_V = TV \alpha_p^2 / \chi_T$.

Задача 8.7. Вода в жидком состоянии сжимается от давления p_1 до давления p_2 при постоянной температуре $T = 20^\circ\text{C}$. Средние значения коэффициента изотермической сжимаемости χ_T и изобарического коэффициента теплового расширения α_p известны. Определите изменение внутренней энергии v молей воды в процессе, а также количество подведенной теплоты и работу внешних сил.

Решение. Изменение объема как функции температуры и давления:

$$dV(T, p) = (\partial V/\partial T)_p dT + (\partial V/\partial p)_T dp$$

при $dT = 0$ принимает вид:

$$dV = (\partial V/\partial p)_T dp = -\langle V \rangle \chi_T dp.$$

С учетом полученного выражения для dV работа сил давления воды:

$$\Delta A = \int p dV = - \int_{p_1}^{p_2} p \langle V \rangle \chi_T dp = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \chi_T (p_2^2 - p_1^2).$$

Работа внешних сил:

$$\Delta A_{\text{ex}} = -\Delta A = \frac{1}{2} \langle V \rangle \chi_T (p_2^2 - p_1^2).$$

Изменение внутренней энергии как функции температуры и объема (8.59): $dU = C_v dT + [T(\partial p/\partial T)_V - p] dV$, учитывая выражение для dV при $dT = 0$, принимает вид:

$$dU = [T(\partial p/\partial T)_V - p](\partial V/\partial p)_T dp.$$

Раскрывая скобки и используя соотношение $(\partial p/\partial T)_V (\partial T/\partial V)_p (\partial V/\partial p)_T = -1$, находим:

$$dU = \left[T \frac{-1}{(\partial T/\partial V)_p} - p(\partial V/\partial p)_T \right] dp = [-T \langle V \rangle \alpha_p + p \langle V \rangle \chi_T] dp.$$

Интегрируя, получаем

$$\Delta U = \int_{p_1}^{p_2} [-T \langle V \rangle \alpha_p + p \langle V \rangle \chi_T] dp = -T \langle V \rangle \alpha_p (p_2 - p_1) + \frac{1}{2} \langle V \rangle \chi_T (p_2^2 - p_1^2).$$

В соответствии с I началом термодинамики:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A = -T \langle V \rangle \alpha_p (p_2 - p_1).$$

В полученных выше формулах $\langle V \rangle = Mv/\langle \rho \rangle$, где $M = 18$ г/моль — молярная масса, $\langle \rho \rangle = 1$ г/см³ — плотность воды.

Ответ: $\Delta A_{\text{ex}} = -\Delta A = \frac{Mv}{2\rho} \chi_T (p_2^2 - p_1^2);$

$$\Delta U = \frac{Mv}{2\rho} (p_2 - p_1) [-2T\alpha_p + \chi_T (p_2 + p_1)];$$

$$\Delta Q = -\frac{Mv}{\rho} T\alpha_p (p_2 - p_1).$$

Задача 8.8. Для некоторой термодинамической системы известна свободная энергия $F(T, V)$. Выразите разность теплоемкостей ($C_p - C_V$) через производные свободной энергии по ее естественным переменным.

Решение. Используем формулу $C_p - C_V = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$ (8.73), где давление выразим через первую производную от свободной энергии $p = -(\partial F / \partial V)_T$. Первый множитель в (8.73) принимает вид $(\partial p / \partial T)_V = -\partial^2 F / \partial V \partial T$.

Для преобразования второго множителя в (8.73) используем соотношение $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$:

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

Таким образом, получаем $C_p - C_V = T(\partial^2 F / \partial T \partial V)^2 / (\partial^2 F / \partial V^2)_T$.

Ответ: $C_p - C_V = T(\partial^2 F / \partial T \partial V)^2 / (\partial^2 F / \partial V^2)_T$.

8.8. ЗАКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ, ОБМЕНИВАЮЩИЕСЯ ЭНЕРГИЕЙ С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

Характер взаимодействия закрытых систем (с постоянным числом частиц) с окружающей средой зависит от условий, налагаемых на это взаимодействие. Будем называть эти условия **условиями изоляции**, а системы — **системами с различными условиями изоляции**. Ниже будут рассмотрены самопроизвольные процессы, происходящие в закрытых системах с различными условиями изоляции: процессы в полностью изолированной системе, изохорно-изоэнтروпические, изобарно-изоэнтروпические, изохорно-изотермические и изобарно-изотермические процессы (рис. 8.2).

Вопросы для самопроверки.

1. Как известно, если заданы два параметра системы, то третий находится из уравнения состояния (при $N = \text{const}$ для закрытых систем), и далее могут быть вычислены все остальные параметры и функции состояния. О каких тогда процессах идет речь, когда говорят, например, об изобарно-изотермическом (или изохорно-изотермическом) процессе?

Ответ: речь идет о самопроизвольных неравновесных процессах в самой системе по пути достижения ею состояния термодинамического равновесия.

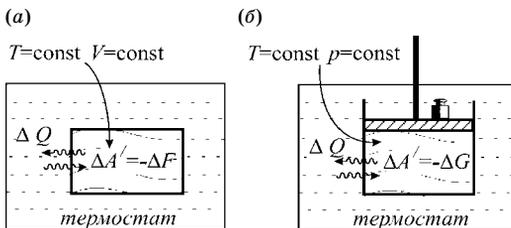


Рис. 8.2

Изохорно-изотермические (а) и изобарно-изотермические (б) условия изоляции закрытых систем, обменивающихся теплотой с термостатом. В системе с изобарно-изотермическими условиями изоляции также может происходить обмен работой с окружающей средой. Полезная работа, совершаемая при переходе системы в равновесное состояние, равна убыли свободной энергии (а) или энергии Гиббса (б)

Равновесные параметры p , V , T характеризуют систему только в начальном и конечном состояниях.

2. Если процесс изобарно-изотермический, то могут ли в ходе этого процесса изменяться объем и энтропия?

Ответ: да, если это процесс фазового превращения, например, жидкость \rightarrow газ. Тогда изменяется (увеличивается) объем и поглощается теплота, равная теплоте парообразования, а следовательно, увеличивается и энтропия системы (гл. 11).

3. Может ли совершаться работа при самопроизвольных процессах?

Ответ: да, см. п. 8.7.

4. Как можно рассчитать изменение параметров в самопроизвольных процессах, если эти процессы являются неравновесными?

Ответ: неравновесный процесс заканчивается установлением равновесного состояния, которое соответствует минимуму термодинамического потенциала, соответствующего условиям изоляции системы (например, для изобарно-изотермических процессов — минимуму потенциала Гиббса). Изменение всех параметров и функций состояния не зависит от пути процесса. Поэтому для вычислений можно взять любой обратимый процесс, приводящий к тому же состоянию равновесия, и вычислить изменение термодинамической функции вдоль этого обратимого процесса.

8.9. САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Рассмотрим некоторые **самопроизвольные (спонтанные) процессы** — процессы, протекающие в направлении достижения системой состояния равновесия. **Несамопроизвольные процессы** происходят под внешним воздействием и могут удалять систему от равновесного состояния. Например, процесс передачи тепла от горячего тела к холодному является самопроизвольным. Подчеркнем, что этот процесс может протекать как равновесным (обратимым), например изотермическим, путем, так и необратимым образом, хорошо известным на практике. Таким образом, самопроизвольный процесс — не обязательно неравновесный. В то же время несамопроизвольный процесс — не обязательно равновесный (обратимый), например, процесс быстрого уменьшения объема газа под действием внешних сил.

Общим для самопроизвольных процессов является не отсутствие контакта с окружающей средой (как в частном случае изолированных систем), а отсутствие внешней полезной работы $\delta A'_{\text{ext}} = 0$. Это означает, что полезная работа может совершаться только самой системой, т. е.

$$\delta A' \geq 0 \text{ (для самопроизвольных процессов).} \quad (8.79)$$

Количественный критерий направления протекания процессов основан на принципе равновесия Гиббса (п. 6.1, (6.4)), из которого следует, что энтропия изолированной системы в самопроизвольных процессах стремится к максимальному значению. *В зависимости от условий изоляции системы экстремальное значение в равновесном состоянии имеют различные термодинамические потенциалы.*

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ

Объем и внутренняя энергия изолированной системы не изменяются (нет обмена теплотой и работой с окружающей средой):

$$U = \text{const} \quad \text{и} \quad V = \text{const}.$$

Заметим, что изолированная система либо движется к равновесию необратимым самопроизвольным образом, либо уже достигла равновесия и не может изменить свое состояние при отсутствии внешних воздействий.

В самопроизвольных процессах полезная работа $\delta A' \geq 0$, и из объединенного I–II закона $TdS \geq dU + pdV + \delta A'$ при $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$ следует, что $TdS \geq \delta A' \geq 0$ или $dS \geq 0$ — известный результат (II закон): энтропия изолированных систем в самопроизвольных процессах не убывает и в состоянии равновесия ($dS = 0$) достигает своего максимального значения.

Термодинамическим потенциалом полностью изолированных систем является *энтропия* S .

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЙ ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Самопроизвольным процессом при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ (рис. 8.2a) будем считать процесс, происходящий в системе, обладающей неизменным фиксированным объемом и находящейся в тепловом контакте с термостатом (при наличии теплообмена система \leftrightarrow термостат).

Используя первое начало термодинамики в виде $TdS \geq dU + pdV + \delta A'$, с учетом $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ получаем

$$\delta A' \leq -d(U - TS) \tag{8.80}$$

или

$$\delta A' \leq -dF \tag{8.81}$$

и

$$\Delta A' \leq -\Delta F. \tag{8.82}$$

Поскольку $\delta A' \geq 0$, во-первых, свободная энергия при изохорно-изотермическом процессе не возрастает:

$$\Delta F \leq 0 \quad (V, T = \text{const}). \tag{8.83}$$

Во-вторых, при равновесном изохорно-изотермическом процессе полезная работа, совершаемая системой, максимальна и равна взятому с обратным знаком изменению свободной энергии:

$$\Delta A' = -\Delta F. \tag{8.84}$$

Замечание. Уменьшение свободной энергии $F = U - TS$ может идти одновременно с увеличением внутренней энергии U , если энтропийный вклад в энергию растет быстрее внутренней энергии:

$$|\Delta U| \leq T|\Delta S|.$$

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЙ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Самопроизвольным процессом при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ будем считать процесс, происходящий в системе, которая, во-первых, имеет тепловой контакт с термостатом (присутствует теплообмен система \leftrightarrow термостат), и во-вторых, находится в цилиндре под поршнем, внешнее давление на который поддерживается постоянным (рис. 8.2б).

Используя первое начало термодинамики в виде $TdS \geq dU + pdV + \delta A'$, с учетом $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ получаем

$$\delta A' \leq -d(U - TS + pV)$$

или

$$\delta A' \leq -dG \quad (8.85)$$

и

$$\Delta A' \leq -\Delta G \quad (8.86)$$

Поскольку $\delta A' \geq 0$, во-первых, потенциал Гиббса при изобарно-изотермическом процессе не возрастает:

$$\Delta G \leq 0 (p, T = \text{const}), \quad (8.87)$$

во-вторых, *при равновесном изобарно-изотермическом процессе полезная работа, совершаемая системой, максимальна* и равна взятому с обратным знаком изменению потенциала Гиббса:

$$\Delta A' = -\Delta G. \quad (8.88)$$

Примеры самопроизвольных процессов в системах с постоянными значениями температуры и давления: изменение агрегатного состояния, химические реакции, растворение и др., которые самопроизвольно идут только в направлении убыли энергии Гиббса. При установлении равновесия энергия Гиббса достигает минимума.

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЙ ИЗОХОРНО-ИЗОЭНТРОПИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Для системы с неизменным объемом и энтропией $V = \text{const}$, $S = \text{const}$ из объединенного I–II закона следует, что

$$\delta A' \leq -dU \text{ и } \Delta A' \leq -\Delta U. \quad (8.89)$$

Поскольку $\delta A' \geq 0$, во-первых, внутренняя энергия при самопроизвольных процессах в системах с заданными условиями изоляции не возрастает:

$$\Delta U \leq 0 (V, S = \text{const}), \quad (8.90)$$

во-вторых, *при равновесном изохорно-адиабатическом процессе полезная работа, совершаемая системой, максимальна* и равна взятому с обратным знаком изменению внутренней энергии:

$$\Delta A' = -\Delta U. \quad (8.91)$$

Таким образом, термодинамическим потенциалом для изохорно-изоэнтропических процессов служит внутренняя энергия.

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЙ ИЗОБАРНО-ИЗОЭНТРОПИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Для системы с неизменным объемом и энтропией ($p = \text{const}$, $S = \text{const}$) из объединенного I–II закона следует

$$\delta A' \leq -dH \quad \text{и} \quad \Delta A' \leq -\Delta H. \quad (8.92)$$

Поскольку $\delta A' \geq 0$, во-первых, энтальпия при самопроизвольных процессах в системах с заданными условиями изоляции не возрастает:

$$\Delta H \leq 0 \quad (p, S = \text{const}), \quad (8.93)$$

во-вторых, при равновесном изобарно-адиабатическом процессе полезная работа, совершаемая системой, максимальна и равна взятому с обратным знаком изменению теплосодержания системы:

$$\Delta A' = -\Delta H. \quad (8.94)$$

Таким образом, термодинамическим потенциалом для изохорно-изоэнтропических процессов служит энтальпия.

Выводы.

1. Во всех рассматриваемых процессах при достижении соответствующим термодинамическим потенциалом экстремального значения (максимального для S и минимального для F , G , U и H) система переходит в состояние равновесия, из которого она не может выйти без совершения над ней работы. Таким образом, можно сформулировать **общие условия (критерии) термодинамического равновесия** для систем (дополнительно ко II закону для изолированных систем):

при $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$ — максимум энтропии S ;

при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ — минимум свободной энергии Гельмгольца F ;

при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ — минимум энергии Гиббса G ;

при $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$ — минимум внутренней энергии U ;

при $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$ — минимум энтальпии H .

Поскольку энтропию непосредственно измерить нельзя, U и H не нашли широкого применения в качестве критериев равновесия.

2. Термодинамические потенциалы (и энтропия) могут иметь несколько экстремумов. Состояние, соответствующее наименьшему значению потенциала (или наибольшей энтропии), называется **стабильным, абсолютно устойчивым**; а состояния, соответствующие другим экстремумам, — **метастабильными**.

3. В равновесном процессе, в котором совершается только работа расширения ($\delta A = pdV$, $\delta A' = 0$), теплота и работа могут быть выражены через полные дифференциалы соответствующих термодинамических потенциалов (табл. 8.3).

4. Для обратимых самопроизвольных процессов полезная работа имеет максимальное значение и не зависит от пути процесса, а определяется изменением термодинамического потенциала (при постоянстве его естественных переменных), соответствующего условиям изоляции системы (табл. 8.3):

при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ — $\Delta A' = -\Delta F$;
 при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ — $\Delta A' = -\Delta G$;
 при $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$ — $\Delta A' = -\Delta U$;
 при $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$ — $\Delta A' = -\Delta H$.

5. При *необратимых самопроизвольных* процессах термодинамические потенциалы уменьшаются, *полезная работа* меньше, чем при соответствующем обратимом процессе:

при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ — $\Delta F < 0$; $\Delta A' > -\Delta F$;
 при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ — $\Delta G < 0$; $\Delta A' > -\Delta G$;
 при $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$ — $\Delta U < 0$; $\Delta A' > -\Delta U$;
 при $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$ — $\Delta H < 0$; $\Delta A' > -\Delta H$.

6. В отличие от изолированных систем (п. 1), *энтропия* которых может только возрасть, в самопроизвольных процессах при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ и при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ энтропия системы может уменьшаться при условии

$$|\Delta U| \leq T|\Delta S| \quad (V, T = \text{const}) \quad (8.95)$$

Таблица 8.3

Выражение теплоты и работы через полные дифференциалы

Элементарная теплота является полным дифференциалом	
от потенциала	при условии
внутренней энергии $\delta Q_V = dU_V(S, V) = \nu C_V dT$	$V = \text{const},$ $\delta A' = 0$
энтальпии $\delta Q_p = dH_p(S, p) = \nu C_p dT$	$p = \text{const},$ $\delta A' = 0$
Элементарная работа расширения является полным дифференциалом	
от потенциала	при условии
свободной энергии $\delta A_T = -dF$	$T = \text{const}$
внутренней энергии $\delta A_S = -dU_S$	$S = \text{const}$
Элементарная полезная работа является полным дифференциалом	
от потенциала	при условии
Гиббса $\delta A'_{T,p} = -dG$	$p = \text{const},$ $T = \text{const}$
энтальпии $\delta A'_{S,p} = -dH_{S,p}$	$S = \text{const},$ $p = \text{const}$
внутренней энергии $\delta A'_{S,V} = -dU_{S,V}$	$S = \text{const},$ $V = \text{const}$
свободной энергии $\delta A'_{T,V} = -dF_{T,V}$	$T = \text{const},$ $V = \text{const}$

или

$$|\Delta U + p\Delta V| \leq T|\Delta S| \quad (p, T = \text{const}). \quad (8.96)$$

7. К важным свойствам термодинамических потенциалов в естественных переменных относится возможность выразить в явном виде любой термодинамический параметр (измеряемый параметр равновесного состояния) через потенциал и его производные.

8. Термодинамический потенциал в его естественных переменных позволяет получить уравнение состояния путем дифференцирования функций:

$$U = U(S, V), \quad H = H(S, p), \quad F = F(V, T), \quad G = G(p, T).$$

Вопросы для самопроверки.

1. Если при самопроизвольном изохорно-изотермическом процессе энтропия уменьшается, не противоречит ли это второму началу термодинамики?

Ответ: для изолированной системы, включающей рассматриваемую систему и термостат, согласно второму началу термодинамики энтропия возрастает.

2. Может ли при самопроизвольном процессе возрастать внутренняя энергия системы?

Ответ: да. Например, при изохорно-изотермическом процессе может быть $\Delta U > 0$, если $\Delta S \geq \Delta U/T$.

3. Почему при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ система самопроизвольно переходит в состояние с минимумом свободной энергии F ? Происходит ли это по той же причине, по которой, например, шарик скатывается с горки вниз, стремясь к минимуму потенциальной энергии?

Ответ: в отличие от механической системы, движение которой определяется силами, поведение выделенной термодинамической системы определяется состоянием не только данной системы, но и всех других систем, окружающих ее, которые совместно с данной системой составляют изолированную систему. Для краткости будем называть все эти системы окружающей средой. Изолированная система (выделенная система и окружающая среда) всегда самопроизвольно «движется» к максимуму энтропии (максимуму вероятности), и как следствие, выделенная система «движется» к минимуму свободной энергии.

8.10. СТАНДАРТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Для практических целей важно знать не абсолютное значение термодинамических потенциалов, а их изменение в процессе, так как за счет изменения энергии совершается работа (например, осуществляется химическая реакция). По определению внутренней энергии (п. 5.2) она и все связанные с ней термодинамические потенциалы H , F , G определены с точностью до некоторой постоянной. Естественное начало имеет только энтропия: $S|_{T=0} = 0$.

Для согласования проводимых практических расчетов термодинамических функций Международной комиссией по термодинамике Международ-

ного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) был принят ряд договоренностей, которые можно назвать стандартами термодинамики.

За *нулевые значения энтальпии* были приняты энтальпии определенных веществ, находящихся в определенных состояниях при определенных условиях, которые называются соответственно стандартными веществами, стандартными состояниями и стандартными условиями.

1. Стандартные условия — для кристаллических, жидких веществ и для газов (парциальное давление) стандартное *давление* равно нормальному атмосферному давлению 101 325 Па (одна атмосфера); стандартная *температура* 25°C (298,15 К) или 0 К; для растворов — стандартная *концентрация* равна 1 моль в 1000 г растворителя.

2. Стандартные вещества — это вещества, состоящие из чистых элементов таблицы Д. И. Менделеева. Все остальные вещества рассматриваются как химические соединения, полученные в результате реакций между стандартными веществами в их стандартном состоянии.

3. Стандартное состояние для индивидуальных веществ — равновесное, стабильное при стандартных условиях агрегатное состояние. Стандартное состояние простых веществ выбирается по договоренности. Например, к стандартным состояниям относятся *твердое* состояние свинца и графита для углерода; *жидкое* состояние для ртути и брома; *газообразное* для водорода, кислорода и одноатомных благородных газов. За стандартное состояние газообразных веществ принимается состояние идеального газа при давлении 1 атм.

Термодинамические параметры веществ, находящихся в стандартном состоянии при стандартных условиях, называются **стандартными величинами**.

8.11. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ИЗ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

За начало отсчета *энтальпии химического соединения* берется значение **стандартной энтальпии образования** этого соединения. Стандартная энтальпия образования данного соединения равна тепловому эффекту ΔH° реакции образования 1 моля вещества из простых веществ, взятых в их типичных агрегатных состояниях. Реакция образования из стандартных веществ проводится при стандартных условиях или пересчитывается на эти условия. Изменения термодинамических величин в реакции называются **стандартными изменениями**, если в ходе реакции продукты реакции также находятся в стандартных состояниях. Энтальпия образования вещества из простых веществ является **основной энергетической характеристикой вещества**.

Стандартные величины и их изменения обозначаются индексом « $^\circ$ ». Например, энтропия в стандартном состоянии — S° , стандартное изменение энергии Гиббса — ΔG° , стандартные тепловые эффекты ΔH° , ΔU° . Стандартная энтальпия образования часто обозначается индексом *f (formation)* ΔH_f° . Температура, соответствующая данной функции, часто приводится в виде нижнего индекса: ΔH_{298}° .

Все термохимические данные находятся экспериментально при тех температурах и давлениях, при которых реально идут реакции образования

данных веществ. Затем полученные результаты пересчитывают через интегралы от теплоемкости ((8.97) и (8.98)) для получения стандартных значений, соответствующих стандартным условиям.

Исходя из $\Delta H(S, p) = \Delta Q_p$ (8.6), можно связать энтальпию и энтропию для любой температуры с их стандартными значениями:

$$H^\circ(T) = H_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p dT; \quad (8.97)$$

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p(T)}{T} dT. \quad (8.98)$$

Основываясь на (8.97) и (8.98), можно рассчитать изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - TS_T^\circ.$$

Если в интервале температур ($298^\circ\text{K} - T$) происходят агрегатные превращения (фазовые переходы), то прирост энтальпии во время фазового перехода составляет $\Delta H_{\text{фп}} = L_{\text{фп}}$, где $L_{\text{фп}}$ — теплота фазового перехода. Например, для моля вещества, находящегося при температуре T в газообразном состоянии, а при стандартной температуре $298,15^\circ\text{K}$ — в твердом состоянии, изменение энтальпии $\Delta H^\circ(T) = H^\circ(T) - H_{298}^\circ$ может быть вычислено по формуле:

$$H^\circ(T) - H_{298}^\circ = \int_{298}^{T_{\text{пл}}} C_{p,\text{тв}} dT + L_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{исп}}} C_{p,\text{ж}} dT + L_{\text{исп}} + \int_{T_{\text{исп}}}^T C_{p,\text{г}} dT, \quad (8.99)$$

где $C_{p,\text{тв}}$, $C_{p,\text{ж}}$, $C_{p,\text{г}}$ — молярные теплоемкости вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях соответственно, $L_{\text{пл}}$, $L_{\text{исп}}$ — молярные теплоты плавления и испарения.

Замечания.

1. Формула (8.99) может быть использована для расчета стандартной энтальпии H_{298}° , если из экспериментальных данных получено значение энтальпии вещества $H^\circ(T)$ при температуре T .

2. Аналогично по формуле (8.99) может быть вычислено изменение энтальпии при увеличении температуры от 0°K до произвольного значения T : $H^\circ(T) - H_0^\circ$. Зависимость $H^\circ(T) - H_0^\circ$ от температуры для некоторых веществ показана на рис. 8.3.

Стандартные термодинамические функции сводятся в таблицы и публикуются как справочники термохимических величин индивидуальных веществ. Для примера в табл. 8.4 приведены значения термодинамических функций для ряда веществ. В таблицах приводятся значения молярной энтальпии образования в килоджоулях на моль.

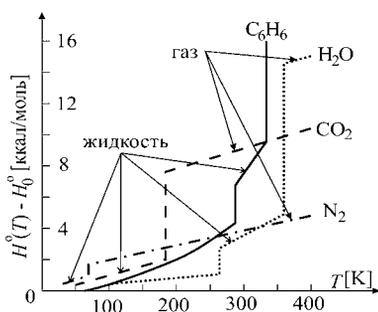


Рис. 8.3

Температурная зависимость $H^\circ(T) - H_0^\circ$ для ряда веществ, где $H^\circ(T)$ — энтальпия при температуре T , а H_0° — значение энтальпии при 0°K

Стандартная энтальпия ΔH_f° образования некоторых веществ

Вещество	$H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	Вещество	$H_{f,298}^\circ$, кДж/моль
Al(г)	326,3	SiO ₂ (кварц)	-859,4
Al ³⁺ (р)	-530,0	SiO ₂ (стекло)	-903,49
Al ₂ O ₃ (к)	-1676	HNO ₃ (ж)	-174,1
C(алмаз)	1,828	H ₂ O(г)	-241,82
CH ₄ (г)	-74,86	H ₂ O(ж)	-285,83
CO(г)	-110,53	H ₂ SO ₄ (ж)	-814,2
CO ₂ (г)	-393,51	K+(р)	-251,2
CaCO ₃ (к)	-1206,83	KCl(к)	-435,6
CaCl ₂ (к)	-795,92	KOH(к)	-424,72
CaO(к)	-635,09	Na(г)	107,5
Ca(OH) ₂ (к)	-985,12	Na+(г)	-329,66
H (г)	217,98	NaCl(к)	-412,1
H+	0 по определению	NaOH(к)	-425,6
HCl(г)	-92,31	Na ₂ SO ₄ (к)·10H ₂ O	-4324,75
NH ₃ (г)	-46,11	O(г)	249,17
C ₂ H ₂ (г)	226,75	O ₃ (г)	142,26
C ₆ H ₆ (г, бензол)	82,93	OH ⁻ (р)	-229,94
C ₆ H ₆ (ж)	48,99	Сахароза (тв)	-2222

Примечание. 1 кал термохимическая = 4,18400 Дж.

Стандартная энтропия некоторых веществ в Дж/(моль·К)

Вещество	S_{298}°	Вещество	S_{298}°
Твердые вещества		Газы	
B (к)	5,86	H ₂ O (газ)	188,72
C(алмаз)	2,37	H ₂ (газ)	130,52
C(графит)	5,74	O ₂ (газ)	205,1
NaCl (к)	72,13	O ₃ (газ)	238,82
Cu (к)	33,14	CO (газ)	197,55
Zn (к)	41,63	CO ₂ (газ)	213,7
Сахароза (тв)	360,2	N ₂ (газ)	192,1
Жидкости		Cl ₂ (газ)	223,0
H ₂ O (ж)	70,00	HCl (газ)	186,8
C ₆ H ₆ (ж)	49,03	NH ₃ (газ)	192,5
C ₂ H ₅ OH (ж)	161,0	CH ₄ (газ)	186,1
CH ₃ OH (ж)	126,7	C ₆ H ₆ (газ)	229,4
CH ₃ COOH (ж)	159,8	C ₂ H ₅ OH (газ)	281,38
HNO ₃ (ж)	155,6	CH ₃ COOH (газ)	282,50

Несмотря на то что энтропия имеет свое естественное начало (согласно III началу термодинамики энтропия равна нулю при $T = 0 \text{ К}$), для единообразия системы отсчета в справочниках приводятся значения энтропии, соответствующие стандартным условиям, так же как и для энтальпии.

В табл. 8.5 представлены стандартные значения энтропии для некоторых веществ. Значение энтропии отражает совокупность свойств вещества: структуру молекул, агрегатное состояние, тип кристаллической структуры и др. Сравните, например, значения S_{298}° для алмаза и графита или для воды в жидком и газообразном состоянии и др.

8.12. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПРостейших систем

Термодинамические потенциалы практически всех термодинамических систем не могут быть получены в виде явных функций только на основании начал термодинамики. Исключение составляют две системы: *идеальный газ* и *равновесное излучение*, для которых известны уравнения состояния и зависимость внутренней энергии от температуры и внешних параметров. Для всех остальных систем термодинамические потенциалы находятся или методами статистической физики, или на основании экспериментальных данных (калориметрических измерений теплоемкостей).

Задача 8.8. Для одного моля идеального газа вычислите термодинамические потенциалы и их зависимость от температуры и давления.

Решение. Внутренняя энергия одного моля идеального газа (следствие из (5.37)):

$$U(T) = C_V T. \quad (8.100)$$

Энтальпия с учетом уравнения состояния $pV = RT$ и $C_V + R = C_p$:

$$H = U(T) + pV = C_V T + RT = C_p T. \quad (8.101)$$

Как уже отмечалось выше, внутренняя энергия и энтальпия идеального газа не зависят от давления и линейно возрастают с ростом температуры (рис. 8.4):

$$U \uparrow \text{ и } H \uparrow \text{ при } T \uparrow. \quad (8.102)$$

Энтропия. За начальное состояние примем состояние газа при стандартных условиях ($T^\circ, p^\circ, S^\circ$). Тогда разность молярных энтропий:

$$\Delta S = S - S^\circ = C_p \ln T/T^\circ - R \ln p/p^\circ. \quad (8.103)$$

Отсюда получаем выражение для энтропии как функции температуры T и давления p :

$$S^\circ(T, p) = S^\circ + C_p \ln T^\circ - R \ln p^\circ, \quad (8.104)$$

где $S^\circ = S^\circ - C_p \ln T^\circ + R \ln p^\circ$ — постоянная величина, не зависящая от изменения температуры и давления, выраженная через параметры состояния при стандартных условиях: $S^\circ, T^\circ, p^\circ$.

Свободная энергия:

$$F = U - TS = T(C_V - S^\circ + R \ln p/p^\circ) - TC_p \ln T/T^\circ; \quad (8.105)$$

$$\left(\frac{dF(p, T)}{dT}\right)_p = \left(\frac{d(U - TS)}{dT}\right)_p = C_V - T\left(\frac{dS}{dT}\right)_p - S = (C_V - C_p) - S = -(R + S).$$

Энергия Гиббса и ее дифференциал (как функции p и T):

$$G(p, T) = H - TS = C_p T - TS;$$

$$dG(p, T) = C_p dT - SdT - TdS$$

— в приближении $C_p = \text{const}$ (с учетом выражения (8.104) для энтропии) принимают вид:

$$G(p, T) = H - TS = T(C_p - S^\circ + R \ln p/p^\circ) - C_p T \ln T/T^\circ; \quad (8.106)$$

$$dG(p, T) = C_p dT - SdT - T[C_p d(\ln T) - R d(\ln p)] = -SdT + RT d(\ln p). \quad (8.107)$$

Скорость изменения потенциала Гиббса с температурой (при $p = \text{const}$) определяется только энтропией:

$$\left(\frac{dG(p, T)}{dT}\right)_p = \left(\frac{d(H - TS)}{dT}\right)_p = C_p - T\left(\frac{dS}{dT}\right)_p - S = -S. \quad (8.108)$$

Так как $S > 0$, при постоянном давлении с ростом температуры свободная энергия F и потенциал Гиббса G уменьшаются (рис. 8.4):

$$F \downarrow \text{ и } G \downarrow \text{ при } T \uparrow. \quad (8.109)$$

Потенциал Гиббса в изотермических процессах (т. е. как функция только давления) имеет вид:

$$G(p) = G^\ominus + RT \ln p, \quad (8.110)$$

где G^\ominus — величина, не зависящая от давления.

Химический потенциал (в расчете на один моль) при неизменной температуре имеет такую же зависимость от давления:

$$\mu(p) = \mu^\ominus + RT \ln p, \quad (8.111)$$

где μ^\ominus — не зависящая от давления часть химического потенциала.

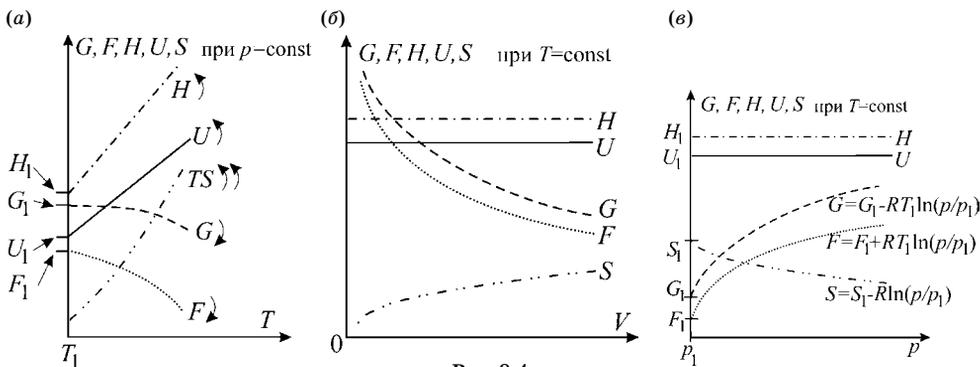


Рис. 8.4
Зависимости (схематические) термодинамических потенциалов для идеального газа от температуры при постоянном давлении (а), от объема при $T = \text{const}$ (б) и от давления при $T = \text{const}$ (в)

Энтропийный член TS в (8.106) и (8.105) с увеличением температуры растет быстрее, чем увеличиваются внутренняя энергия и теплосодержание, что свидетельствует о быстром росте числа микросостояний Γ и энтропии $S = k_B \ln \Gamma$. Поэтому с ростом температуры и свободная энергия, и потенциал Гиббса (свободная энтальпия) уменьшаются.

С увеличением объема при постоянной температуре внутренняя энергия и энтальпия не изменяются, так как зависят только от температуры (8.100), (8.101). При этом, как следует из (8.104) при подстановке $p = RT/V$, энтропия растет

$$S(T, V) = S^{\otimes\otimes} + C_V \ln T + R \ln V.$$

Поэтому свободная энергия $F = U - TS$ и потенциал Гиббса $G = H - TS$ при постоянной температуре уменьшаются пропорционально $-TS$.

С увеличением давления при постоянной температуре, согласно (8.100) и (8.101), внутренняя энергия и энтальпия остаются неизменными, энтропия (8.104) уменьшается $S(T, p) = S^{\otimes} + C_p \ln T - R \ln p$, а свободная энергия и потенциал Гиббса растут пропорционально TS .

Ответ: $U(T) = C_V T$, $H = C_p T$, $F = T(C_V - S^{\otimes} + R \ln p/p^{\circ}) - TC_p \ln T/T^{\circ}$, $S(T, p) = S^{\otimes} + C_p \ln T - R \ln p$, $G(p, T) = T(C_p - S^{\circ} + R \ln p/p^{\circ}) - C_p T \ln T/T^{\circ}$.

Задача 8.9. В корпускулярной теории света световой поток описывается как поток частиц — фотонов. Каждый фотон обладает энергией $h\nu$, импульсом $h\nu/c$ и движется со скоростью света c ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка, ν — частота света). В замкнутой полости тела, температура которого поддерживается постоянной, устанавливается равновесное тепловое излучение, называемое **излучением абсолютно черного тела**. Равновесное излучение представляет собой совокупность фотонов (**фотонный газ**), движущихся в полости тела без столкновения друг с другом, поглощаемых стенкой полости и излучаемых ею в том же количестве.

При увеличении температуры тела равновесие между телом и излучением нарушается. Тело начинает излучать больше фотонов до тех пор, пока количество излучаемой телом энергии не станет равным количеству поглощаемой энергии фотонов. Обладая импульсом, фотон (как и любая частица) при ударе о площадку и последующем отражении от нее оказывает на площадку давление.

1. Покажите, что при идеальном излучении, когда потоки энергии и импульса равномерно распределены по всем направлениям, оказываемое на поверхность полости давление равно одной трети от объемной плотности световой энергии u (энергии, заключенной в единице объема $u = U/V$):

$$p = \frac{1}{3}u. \quad (8.112)$$

Соотношение (8.112) представляет собой калорическое уравнение состояния фотонного газа: $U = 3pV$.

2. Используя термодинамическое равенство $T(\partial p/\partial T)_V = (\partial U/\partial V)_T + p$ (8.58), получите закон Стефана — Больцмана $u = \sigma T^4$ и термическое уравнение состояния фотонного газа.

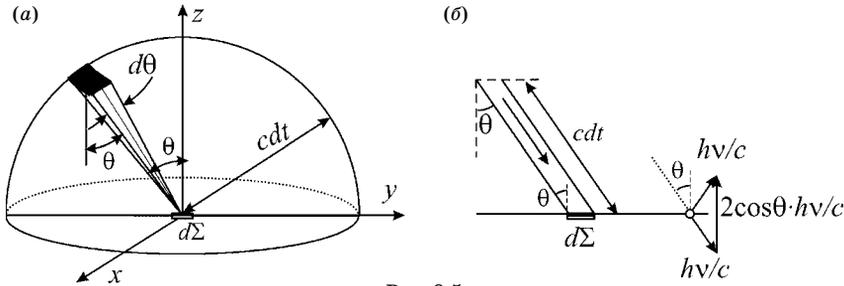


Рис. 8.5

К вычислению числа фотонов, ударяющихся о площадку $d\Sigma$ за время dt , и импульса, передаваемого фотонами площадке

Решение. Выделим на поверхности замкнутой полости элементарную площадку с бесконечно малой площадью $d\Sigma$ (рис. 8.5a). В течение времени dt о данную площадку могут удариться только фотоны, находящиеся внутри объема, ограниченного полусферой с радиусом cdt . Рассмотрим небольшой объем в виде узкого слоя на поверхности данной сферы (затенен на рис. 8.5a), который расположен под углами φ и θ относительно площадки $d\Sigma$.

Скорости фотонов, находящихся в выделенном объеме, направлены изотропно по всем направлениям. На площадку $d\Sigma$ попадут лишь те фотоны, векторы скоростей которых расположены в телесном угле $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$. Отсюда следует, что доля частиц из рассматриваемого объема, движущихся под углом θ к площадке, составляет $d\Omega/4\pi$. Другими словами, концентрация фотонов $n_{\theta,\varphi}$, движущихся в направлении (θ, φ) , равна

$$n_{\theta,\varphi} = n \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{n}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi, \quad (8.113)$$

где n — полная концентрация фотонов (одинаковая в любой точке полости).

Рассмотрим поток фотонов к площадке в направлении (θ, φ) (рис. 8.5б). Концентрация этих фотонов описывается формулой (8.113). За время dt площадки достигнут фотоны, находящиеся в объеме

$$dV = d\Sigma \cdot cdt \cos\theta. \quad (8.114)$$

Число фотонов с заданным направлением импульса (θ, φ) , ударяющихся о площадку за время dt :

$$dN_{\theta,\varphi} = n_{\theta,\varphi} dV. \quad (8.115)$$

Каждый из попадающих под углом θ на площадку фотонов упруго отражается и передает площадке импульс, равный по величине изменению импульса фотона:

$$2h\nu \cos\theta/c. \quad (8.116)$$

Получаемый площадкой за время dt импульс $dI_{\theta,\varphi}$ от фотонов, имеющих направление движения (θ, φ) , равен

$$dI_{\theta,\varphi} = 2 \frac{h\nu}{c} \cos\theta \cdot dN_{\theta,\varphi}. \quad (8.117)$$

Оказываемое ими давление на площадку:

$$dp_{\theta,\varphi} = \frac{dM_{\theta,\varphi}}{dt \cdot d\Sigma}. \quad (8.118)$$

С учетом формул (8.113)–(8.117) выражение (8.118) принимает вид:

$$dp_{\theta,\varphi} = \frac{nh\nu}{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (8.119)$$

Учитывая возможные направления движения фотонов $0 \leq \theta \leq \pi/2$ и $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, окончательно получаем:

$$p = \int dp_{\theta,\varphi} = \frac{nh}{2\pi} \nu \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{1}{3} nh\nu. \quad (8.120)$$

Поскольку $nh\nu = u$ — плотность энергии фотонного газа, соотношение (8.120), записанное в виде (8.112):

$$p = u/3,$$

представляет собой калорическое уравнение состояния фотонного газа.

Теперь вычислим для фотонного газа производные, входящие в термодинамическое равенство $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ (8.58).

Из (8.112) получаем $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$. Из определения плотности $u = U/V$ находим $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u$. Подставляя производные и (8.112) в термодинамическое равенство, приходим к уравнению

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T},$$

интегрируя которое получаем зависимость *плотности энергии равновесного излучения* от температуры:

$$u = \sigma_c T^4. \quad (8.121)$$

Соотношение (8.121) выражает закон Стефана — Больцмана: плотность энергии, испускаемой абсолютно черным телом, пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры. Постоянная интегрирования (постоянная закона Стефана — Больцмана) определяется из опыта и вычисляется статистическими методами:

$$\sigma_c = 7,64 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}/(\text{К}^4 \cdot \text{м}^3). \quad (8.122)$$

Первоначально закон был сформулирован на основании опытных данных, а впоследствии был получен из II начала термодинамики.

Из системы уравнений (8.112), (8.121) получаем *термическое уравнение состояния фотонного газа* (связь двух термодинамических параметров — давления и температуры):

$$p = \frac{1}{3} \sigma_c T^4. \quad (8.123)$$

Замечание. В задаче для простоты расчетов предполагалось, что все фотоны имеют одну и ту же частоту. В действительности фотонный газ представляет собой совокупность фотонов различных частот, но это не изменяет полученных выше уравнений состояния. Следует лишь под плотностью энергии u понимать полную плотность энергии по всем частотам:

$$u = \int_0^{\infty} u_{\omega} d\omega,$$

где u_{ω} — спектральная плотность энергии излучения абсолютно черного тела, которая описывается **формулой Планка** (рис. 8.6):

$$u_{\omega} = \frac{\hbar\omega^2}{\pi^2c^3} \frac{1}{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1}.$$

Частота ω_m , соответствующая максимуму спектральной плотности энергии, увеличивается с ростом температуры:

$$\omega_m \approx 6,5 \cdot 10^{11} \cdot T [\text{радиан/с}].$$

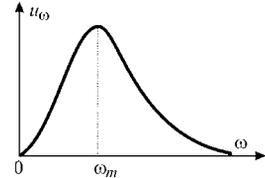


Рис. 8.6
Зависимость от частоты спектральной плотности излучения u_{ω} абсолютно черного тела

Задача 8.10. Зная уравнение состояния для фотонного газа (8.123), определите внутреннюю энергию, энтропию, энтальпию, свободную энергию, потенциал Гиббса как функции объема и температуры и как функции своих естественных переменных.

Решение. *Внутренняя энергия фотонного газа.* Учитывая связь давления и внутренней энергии термодинамической системы $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$ (8.36), получаем выражение для внутренней энергии фотонного газа, заключенного в объеме V :

$$U(V, T) = \sigma_c T^4 V. \quad (8.124)$$

Энтропия. Используя для полного дифференциала внутренней энергии выражение $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$, из основного уравнения термодинамики равновесных процессов $TdS = dU + pdV$ находим изменение энтропии:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV. \quad (8.125)$$

Учитывая (8.123) и (8.124), для фотонного газа получаем:

$$dS = \frac{4\sigma_c}{3} (3T^2 V dT + T^3 dV) = \frac{4\sigma_c}{3} (V dT^3 + T^3 dV) = \frac{4\sigma_c}{3} d(T^3 V).$$

Следовательно,

$$S = \frac{4}{3} \sigma_c T^3 V. \quad (8.126)$$

Теперь можно записать формулу для внутренней энергии в естественных переменных:

$$U(V, S) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{4\sigma_c} \right)^{1/3} S^{4/3} V^{-1/3}. \quad (8.127)$$

Энтальпия:

$$H(T, V) = U + pV = \frac{4}{3} \sigma_c T^4 V \quad (8.128)$$

и

$$H(p, S) = U + pV = \left(\frac{3}{\sigma_c} \right) p^{1/4} S.$$

Свободная энергия:

$$F(T, V) = U - TS = -\frac{1}{3} \sigma_c T^4 V. \quad (8.129)$$

Потенциал Гиббса:

$$G(p, T) = U - TS + pV = 0. \quad (8.130)$$

Что означает равенство нулю потенциала Гиббса для фотонного газа?

Каждый из термодинамических потенциалов имеет два независимых параметра (при постоянном числе частиц). В данном случае две естественные переменные потенциала Гиббса однозначно связаны уравнением состояния $p = \frac{1}{3} \sigma_c T^4$ (8.123), что делает невозможным использование этого потенциала в расчетах.

Ответ: см. формулы (8.126)–(8.130).

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача D8.1. Определите изменение свободной энергии ν молей идеального газа при изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 при температуре T .

Ответ: $\Delta F = -\Delta A = -\nu RT \ln(V_2/V_1)$.

Задача D8.2. Фторуглерод (перфторметан) CF_4 — углеводород CH_4 (метан), в котором все атомы водорода заменены на атомы фтора (рис. D8.1).

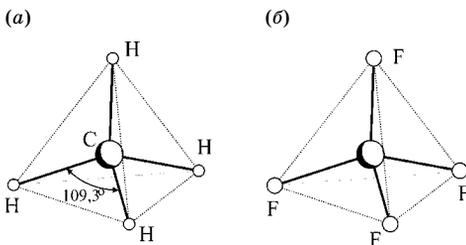


Рис. D8.1
Структура химических связей
в молекулах метана (а)
и фторуглерода (б)

Бесцветный газ, температура кипения $T_{\text{кип}} = -128^\circ\text{C}$. Для определения C_V фторуглерода с одним молем газа производят обратимое адиабатическое расширение от объема V_1 до $V_2 = 2V_1$. Температура начального состояния $T_1 = 298,15$ К, конечного $T_2 = 248,44$ К. Чему равна C_V и каково изменение внутренней энергии ΔU и энтальпии газа ΔH ?

Ответ: из уравнения процесса $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$:

$$\gamma - 1 = \frac{\ln(T_1/T_2)}{\ln(V_2/V_1)} \quad \text{и} \quad C_V = \frac{R \ln(V_2/V_1)}{\ln(T_1/T_2)} = 3,8R \approx 31,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = \frac{R \ln(V_2/V_1)}{\ln(T_1/T_2)} (T_2 - T_1) \approx -188,9R \approx -1,57 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = (C_V + R) \Delta T = R \left[\frac{\ln(V_2/V_1)}{\ln(T_1/T_2)} + 1 \right] (T_2 - T_1) \approx -238,6R \approx -1,98 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Задача D8.3. Для некоторой термодинамической системы известна свободная энергия Гиббса $G(T, p)$. Выразите разность теплоемкостей ($C_p - C_V$) через производные энергии Гиббса по своим естественным переменным.

Ответ: решение аналогично задаче 8.7, т. е.

$$C_p - C_V = -T \frac{(\partial^2 G / \partial T \partial p)^2}{(\partial^2 G / \partial p^2)_T}.$$

Задача D8.4. Известна функциональная зависимость внутренней энергии от энтропии и объема: $U = C_V V^{(C_V - C_p)/C_V} \exp\left[\frac{S - S_0}{C_V}\right]$. Найдите термическое уравнение состояния $p = p(T, V)$ и выражение для энергии $U = U(T, V)$ в параметрах (T, V) .

Ответ: $p = T \frac{C_p - C_V}{V}$, $U = C_V T$. Используйте формулы для определения термодинамических параметров по известному потенциалу $U = U(V, S)$.

Задача D8.5. Получите общий вид термического уравнения состояния для системы, внутренняя энергия которой:

- 1) не зависит от объема;
- 2) зависит от объема по закону $(\partial U / \partial V)_T = a/V^2$, где $a = \text{const}$.

Ответ: 1) $p = T \cdot f(V)$; 2) $p = T \cdot f(V) - a/V^2$, где $f(V)$ — произвольная функция объема.

Задача D8.6. Выразите разность удельных изобарической и изохорической теплоемкостей $\bar{C}_p - \bar{C}_V$ через коэффициенты теплового расширения α_p и изотермической сжимаемости χ_T при заданных температуре T и плотности вещества ρ .

Ответ: $\bar{C}_p - \bar{C}_V = \frac{T \alpha_p^2}{\rho \chi_T}$. Используйте соотношение (8.73) $C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ для разности молярных теплоемкостей.

9 РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ.
ЖИДКОСТИ

Науку часто смешивают со знанием. Это грубое недоразумение. Наука есть не только знание, но и сознание, т. е. умение пользоваться знанием как следует.

Василий Ключевский

9.1. ВВЕДЕНИЕ

В модели идеального газа не учитываются взаимодействия между молекулами, за исключением абсолютно упругих взаимодействий, необходимых для установления равновесного состояния газа. В реальных газах молекулы притягиваются друг к другу. Это взаимодействие относится к **нековалентным взаимодействиям** и связано с наличием у молекул (и атомов) газа дипольных моментов: *постоянных* или *индуцированных* внешним для молекулы электрическим полем. Диполь-дипольное взаимодействие между молекулами (и атомами), называемое **взаимодействием Ван-дер-Ваальса**, лежит в основе нековалентных взаимодействий. Оно существует между любыми молекулами и атомами в любом веществе и играет определяющую роль, если расстояние между взаимодействующими атомами существенно превосходит расстояние, на котором перекрываются волновые функции атомов. Такая ситуация имеет место в газах и молекулярных жидкостях. Энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса пропорциональна $1/r^6$, где r — расстояние между молекулами.

На малых расстояниях между атомами и молекулами, сближающимися под действием сил Ван-дер-Ваальса, возникают *силы отталкивания*. Природа сил отталкивания (до соприкосновения электронных оболочек) связана только с кулоновским отталкиванием ядер и электростатическим взаимодействием отрицательно заряженных электронных оболочек.

Потенциал отталкивания атомов описывается **потенциалом отталкивания Леннарда-Джонса**:

$$U_{L-D} = \frac{L}{r^{12}},$$

(L — постоянная) или полуэмпирической формулой Борна и Майера:

$$U_{B-M} = Be^{-\frac{r}{\rho}},$$

которая следует из квантового расчета потенциала отталкивания и дает лучшее согласие с экспериментальными данными. Здесь B и ρ — некоторые постоянные.

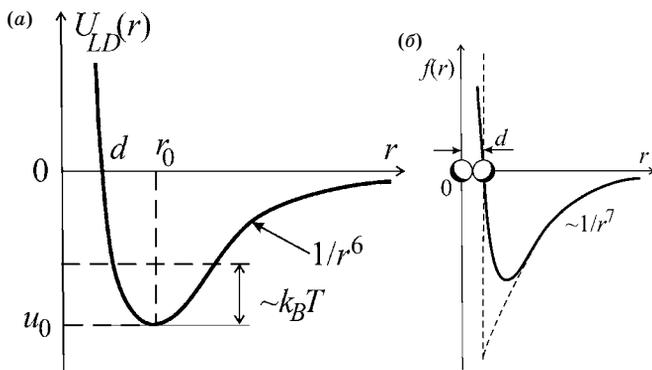


Рис. 9.1
 Потенциал Леннард-Джонса, описывающий полную энергию взаимодействия Ван-дер-Ваальса, (а); зависимость силы Ван-дер-Ваальса взаимодействия двух молекул от расстояния между ними (б)

Ограничиваясь первым приближением, полную энергию взаимодействия между молекулами можно записать в виде потенциала Леннард-Джонса (рис. 9.1):

$$U_{LD} = u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] = 4u_0 \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right], \quad (9.1)$$

где u_0 и r_0 — подгоночные параметры; $d = r_0 2^{-1/6}$ — эффективный диаметр молекул. При $r < d$ взаимодействие носит характер сильного отталкивания. Равновесное расстояние r_0 между частицами, соответствующее минимуму энергии их взаимодействия, называется **радиусом Ван-дер-Ваальса**.

Глубина минимума u_0 (значение полной энергии при $r = r_0$) характеризует энергию ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

Например, для молекул воды энергия в минимуме составляет $u_0 = -0,09$ эВ.

Для атомов гелия полная энергия (с учетом отталкивания) имеет очень неглубокий минимум: $-0,75 \cdot 10^{-3}$ эВ при $r_0 = 5,5 a_B$ ($a_B \approx 0,5 \text{ \AA}$ — боровский радиус), чем объясняется чрезвычайно малая энергия связи атомов в жидком гелии.

Энергия и силы ван-дер-ваальсовского взаимодействия зависят от конкретного вида молекул, поэтому нельзя получить *универсальное уравнение состояния* для всех газов. Среди приближенных уравнений состояния широко используется уравнение Ван-дер-Ваальса. Оно наиболее просто учитывает взаимодействие в газе и представляет их в наглядной и конкретной форме. На рис. 9.1б качественно показана зависимость от расстояния между молекулами реальной силы взаимодействия (сплошная линия) и силы в модели Ван-дер-Ваальса (штриховая линия).

Согласно модели Ван-дер-Ваальса молекулы газа представляются в виде абсолютно жестких шариков, имеющих диаметр d . Силы притяжения молекул достигают наибольшего значения при непосредственном их соприкосновении ($f \rightarrow -f_m$ при $r \rightarrow d$). Силы отталкивания заменяются бесконечно большой упругой силой, возникающей при столкновениях молекул ($f \rightarrow +\infty$ при $r = d$). Модель Ван-дер-Ваальса является хорошим приближением для газов малой плотности.

Силы притяжения препятствуют разлетанию молекул, т. е. вызывают дополнительное давление внутри газа, пропорциональное квадрату концентрации

$n^2 \sim (v/V)^2$. Наличие дополнительного внутреннего давления приводит к уменьшению внешнего давления, которое необходимо для удержания газа в заданном объеме.

Уравнение состояния реального газа, предложенное **Ван-дер-Ваальсом** и учитывающее притяжение и отталкивание молекул, имеет следующий вид:

$$\left(p + v^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT. \quad (9.2)$$

В уравнении (9.2) параметр a характеризует силы притяжения; $v^2 a/V^2 = p_{\text{доп}}$ — *дополнительное давление*, возникающее из-за притяжения молекул друг к другу; p — *внешнее давление*, т. е. давление на стенки (измеряемое давление); $(p + v^2 a/V^2) = p_{\text{in}} = p + p_{\text{доп}}$ — *результатирующее внутреннее давление* в газе. Параметр b учитывает влияние сил отталкивания. Действие сил отталкивания в модели Ван-дер-Ваальса сводится к тому, что молекула не допускает проникновения в занимаемый ею объем других молекул. Поэтому доступным для движения частиц является не весь объем V , а только его часть $(V - vb)$, где b имеет смысл объема одного моля газа при плотной упаковке молекул, а v — число молей газа. Величина vb называется **исключенным объемом**.

Постоянные Ван-дер-Ваальса a и b различны для разных газов.

9.2. ГАЗ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ. ПРОЦЕССЫ

Задача 9.1. В двух сосудах, имеющих объемы $V_1 = 20 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ и $V_2 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$, находится по одному молю кислорода при температуре 400 К. Сравните давления, рассчитанные по модели Ван-дер-Ваальса и по модели идеального газа. Постоянные Ван-дер-Ваальса $a = 0,13 \text{ м}^6 \text{ Па/моль}^2$, $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Решение. Решая уравнение (9.2) относительно давления для одного моля, имеем:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (9.3)$$

Данная запись поясняет различное влияние постоянных a и b (сил притяжения и отталкивания) на величину давления при заданных объеме и температуре. При больших объемах доминируют силы притяжения. С уменьшением объема растет влияние обоих взаимодействий, но при объемах, близких к b , влияние сил отталкивания становится преобладающим. Поэтому в данной задаче давление во втором сосуде может превышать давление, рассчитанное для идеального газа в тех же условиях.

В *первом сосуде* давление, рассчитанное по модели идеального газа, равно

$$p_{\text{id1}} = RT/V_1 \approx 8,31 \cdot 400/20 \cdot 10^{-5} \approx 16,6 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

а по модели Ван-дер-Ваальса:

$$p_1 = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} = \frac{8,31 \cdot 400}{17 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,13}{4 \cdot 10^{-8}} \approx 16,3 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

т. е. $p_1 < p_{\text{id1}}$ на $0,3 \cdot 10^6 \text{ Па} \approx 3 \text{ атм}$.

Во втором сосуде давление, рассчитанное по модели идеального газа, равно

$$p_{id2} = \frac{RT}{V_2} \approx \frac{8,31 \cdot 400}{5 \cdot 10^{-5}} \approx 66,5 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

а по модели Ван-дер-Ваальса (9.3):

$$p_2 = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{8,31 \cdot 400}{2 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,13}{25 \cdot 10^{-10}} \approx 114 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Таким образом, во втором сосуде $p_2 > p_{id2}$ на $47,5 \cdot 10^6 \text{ Па} \approx 475 \text{ атм}$.

Итак, давление реального газа может быть больше или меньше давления идеального газа в зависимости от характера межмолекулярных сил, определяемых не только типом молекул, но и расстоянием между молекулами (объемом сосуда).

Ответ: $p_{id1} \approx 16,6 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $p_1 \approx 16,3 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $p_{id2} \approx 66,5 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $p_2 \approx 114 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

Задача 9.2. Найти выражение для внутренней энергии ν молей газа Ван-дер-Ваальса, находящегося в объеме V при температуре T .

Решение. В отличие от идеального газа, внутренняя энергия реального газа включает в себя как кинетическую составляющую энергии, так и потенциальную составляющую внутренней энергии, связанную со взаимодействием молекул друг с другом.

Кинетическая составляющая складывается из энергии вращательного и колебательного движения атомов в каждой молекуле и кинетической энергии движения центра масс молекул. Поэтому кинетическая составляющая внутренней энергии зависит только от температуры и для реального газа имеет такую же температурную зависимость, как и для идеального: $U_{kin} = U_{kin}(T)$.

Потенциальная энергия связана с потенциальными (зависящими от взаимного расположения молекул) силами притяжения f_a . Элементарная работа δA_a сил притяжения при увеличении объема газа на dV связана с работой сил дополнительного давления $p_{доп}$:

$$\delta A_a = -p_{доп} dV.$$

Знак « $-$ » означает, что сила и перемещение противоположны по направлению.

Примем потенциальную энергию бесконечно удаленных молекул равной нулю и вычислим потенциальную энергию газа в объеме V как работу, которую должны совершить внутренние силы системы, чтобы развести молекулы на бесконечно большое расстояние друг относительно друга. Другими словами, потенциальная энергия есть работа дополнительного давления по расширению газа от объема V до бесконечности:

$$U_{pot} = \int \delta A_a = \int_V^\infty p_{доп} dV (-1) = \int_V^\infty \left(-\frac{\nu^2 a}{V^2} \right) dV = \nu^2 \frac{a}{V} \Big|_V^\infty = -\nu^2 \frac{a}{V}. \quad (9.4)$$

Обратим внимание, во-первых, на то, что потенциальная энергия газа Ван-дер-Ваальса всегда отрицательна, возрастает с увеличением объема (по модулю уменьшается) и стремится к нулю при $V \rightarrow \infty$. Это связано с тем, что

при увеличении объема реальный газ приближается к идеальному, для которого $U_{\text{pot}} = 0$.

Во-вторых, из (9.4) следует, что $\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial V} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{v^2 a}{V^2} = p_{\text{доп}}$, т. е.

$$p_{\text{доп}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \quad (9.5)$$

а

$$p_{\text{ин}} = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T. \quad (9.6)$$

Полная внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса:

$$U = U_{\text{кин}}(T) - v^2 \frac{a}{V}.$$

Для изохорического процесса теплоемкость

$$vC_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU_{\text{кин}}}{dT}\right)_V = v \frac{i}{2} R \quad (9.7)$$

не зависит от температуры. Поэтому кинетическая энергия реального газа, как и идеального, может быть выражена через C_V :

$$U_{\text{кин}} = vC_V T.$$

Полная энергия газа Ван-дер-Ваальса (**калорическое уравнение состояния**) имеет вид:

$$\boxed{U(T, V) = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}} = vC_V T - v^2 \frac{a}{V}}. \quad (9.8)$$



Заметим, что, в отличие от кинетической энергии $U_{\text{кин}} = vC_V T$, *потенциальная энергия реального газа $U_{\text{пот}} = -v^2(a/V)$ не является аддитивной величиной* (она не пропорциональна числу молекул).

Ответ: $U(T, V) = vC_V T - v^2 a/V$.

Задача 9.3. Определите изменение внутренней энергии одного моля жидкости при расширении от объема $V_{\text{ж}}$ до объема насыщенного пара $V_{\text{нп}} \gg V_{\text{ж}}$ при постоянной температуре (процесс, эквивалентный испарению). Жидкость подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса.

Решение. Учитывая, что $V_{\text{нп}} \gg V_{\text{ж}}$, можно положить $V_{\text{нп}} \rightarrow \infty$. Тогда изменение внутренней энергии

$$\Delta U_{\text{исп}} = \int_{V_{\text{ж}}}^{\infty} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Используя (9.8), для одного моля имеем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Окончательно получаем

$$\Delta U_{\text{исп}} = \int_{V_{\text{ж}}}^{\infty} \frac{a}{V^2} dV = \frac{a}{V_{\text{ж}}}.$$

Таким образом, изменение внутренней энергии жидкости при изотермическом расширении до $V \rightarrow \infty$ равно потенциальной энергии взаимодействия молекул.

Ответ: $\Delta U_{\text{исп}} = a/V_{\text{ж}}$.

Задача 9.4. Найдите в переменных (V, T) выражения для энтропии, свободной энергии и потенциала Гиббса одного моля газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Решение. По термодинамическому определению энтропии

$$dS_{\text{В-д-В}} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV).$$

Используя для внутренней энергии $U = C_V T - a/V$ (9.8) и выражая p из уравнения состояния, получаем:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dS_{\text{В-д-В}} = \frac{1}{T}(dU + pdV) = \\ &= \frac{1}{T} \left[d \left(C_V T - \frac{a}{V} \right) + \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV \right] = C_V d(\ln T) + R d[\ln(V-b)]. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Интегрируем (9.9) при условии $C_V = \text{const}$:

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}. \quad (9.10)$$

Используя стандартное значение энтропии, выражение (9.10) можно записать в виде:

$$S(T, V) = S^\circ + C_V \ln T + R \ln(V - b). \quad (9.11)$$

Для внутренней энергии (9.8) одного моля газа получаем:

$$U(T, V) = U^\circ + C_V T - \frac{a}{V}; \quad (9.12)$$

для энтальпии:

$$H = U + pV = H^\circ + C_V T - \frac{2a}{V} + \frac{RTV}{V-b}; \quad (9.13)$$

для свободной энергии:

$$F = U - TS = F^\circ + C_V T(1 - \ln T) - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b); \quad (9.14)$$

для энергии Гиббса:

$$G = H - TS = G^\circ + C_V T(1 - \ln T) - \frac{2a}{V} + \frac{RTV}{V-b} - RT \ln(V - b). \quad (9.15)$$

Ответ: $S(T, V) = S^\circ + C_V \ln T + R \ln(V - b)$;

$$U(T, V) = U^\circ + C_V T - \frac{a}{V};$$

$$H = H^\circ + C_V T - 2 \frac{a}{V} + RT \frac{V}{V-b};$$

$$F = F^\circ + C_V T(1 - \ln T) - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b)a;$$

$$G = G^\circ + C_V T(1 - \ln T) - 2 \frac{a}{V} + RT \frac{V}{V-b} - RT \ln(V - b).$$

Задача 9.5. Найти уравнение изоэнтропического процесса в (T, V) параметрах для газа Ван-дер-Ваальса.

Решение. Для изоэнтропического процесса $dS = 0$, и (9.9) принимает вид:

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

Отсюда находим уравнение изоэнтропического (обратимого адиабатического) процесса для газа Ван-дер-Ваальса (для сравнения — уравнение для идеального газа $TV^{R/C_V} = \text{const}$):

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

Ответ: $T(V - b)^{R/C_V} = \text{const.}$

Задача 9.6. Газ обратимо изотермически (при температуре T) расширяется от объема V_1 до объема V_2 . Какую работу совершает газ, если:

- 1) газ идеальный;
- 2) газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса?

Вся ли теплота, получаемая газом извне, идет на совершение работы. Постоянные Ван-дер-Ваальса a и b , число молей ν .

Решение. При $T = \text{const}$ идеальный газ совершает работу

$$\Delta A_{T, \text{ид}} = \nu RT \ln(V_2/V_1)$$

только за счет поступающей извне теплоты; так как $U = \nu C_V T$ и $\Delta U = 0$, $\Delta A_{T, \text{ид}} = \Delta Q - \Delta U = \Delta Q$.

Изотермическую работу газа Ван-дер-Ваальса вычислим как изменение свободной энергии (9.14):

$$\Delta A_{T, \text{В-д-В}} = -\Delta F_T = \frac{a\nu^2}{V_2} - \frac{a\nu^2}{V_1} + \nu RT \ln \frac{(V_2 - \nu b)}{(V_1 - \nu b)}.$$

При этом изменение внутренней энергии (9.12) и получаемая теплота $\Delta Q_{\text{В-д-В}} = T(S_2 - S_1)$ (9.10) равны соответственно:

$$\begin{aligned} \Delta U_{T, \text{В-д-В}} &= -\frac{a\nu^2}{V_2} + \frac{a\nu^2}{V_1} > 0; \\ \Delta Q_{\text{В-д-В}} &= \nu RT \ln \frac{(V_2 - \nu b)}{(V_1 - \nu b)} > 0. \end{aligned}$$

Таким образом, в изотермическом обратимом процессе только часть получаемой газом Ван-дер-Ваальса теплоты идет на совершение работы, а другая часть идет на увеличение внутренней энергии газа:

$$\text{Ответ: } \Delta A_{T, \text{В-д-В}} = \Delta Q - \Delta U = \nu RT \ln \frac{(V_2 - \nu b)}{(V_1 - \nu b)} - \left[\frac{a\nu^2}{V_1} + \frac{a\nu^2}{V_2} \right].$$

$$\Delta A_{T, \text{В-д-В}} = \nu RT \ln \frac{(V_2 - \nu b)}{(V_1 - \nu b)} - \left[\frac{a\nu^2}{V_1} + \frac{a\nu^2}{V_2} \right] = \Delta Q - \Delta U;$$

$$\Delta A_{T, \text{ид}} = \nu RT \ln(V_2/V_1).$$

9.3. КАЛОРИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Формулы для термических коэффициентов и уравнение, их связывающее, были получены ранее ((5.16)–(5.19)).

Задача 9.7. Определить изобарический коэффициент теплового расширения и изотермический коэффициент сжимаемости газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Решение. По определению, коэффициент теплового расширения равен $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ (5.16). Дифференцируя уравнение Ван-дер-Ваальса (9.3) по температуре при постоянном давлении, находим:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V^3 R(V-b)}{V^3 RT - 2a(V-b)^2}. \quad (9.16)$$

Подставляя в (5.16), получаем:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{V^2 R(V-b)}{V^3 RT - 2a(V-b)^2}. \quad (9.17)$$

Для проверки правильности полученного результата (9.17) можно положить $a \rightarrow 0$ и $b \rightarrow 0$ и убедиться, что $\alpha_p \rightarrow 1/T$, т. е. в пределе получаем коэффициент теплового расширения идеального газа.

Изотермический коэффициент сжимаемости $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ находим аналогично. Сначала, дифференцируя уравнение (9.3), определяем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad (9.18)$$

затем находим коэффициент изотермической сжимаемости:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} \right]^{-1}. \quad (9.19)$$

$$\text{Ответ: } \alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{V^2 R(V-b)}{V^3 RT - 2a(V-b)^2},$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} \right]^{-1}.$$

Задача 9.8. Найти значение разности молярных теплоемкостей ($C_p - C_V$) для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса. Постоянные a и b считать известными.

Решение. По определению теплоемкости и с учетом I начала термодинамики

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT}. \quad (9.20)$$

Поскольку для реального газа внутренняя энергия $U(T, V)$ зависит от двух параметров состояния, полный дифференциал dU в (9.20) равен

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

Используя для внутренней энергии одного моля (9.8), находим $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$ и

$$dU(T, V) = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV. \quad (9.21)$$

Для теплоемкости (9.20) в изобарическом процессе, учитывая (9.21), получаем

$$C_p = C_V + \left(p + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Производная $(\partial V/\partial T)_p$ вычислена в задаче 9.7 согласно уравнению (9.16):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha_p = \frac{V^3 R(V-b)}{V^3 RT - 2a(V-b)^2}.$$

Выражая давление из уравнения состояния (9.3), окончательно получаем:

$$C_p - C_V = \left(\frac{RT}{V-b}\right) \cdot \left[\frac{V^3 R(V-b)}{V^3 RT - 2a(V-b)^2}\right] = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{V^3 RT}}. \quad (9.22)$$

Правильность полученного выражения можно проверить переходом к модели идеального газа. Для этого положим $a = b = 0$, тогда $C_p - C_V = R$ соответствует случаю идеального газа.

Тот же результат (9.22) можно получить, используя полученную ранее формулу $C_p - C_V = TV\alpha_p^2/\chi_T$ (8.75) для любой термодинамической системы, предварительно вычислив из уравнения состояния (9.3) для газа Ван-дер-Ваальса коэффициент изотермической сжимаемости (9.19).

Замечания.

1. Поскольку теплоемкость C_p является функцией объема (9.22) *изобарический процесс в реальных газах не является политропическим.*

2. Теплоемкость реального газа при постоянном давлении всегда *больше теплоемкости идеального газа*, так как часть теплоты (энергии) идет на работу по преодолению сил притяжения.

Ответ: $C_p - C_V = \frac{R}{1 - [2a(V-b)^2]/[V^3 RT]}$.

Задача 9.9. Как отличаются C_p и C_V для воды при 25°C и атмосферном давлении? Как отличаются изменения внутренней энергии и энтальпии одного моля воды при изобарическом понижении температуры до 10°C? Для воды в этой области температур $C_V = 75,2$ Дж/(моль·К), $\alpha_p = 2,1 \cdot 10^{-4} K^{-1}$, $\chi_T = 4,6 \cdot 10^{-5}$ атм⁻¹.

Решение. Используем соотношение $C_p - C_V = TV\alpha_p^2/\chi_T$, где $V = M/\rho$ — объем одного моля воды, $M = 18$ г/моль — молярная масса, $\rho = 1$ г/см³ — плотность воды. Получаем:

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} = T \frac{M}{\rho} \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} = 298 \frac{18 \cdot 10^{-3}}{10^3} \frac{(2,1 \cdot 10^{-4})^2}{4,6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-5}} = 0,51 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

что составляет $(C_p - C_V)/C_V \approx 0,51/75,2 \approx 0,7\%$.

Поскольку процесс изобарический, $dH_p = C_p dT$ и

$$\Delta H_p = C_p \Delta T = \left[C_V + T \frac{M}{\rho} \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} \right] \Delta T \approx [75,2 + 0,51] \cdot 15 \approx 1140 \text{ Дж.}$$

Так как $H = U + pV$, при изобарическом процессе $\Delta U_p = \Delta H_p - p \Delta V_p = C_p \Delta T - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Delta T$. Учитывая, что $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \Delta U_p &= C_p \Delta T + pV \alpha_p \Delta T = [C_p - pV \alpha_p] \Delta T = \\ &= \left[75,2 - 10^5 \frac{18 \cdot 10^{-3}}{10^3} 2,1 \cdot 10^{-4} \right] \cdot 15 \approx 1130 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Относительное изменение энтальпии и внутренней энергии имеет тот же порядок величины, что и разность теплоемкостей C_p и C_V :

$$\frac{\Delta H_p - \Delta U_p}{\Delta U_p} \approx \frac{1140 - 1130}{1130} \approx 0,9\%.$$

Ответ: $C_p - C_V = T \frac{M}{\rho} \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} = 0,51 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$

$$\Delta H_p = \left[C_V + T \frac{M}{\rho} \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} \right] \Delta T \approx 1140 \text{ Дж};$$

$$\Delta U_p = [C_p - pV \alpha_p] \Delta T \approx 1130 \text{ Дж.}$$

9.4. ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА

При высоких температурах, когда кинетическая энергия газа значительно превосходит потенциальную энергию $U_{\text{kin}} = \nu C_V T \gg \left| \nu^2 \frac{a}{V} \right| = |U_{\text{pot}}|$, газ Ван-дер-Ваальса может описываться как идеальный, так как силы притяжения, учитываемые постоянной a , не играют существенной роли. При этих температурах (T_2 на рис. 9.2) изотермы газа Ван-дер-Ваальса (сплошные линии на рис. 9.2) имеют вид изотерм идеального газа. При понижении температуры (например, T_1) изотермы газа Ван-дер-Ваальса значительно отличаются от изотерм идеального газа. Они хорошо согласуются с экспериментальными изотермами реального газа всюду, кроме области двухфазных

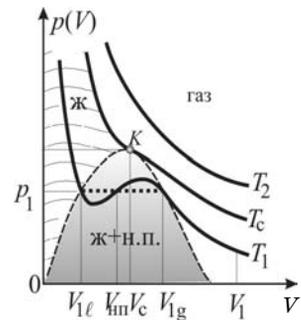


Рис. 9.2
Изотермы
газа Ван-дер-Ваальса

состояний (затемнена на рис. 9.2), где реальная изотерма T_1 , в отличие от изотермы Ван-дер-Ваальса, имеет горизонтальный участок (пунктирная линия).

Пусть газ изотермически сжимается из состояния 1 , в котором он занимает объем V_1 при температуре T_1 . При достижении объема V_{1g} начинается конденсация газа с образованием жидкости. Конденсация продолжается вплоть до объема $V_{1\ell}$, при котором вся масса газа переходит в жидкое состояние. Процессы фазового превращения жидкость–газ более подробно будут рассмотрены ниже (гл. 11). В области $V_{1\ell} < V < V_{1g}$ газ, называемый **насыщенным паром**, находится в термодинамическом равновесии со своей жидкостью. Точнее насыщенные пары следовало бы называть **парами, насыщающими пространство**, ибо при фиксированной температуре изменить концентрацию (а значит, и давление) паров, находящихся в равновесии со своей жидкостью, невозможно. При попытке увеличить (или уменьшить) концентрацию паров происходит самопроизвольный процесс конденсации (или дополнительного испарения жидкости), так что давление остается неизменным.

Пограничная изотерма T_c , имеющая с областью двухфазных состояний лишь одну общую точку K , называется критической, а точка касания — **критической точкой**. Параметры, соответствующие критическому состоянию, называются критическими: критический объем V_c и критическое давление p_c . При температуре выше критической жидкое состояние не реализуется ни при каких давлениях, что служит определением **критической температуры**. Это значит, что при $T > T_c$ газ можно сжать до плотности, во много раз превышающей плотность жидкости, но при этом вещество будет оставаться в газообразном состоянии.

В критической точке различие между жидкостью и газом исчезает, т. е. в этом состоянии жидкость и газ имеют одинаковые физические свойства.

Задача 9.10. Определить постоянные Ван-дер-Ваальса a и b , если известны значения критической температуры T_c и критического объема V_c для одного моля вещества. Найти уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса в критической точке и определить критическое давление.

Решение. Для нахождения связи между постоянными Ван-дер-Ваальса и параметрами критического состояния запишем уравнение Ван-дер-Ваальса (9.2) для одного моля в виде степенной функции относительно объема:

$$V^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (9.23)$$

Так как уравнение состояния (9.23) является уравнением третьей степени относительно объема, при фиксированных давлении и температуре $T < T_c$ существуют три состояния с разными объемами. Например, при температуре T_1 и давлении p_1 (см. рис. 9.2) этими объемами являются V_{1g} , $V_{\text{нп}}$ и $V_{1\ell}$. При давлении p_c и температуре T_c уравнение (9.23) описывает одно критическое состояние, т. е. имеет три равных действительных корня V_c и, следовательно, может быть переписано в виде:

$$(V - V_c)^3 = 0$$

или

$$V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3 = 0. \quad (9.24)$$

Приравнивая коэффициенты при равных степенях V в (9.23) и (9.24), получаем систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} (RT_c/p_c) + b &= 3V_c \\ a/p_c &= 3V_c^2 \\ ab/p_c &= V_c^3 \end{aligned} \right\}.$$

Решая эту систему, находим

$$\left. \begin{aligned} b &= V_c/3 \\ a &= (9/8)RT_cV_c \end{aligned} \right\} \quad (9.25)$$

и связь критических параметров (**уравнение критического состояния** для одного моля вещества):

$$\boxed{p_c V_c = \frac{3}{8} RT_c}. \quad (9.26)$$

Обратим внимание на то, что уравнение (9.26) отличается от уравнения состояния моля идеального газа только коэффициентом $3/8$.

Если известны постоянные Ван-дер-Ваальса, то из (9.25) и (9.26) можно определить критические параметры для одного моля:

$$\left. \begin{aligned} V_c &= 3b \\ p_c &= \frac{a}{27b^2} \\ T_c &= \frac{8a}{27Rb} \end{aligned} \right\}. \quad (9.27)$$

Замечание. Для решения этой задачи можно воспользоваться тем, что критическая точка является точкой перегиба изотермы Ван-дер-Ваальса, в которой первая и вторая производные уравнения (9.3) обращаются в нуль:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_c} &= -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_c} &= \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \end{aligned} \right\}. \quad (9.28)$$

Решая полученную систему уравнений (9.28), приходим к такому же результату (9.25).

Ответ: $b = V_c/3$, $a = (9/8)RT_cV_c$, $p_cV_c = (3/8)RT_c$, $p_c = a/(27b^2)$.

Задача 9.11. Определить плотность ρ_c воды в критическом состоянии, если постоянные Ван-дер-Ваальса известны: $a = 0,545 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$, $b = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Решение. Плотность моля воды в критическом состоянии равна $\rho_c = \frac{M}{V_c} = \frac{M}{3b}$, где M — молярная масса воды. Подставляя численные значения, получаем:

$$\rho_c = \frac{M}{3b} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 3,1 \cdot 10^{-5}} = 190 \text{ кг/м}^3.$$

Таким образом, плотность воды в критическом состоянии более чем в 5 раз меньше плотности жидкой воды при нормальных условиях 1000 кг/м^3 .

Сравним некоторые характеристики:

- объем моля плотно упакованного газа Ван-дер-Ваальса $b = 31 \text{ см}^3/\text{моль}$;
- объем моля в критическом состоянии $V_c = 3b = 93 \text{ см}^3/\text{моль}$;
- объем моля воды в жидком состоянии $\frac{M}{\rho} = \frac{18 \text{ г/моль}}{1 \text{ г/см}^3} = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$.

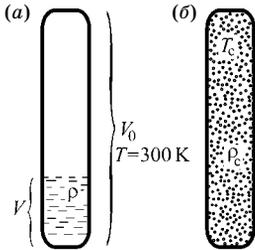
Ответ: $\rho_c = M/(3b) = 190 \text{ кг/м}^3$.

Задача 9.12. Какую часть объема запаянной трубки (рис. 9.3а) должен занимать эфир в жидком состоянии при температуре $T = 300 \text{ К}$, чтобы при достижении критической температуры $T_c = 467 \text{ К}$ трубка была заполнена эфиром в критическом состоянии? Молярная масса эфира $M = 74 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, критическое давление $p_c = 35,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$. При 300 К плотность эфира $\rho = 710 \text{ кг/м}^3$. Массой паров эфира над жидкостью пренебречь.

Замечание. Эфир — соединение с общей формулой $R-O-R'$, где R и R' — углеводородные радикалы; например, диэтиловый эфир — $C_2H_5OC_2H_5$.

Решение. Из уравнения критического состояния эфира $p_c V_{v,c} = \frac{3}{8} \nu RT_c$, где критический объем по условию задачи равен объему трубки V_0 , находим число молей эфира:

$$\nu = \frac{8 p_c V_0}{3 R T_c}. \quad (9.29)$$



С другой стороны, количество молей вещества ν определяет массу m и объем V , занимаемый эфиром при начальной температуре 300 К :

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}. \quad (9.30)$$

Приравнивая (9.29) и (9.30), получаем:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{8 M p_c}{3 \rho R T_c} \approx 0,25.$$

Рис. 9.3
(а) часть V/V_0 объема V_0 трубки занимает эфир в жидком состоянии при $T = 300 \text{ К}$; (б) в критическом состоянии эфир занимает весь объем V_0 трубки

Следовательно, для полного заполнения трубки эфиром в критическом состоянии необходимо при $T = 300 \text{ К}$ заполнить только ее четвертую часть.

Заметим, что водой комнатной температуры нужно было бы заполнить приблизительно $1/5$ часть трубки:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{8 M p_c}{3 \rho R T_c} \approx \frac{8 \cdot (18 \cdot 10^{-3}) \cdot (218,4 \cdot 10^5)}{3 \cdot 10^3 \cdot 8,31 \cdot 647,3} \approx 0,19 \approx \frac{1}{5}.$$

Здесь использованы критические параметры для воды: $p_c = 218,4 \text{ атм}$, $T_c = 647,3 \text{ К}$.

Ответ: $\frac{V}{V_0} = \frac{8 M p_c}{3 \rho R T_c} \approx 0,25$.

Задача 9.13. Азот, масса которого равна $7 \cdot 10^{-3}$ кг, расширяется в пустоту (процесс Гей-Люссака) от объема $V_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ м³ до объема $V_2 = 0,05$ м³ (рис. 9.4). Известны критические параметры азота: критический объем $V_c = 12 \cdot 10^{-5}$ м³/моль и критическая температура $T_c = 126$ К. Определить изменение температуры азота, считая, что во время расширения теплообмена с внешней средой не происходит, а газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса. Сравните с изменением температуры, получаемым при использовании модели идеального газа.



Рис. 9.4

Слева от перегородки в сосуде находится газ. После удаления перегородки газ расширяется в пустоту от объема V_1 до объема V_2 . Сосуд окружен адиабатической оболочкой

Решение. Поскольку нет теплообмена $\Delta Q = 0$ и расширение происходит в пустоту (*внешняя работа* по расширению $\Delta A = 0$), согласно I началу термодинамики должна сохраняться внутренняя энергия газа:

$$U_1(V_1, T_1) = U_2(V_2, T_2). \quad (9.31)$$

С учетом формулы $U = \nu C_V T - v^2 a/V$ для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса, где C_V — молярная теплоемкость азота, соотношение (9.31) принимает вид:

$$\nu C_V T_1 - v^2 \frac{a}{V_1} = \nu C_V T_2 - v^2 \frac{a}{V_2}.$$

Отсюда находим:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = v \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (9.32)$$

Так как $V_2 > V_1$, $\Delta T < 0$, т. е. газ охлаждается.

Охлаждение происходит благодаря тому, что при расширении газ совершает работу против сил сцепления (притяжения) молекул (*сил внутреннего давления*). Работа совершается за счет уменьшения энергии теплового хаотического движения.

Постоянную a можно выразить через заданные критические параметры с помощью соотношения $a = \frac{9}{8} R T_c V_c$ (9.25). Полагая для азота (как двухатомного газа) $C_V = 5R/2$, окончательно для изменения температуры получаем:

$$\Delta T = v \frac{9 \cdot 2 R T_c V_c}{8 \cdot 5 R} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \frac{9}{20} \nu T_c V_c \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \approx -0,3 \text{ К}.$$

Замечания.

1. В рамках модели Ван-дер-Ваальса в процессе Гей-Люссака всегда можно наблюдать только понижение температуры, так как работа сил отталкивания не входит в потенциальную энергию газа.

2. Температура идеального газа в процессе Гей-Люссака не меняется (задача 6.14), так как его внутренняя энергия не зависит от объема.

Ответ: $\Delta T = (9/20) \nu T_c V_c (1/V_2 - 1/V_1) \approx -0,3 \text{ К}$.

Приложение 9.1.

ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Если для идеального газа давление p связано с концентрацией частиц n уравнением состояния $p = nk_B T$, то для реального газа уравнение состояния может быть представлено в виде **вириального уравнения** состояния:

$$p = nk_B T(1 + nB + 2n^2C + \dots). \quad (9.33)$$

В правой части этого уравнения — бесконечный ряд по степеням концентрации частиц (в случае полимеров — по степеням объемной плотности звеньев n). B и C — второй и третий **вириальные коэффициенты разложения**, не зависящие от концентрации, но являющиеся, в общем случае, функциями температуры. Левая часть уравнения (9.33) может быть представлена в виде двух слагаемых:

$$p = p_{id} + p_{int},$$

где $p_{id} = nk_B T$ — давление в идеальном газе, т. е. *внешнее давление*, производимое на систему частиц:

$$p_{int} = B \cdot n^2 k_B T + 2C \cdot n^3 k_B T + \dots \quad (9.34)$$

— *внутреннее давление*, обусловленное наличием межмолекулярных сил притяжения, т. е. давление, созданное когезионными силами (гл. 10), **когезионное давление**.

Свободная энергия реального газа также может быть представлена в виде двух слагаемых:

$$F = F_{id} + F_{int}, \quad (9.35)$$

где F_{id} — свободная энергия идеального газа; F_{int} — вклад взаимодействий в свободную энергию реального газа.

По величине второе слагаемое в (9.35) равно той работе, которую могут совершить силы когезионного давления при увеличении объема от данного V до бесконечно большого (при $V \rightarrow \infty$ силами взаимодействия можно пренебречь):

$$F_{int} = \int_V^\infty p_{int} dV = \int_0^n p_{int} \frac{Ndn}{n^2}. \quad (9.36)$$

В интеграле (9.36) произведена замена переменной интегрирования с учетом того, что $n = N/V$, $dV = -Ndn/n^2$, N — общее число частиц. Поэтому

$$F_{int} = \int_0^n (B \cdot n^2 k_B T + 2C \cdot n^3 k_B T + \dots) \frac{Ndn}{n^2} = Nk_B T(nB + n^2C + \dots). \quad (9.37)$$

Коэффициенты B и C зависят от температуры и вида потенциала взаимодействия $u(r)$.

Задача 9.14. Определите значения вириальных коэффициентов для газа Ван-дер-Ваальса. Параметры a и b уравнения Ван-дер-Ваальса считать известными.

Решение. Для газа Ван-дер-Ваальса (газ твердых шариков с собственным объемом w_0 и потенциалом взаимодействия $u(r) \sim 1/r^6$) уравнение состояния

$$\left(p + v^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT,$$

используя соотношения $v = N/N_A$, $V = N/n$,

$$b_1 = b/N_A \text{ и } a_1 = a/N_A^2,$$

можно переписать в виде

$$(p + a_1 n^2)(1/n - b_1) = k_B T. \quad (9.38)$$

Здесь b_1 учитывает бесконечно большие силы отталкивания, не допускающие сближения молекул-шариков на расстояние меньше их диаметра. Коэффициент b_1 равен учетверенному собственному объему молекулы газа: $b_1 = 4w_0$. Для сильно анизотропных частиц зависимость от w_0 значительно усложняется.

Величина $p_{\text{int}} = a_1 n^2$ имеет смысл **дополнительного когезионного давления**, обусловленного силами взаимного притяжения молекул.

Перепишем (9.38) в виде $p = \frac{nk_B T}{1 - nb_1} - a_1 n^2$ и учтем, что $\frac{1}{1 - nb_1}$ можно представить как сумму геометрической прогрессии:

$$\frac{1}{1 - nb_1} = \sum_{i=0}^{\infty} (nb_1)^i = 1 + nb_1 + (nb_1)^2 + \dots$$

Тогда

$$p = nk_B T \left[1 + n \left(b_1 - \frac{a_1}{k_B T} \right) + n^2 b_1^2 + \dots \right]. \quad (9.39)$$

Сравнивая (9.39) и (9.33), находим, что

$$B = b_1 - \frac{a_1}{k_B T}, \quad 2C = b_1^2. \quad (9.40)$$

Для других моделей вириальные коэффициенты имеют иной вид.

Для всех моделей при понижении температуры величина B уменьшается и при некоторой температуре θ обращается в нуль (в модели Ван-дер-Ваальса при $\theta = \frac{a_1}{k_B b_1}$). При $T < \theta$ коэффициент B становится отрицательным. Значение температуры, при которой второй вириальный коэффициент становится равным нулю, называется **тега (θ) температурой Флори**.

$$\text{Ответ: } B = b_1 - \frac{a_1}{k_B T} = \frac{b}{N_A} - \frac{a}{N_A^2 k_B T} \text{ и } 2C = b_1^2 = \frac{b^2}{N_A^2}.$$

Приложение 9.2. ЖИДКОСТИ

ТИПЫ ЖИДКОСТЕЙ

Жидкое состояние — это агрегатное состояние вещества, промежуточное между твердым и газообразным.

По *химическому составу* жидкости подразделяются на однокомпонентные (чистые жидкости) и многокомпонентные жидкие смеси (растворы).

По *физической природе* жидкости делятся на *нормальные* и *квантовые*. Квантовые жидкости (He^4 , He^3 и их растворы) остаются в жидком состоянии (при атмосферном давлении) вплоть до абсолютного нуля температуры.

Одним из удивительных свойств квантовых жидкостей является переход ниже некоторой температуры (для He^4 — 2,19 К) в *сверхтекучее состояние*, в котором вязкость жидкостей и коэффициент трения на твердой поверхности обращаются в нуль. В этом состоянии квантовые жидкости протекают без трения через микроскопические отверстия.

По *характеру сил взаимодействия нормальные жидкости* можно разделить на несколько классов.

1. Простые жидкости. Жидкости, между частицами которых действуют центрально-симметричные силы. Это — **атомарные жидкости** (сжиженные благородные газы, жидкие металлы Na, Au, Sn и т. п.) и некоторые **молекулярные жидкости** с молекулами, имеющими форму, близкую к сферической (например, CH_4 , рис. 9.13), и **неполярные жидкости**, образованные молекулами, не обладающими дипольным моментом (N_2 , Cl_2 , C_2H_6 , C_6H_6 и др.).

2. Полярные жидкости с диполь-дипольным и не центрально-симметричными электростатическими взаимодействиями (SO_2 , CF_3Cl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ и др.).

3. Ассоциированные жидкости. К ним относятся полярные жидкости, молекулы которых взаимодействуют друг с другом с образованием водородных связей (вода, спирты, амины, карбоновые кислоты). В таких жидкостях существуют более или менее устойчивые комплексы частиц.

4. Реагирующие жидкости, молекулы которых могут образовывать ковалентные связи друг с другом (NO , NO_2 , AlCl_3 , Si, Ge, S и т. д.). В жидкостях этого класса происходят химические реакции, сопровождающиеся образованием и разрывом ковалентных и других химических связей.

5. Полимерные жидкости, а также жидкости со сплошной сеткой ковалентных связей (например, SiO_2 в жидком состоянии), которые можно рассматривать как предельный случай реагирующих жидкостей. На свойства таких жидкостей существенное влияние оказывает наличие внутренних степеней свободы больших молекул.

Термодинамические параметры и свойства жидкостей определяются структурой и взаимодействием образующих их частиц.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НОРМАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Несмотря на анизотропию межмолекулярного взаимодействия, *нормальные жидкости макроскопически однородны и изотропны*, так же как и газы. Мерой энергии нековалентных взаимодействий между молекулами жидкости является **температура кипения** при нормальном давлении. Чем выше энергия межмолекулярных взаимодействий, тем выше температура кипения.

Область существования нормальных жидкостей со стороны низких температур ограничена фазовыми переходами в твердое состояние (кристаллическое или аморфное) (кривая (а) на рис. 9.5). При давлениях p меньше критического p_c фаза нормальных жидкостей ограничена со стороны высоких температур фазовым переходом в газообразное состояние (кривая (б) на

рис. 9.5). При $p > p_c$ фазовый переход отсутствует, и по физическим свойствам жидкость не отличается от плотного газа.

При нагревании жидкости или уменьшении ее плотности свойства жидкости (теплопроводность, вязкость, самодиффузия) изменяются в сторону сближения со свойствами газов. Вблизи же температуры кристаллизации или перехода переохлажденной жидкости в аморфное состояние свойства нормальных жидкостей (плотность, сжимаемость, теплоемкость, электропроводность) близки к свойствам соответствующих твердых фаз.

Специфическим свойством жидкостей, отличающим их от веществ, находящихся в твердом или газообразном состояниях, является *текучесть*.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ЖИДКОСТИ

Молекулы в жидкости, как и в твердом веществе, совершают *колебательные движения* около некоторых положений равновесия, которые в жидкости, в отличие от твердого тела, не являются неизменными. Молекула жидкости может осуществлять *трансляционное движение*, перескакивая из одного временного положения равновесия в соседнее, причем центр тяжести частиц при каждом «броске» перемещается на расстояние порядка расстояния между частицами (10^{-8} см). Частота перескоков τ_L^{-1} (τ_L — время жизни частицы в данном окружении, время «оседлости») вблизи температуры плавления значительно меньше собственной частоты τ_T^{-1} колебаний (порядка дебаевской частоты, см. приложение 5.1): $\tau_L^{-1} \ll \tau_T^{-1}$, т. е. молекула большую часть времени ведет «оседлый» образ жизни. При повышении температуры амплитуда колебаний растет, и частота перескоков увеличивается. При приближении к температуре фазового перехода «жидкость — газ» начинает доминировать трансляционное движение. Выше температуры перехода колебательный характер движения полностью исчезает.

Существуют две модели, описывающие механизмы перескоков: активационный и дырочный.

Задача 9.15. При активационном механизме перескоков молекула жидкости для совершения перескока в новое положение равновесия должна получить тепловую энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера u_a , называемого *энергией активации*. Для воды при комнатной температуре $\tau_L = 10^{-10}$ с, а $\tau_T = 1,4 \cdot 10^{-12}$ с, т. е. каждая молекула воды совершает в среднем около ста колебаний, прежде чем изменит положение равновесия.

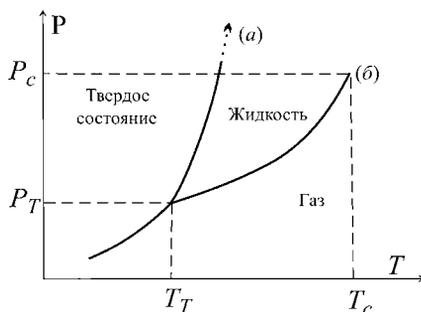


Рис. 9.5
P-T-диаграмма для однокомпонентных веществ. Стрелка в продолжении линии (а) означает неограниченность кривой фазового равновесия «жидкость — твердое вещество», в отличие от кривой равновесия «жидкость — газ», ограниченной сверху критической точкой (P_c, T_c). T_T — температура тройной точки — точки равновесия трех фаз вещества

При дырочном механизме перескока энергия u_d равна работе, необходимой для создания дырки (элементарной полости). Дырку можно считать сферической с радиусом $r \sim 2 \cdot 10^{-10}$ м. Коэффициент поверхностного натяжения «вода — воздух» при комнатной температуре $\sigma_S = 0,1$ Н/м.

Определить энергию активации u_a и работу u_d для воды при комнатной температуре $T = 300$ К.

Решение. Поскольку относительное число активированных молекул, с одной стороны, определяется распределением Больцмана, а с другой стороны, обратно пропорционально времени оседлости τ_L , $\frac{1}{\tau_L} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{u_a}{k_B T}\right)$, откуда $\tau_L = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{u_a}{k_B T}\right)$.

Если бы энергия активации была равна нулю, то молекула могла бы изменить свое положение равновесия при каждом колебании, т. е. при этом $\tau_L \approx \tau_T$. Таким образом, константа равна периоду τ_T собственных колебаний частиц жидкости, т. е.

$$\tau_L = \tau_T \exp\left(\frac{u_a}{k_B T}\right). \quad (9.41)$$

Подставляя в соотношение (9.41) значения τ_L и τ_T для воды при комнатной температуре, получаем энергию активации для воды:

$$u_a = k_B T \ln \frac{\tau_L}{\tau_T} = 300 k_B \ln \frac{100}{1,4} \approx 1,8 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \approx 0,1 \text{ эВ}.$$

Энергию u_d образования дырки в жидкости можно отождествить со свободной энергией поверхности полости (дырки). Тогда

$$\begin{aligned} u_d &= \sigma_S \cdot 4\pi r^2 = 0,1 \cdot 4\pi \cdot (2 \cdot 10^{-10})^2 = \\ &= 16\pi \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \approx 0,1 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

Таким образом, для воды значения энергии активации при активационном (u_a) и дырочном (u_d) механизмах перескоков одинаковы.

Дырочный механизм перескоков подтверждается *независимостью коэффициента диффузии примесей в жидкости от вида примеси*. При фиксированной температуре процесс диффузии (гл. 14), как и самодиффузии, связан только со свободным объемом жидкости, т. е. с наличием пустот.

Ответ: $u_a = k_B T \ln(\tau_L/\tau_T) \approx 0,16$ эВ, $u_d = \sigma_S \cdot 4\pi r^2 \approx 0,1$ эВ.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ В ОБЛАСТИ, БЛИЗКОЙ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Рассмотрим дырочный механизм трансляционного движения молекул жидкости. Относительное число «дырок» N_d/N определяется вероятностью их образования и описывается распределением Больцмана:

$$\frac{N_d}{N} = \exp\left(-\frac{u_d}{k_B T}\right), \quad (9.42)$$

где N — число атомов или молекул; u_d — энергия образования дырки.

Если w_0 — объем одной дырки и жидкость находится под давлением p , то работа по образованию дырки равна $u_d = u_0 + pw_0$, где u_0 — та же работа при отсутствии внешнего давления.

Пусть жидкость занимает объем V , а V_0 — минимальный объем жидкости, который она занимала бы при максимальном сжатии, тогда $(V - V_0)$ — свободный объем. В рамках дырочной теории свободный объем жидкости $(V - V_0)$ равен суммарному объему дырок:

$$V - V_0 = w_0 N_d. \quad (9.43)$$

Выражая N_d из (9.13) и подставляя в (9.43), получаем уравнение состояния жидкости, связывающее ее термодинамические параметры (p, V, T) :

$$V - V_0 = Nw_0 \exp\left(-\frac{u_0 + pw_0}{k_B T}\right). \quad (9.44)$$

Уравнение (9.44) хорошо описывает жидкости вдали от критической точки, в области, близкой к кристаллизации. Но оно не применимо вблизи перехода «жидкость — газ», когда само понятие дырок утрачивает смысл.

Жидкость вблизи перехода в газообразное состояние можно описать, например, уравнением Ван-дер-Ваальса $\left(p + v^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT$ (9.3).

Аналог проявления дырочного механизма диффузии наблюдается в живой материи в белковых структурах, когда в них возникают флуктуационные (конформационные) полости, через которые из раствора диффундируют молекулы.

Приложение 9.3. О ВОДЕ И ЕЕ СВОЙСТВАХ

К ассоциированным жидкостям относится вода — одно из самых распространенных соединений в природе. Молекулы воды входят в состав больших планет Солнечной системы, комет, обнаружены на Марсе и Венере, в космическом пространстве. Вода — уникальная жидкость, в которой зародилась жизнь. Вода составляет 60–70% массы человека. Она является необходимым элементом жизнедеятельности всех живых организмов. Она заполняет все клетки организма, в ней осуществляется транспорт питательных веществ. В воде не только происходят химические реакции, но и сама вода участвует в качестве реагента в реакциях гидролиза — «разложения водой», например, белков на аминокислоты.

СТРУКТУРА ЖИДКОЙ ВОДЫ

Химические связи в молекуле H_2O приводят к тетраэдрическому распределению электронной плотности (см. рис. 9.6a). В центре куба изображен атом кислорода, а в двух вершинах — атомы водорода. Угол $\angle HON$ между связями в свободной молекуле равен $\theta_m = 104,3^\circ$.

Колебательные движения атомов в молекуле воды описываются тремя формами (рис. 9.6б), которым соответствует разная частота колебаний $\nu_1 = 1,10 \cdot 10^{14}$ Гц, $\nu_2 = 4,78 \cdot 10^{13}$ Гц и $\nu_3 = 1,13 \cdot 10^{14}$ Гц.

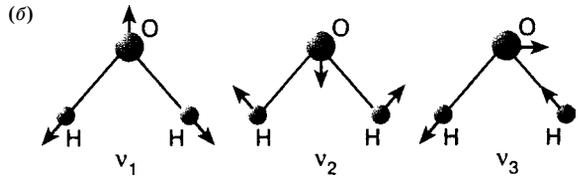
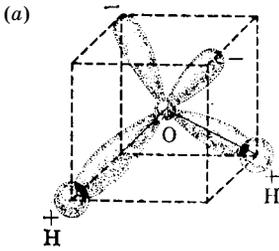


Рис. 9.6
Тетраэдрическая структура (а)
и формы нормальных колебаний (б) молекулы воды

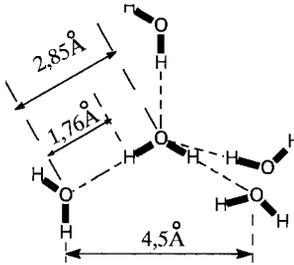


Рис. 9.7
Тетраэдрические водородные связи (пунктирные линии) между молекулами воды в жидком состоянии

Каждый атом водорода имеет положительный заряд, равный приблизительно $+0,3e$ (e — заряд электрона). Отрицательный заряд атома кислорода находится в области двух орбиталей неподеленных пар электронов (знак $(-)$ на рис. 9.6а). Таким образом, благодаря специфическому распределению электронной плотности, молекула воды, обладая 4 зарядовыми полюсами, имеет возможность одновременно связываться с **четырьмя** соседними молекулами воды. В основе взаимодействия соседних молекул лежит диполь-дипольное взаимодействие, а связь называется **водородной**, так как на линии связи находится водород одной молекулы и атом другой молекулы, несущий отрицательный заряд. Водород находится на линии между двумя электроотрицательными атомами (O, N, F и др.). Водородная связь относится к нековалентным химическим взаимодействиям. На рис. 9.7 схематически показаны четыре водородные связи (пунктирные линии) некоторой выделенной молекулы, изображенной в центре рисунка.

Водородными связями молекулы воды объединяются в сложные комплексы — **ассоциаты**: дигидроли $(H_2O)_2$, тригидроли $(H_2O)_3$ и т. д. Как правило, ассоциаты молекул невелики, и отдельные молекулы могут выходить из состава одного ассоциата и переходить в другой. Таким образом, молекулярная *структура воды* (в жидком состоянии) в каждый момент времени представляет собой *пространственную сетку водородных связей, которая из-за теплового движения все время «рвется и завязывается» по-новому*. Предполагается, что в воде могут образовываться и большие ассоциаты — кластеры, которые, как правило, неустойчивы — возникают и исчезают спонтанно (**кластерная модель воды**). Время жизни кластеров — порядка 10^{-10} с (порядка 1000 колебаний молекул).

СТРУКТУРА ЛЬДА

В твердом состоянии молекулы воды, соединяясь водородными мостиками, образуют слоистую структуру, изображенную на рис. 9.8а. На рис. 9.8а атомы кислорода двух соседних слоев закрасены по-разному. Атомы кислорода образуют изогнутые шестичленные кольца. Такой лед (**обычный лед**) обозначается Ih (Ice — лед, hexagon — шестиугольник). Поскольку решетка льда гексагональная (рис. 9.8б), свободно растущие кристаллики льда име-

ют шестигранную форму (например, снежинки). Водородные связи с атомами слоев, не изображенных на рисунке, представлены пунктирными линиями, а между рассматриваемыми слоями — штриховыми линиями. Все углы между связями в сетке равны $\theta_m = 109,5^\circ$, длина связей $2,76 \text{ \AA}$. Коэффициент упаковки (отношение суммарного объема всех молекул к занимаемому ими объему) — $0,43$, меньше максимального ($0,74$), соответствующего наиболее плотной упаковке, но полости в этой структуре невелики и могут включать лишь малые молекулы.

Каждая молекула воды связана с тремя молекулами того же слоя и одной молекулой соседнего. Слои могут смещаться друг относительно друга под действием внешней силы, что обеспечивает легкость скольжения по льду. *Фиксированное положение в структуре льда занимают только атомы кислорода, а атомы водорода могут принимать различные (неупорядоченные) положения.*

Тетраэдрическая координация, мягкость Н-связей по длине и гибкость по углу позволяют строить из молекул воды рыхлые и близкие по энергии структуры льда. Насчитывается *более 10 структурных форм льда*, существующих и устойчивых при высоких давлениях. Интересно, что лед VII, образующийся при давлении выше 2 ГПа , существует при температуре, близкой к 100°C . Эта модификация льда получила название «**горячий лед**». Из всех модификаций льда минимальной плотностью обладает идеальная тетраэдрическая структура Ih льда.

Структура льда имеет много свободных полостей, каналов со средним диаметром $3,12 \text{ \AA}$, чем объясняется его низкая плотность. В жидкой фазе воды по таким полостям перемещаются небольшие молекулы, например, инертных газов.

Однако у льда имеется интересная и очень важная особенность, которая заключается в том, что *даже из грязной воды или раствора лед растет химически чистым*, что обусловлено низкой растворимостью примесей в структуре льда. Таким образом, частичное замораживание исходной воды и затем получение «вторичной» воды путем таяния образовавшегося льда является эффективным способом ее очистки.

При плавлении льда сетка водородных связей почти не разрушается (как и под давлением), но в отличие от льда кристаллический порядок (т. е. пространственная периодичность) в **аморфной воде** исчезает. Поэтому в воде нельзя выделить области в разных местах, которые были бы тождественны по структуре. Окружение каждой молекулы устроено *подобным, но случайным* образом. Сетка водородных связей в воде изогнута и случайна. Тем не менее несомненно, что *основой структуры воды является случайная сетка*

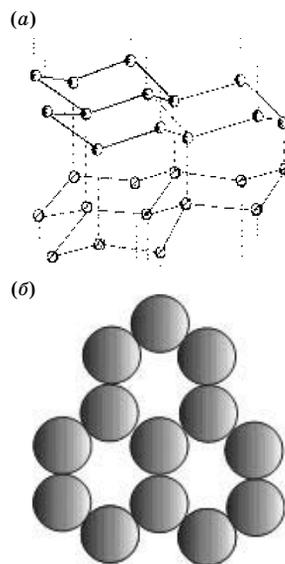


Рис. 9.8
(а) схема расположения атомов кислорода в двух соседних слоях в структуре гексагонального льда; (б) гексагональная укладка молекул воды (шариков), образующих изогнутые шестигранные колечки

водородных связей, охватывающая практически все ее молекулы. Не ясен только вопрос, как она устроена, хотя современное компьютерное моделирование позволяет получать информацию о положении каждой молекулы в воде для ансамбля из ~1000 частиц. Следует отметить, что макроскопически по своей структуре жидкая вода однородна.

Плавление льда сопровождается заполнением молекулами воды тетраэдрических пустот и, как следствие, увеличением плотности жидкой воды по сравнению с твердым льдом.

АНОМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Сочетание ван-дер-ваальсовского взаимодействия и водородных связей приводит к тому, что вода обладает рядом удивительных свойств, аномалий, отличающих ее от близких по химическому строению веществ. Рассмотрим некоторые из них.

1. Аномальное изменение плотности при замерзании. У всех однокомпонентных веществ (за исключением Bi, Sb, Ge, Si и Ga) при переходе из жидкого состояния в твердое объем уменьшается, а плотность, соответственно, увеличивается. У металлов возрастание плотности составляет 2–4%. Особенность воды заключается в том, что *при замерзании ее объем увеличивается на ~8%*. При плавлении льда, в результате искажений сетки связей, уменьшается пустое пространство между молекулами воды и плотность структуры возрастает от 0,920 г/см³ у Ih льда до 1 г/см³ для воды.

Если вода замерзает в сосуде постоянного объема, то *возникает давление ~2300 кг/см²*.

2. Температурная аномалия плотности. При повышении температуры у обычных молекулярных жидкостей плотность всегда уменьшается. У воды после плавления льда плотность сначала увеличивается, проходит через максимум при температуре ≈4°C, после чего уменьшается, как у обычных жидкостей, в результате увеличения среднего расстояния между молекулами при увеличении амплитуды их колебаний (рис. 9.9).

В отличие от обычных жидкостей, у воды при повышении температуры сетка связей изменяется по двум причинам.

Во-первых, без изменения длин связей *меняются углы* между связями и характер связности узлов сетки, т. е. изменяется количество колец разного типа (аналогично перестройке льда при переходе из одной модификации в другую).

Во-вторых, как и во всех веществах, *увеличивается длина связей* без изменения их структуры за счет тепловых колебаний молекул.

Эти причины приводят к противоположным эффектам. В интервале температур от точки плавления льда до +3,98°C доминирует эффект искажения тетраэдрической сетки и заполне-

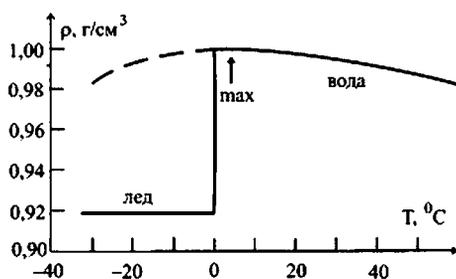


Рис. 9.9
Зависимость плотности воды от температуры

ния пустот, что приводит к увеличению плотности. Выше температуры $+3,98^{\circ}\text{C}$ преобладают объемное расширение и нормальное уменьшение плотности с ростом температуры.

Для обитателей водоемов уменьшение плотности воды при затвердевании (в результате чего лед плавает, не тонет и замедляет промерзание водоемов), а также максимальное значение плотности воды при $T = 4^{\circ}\text{C}$ (что мешает опусканию на дно более холодных верхних слоев воды) являются жизненно важными факторами.

3. Аномалия сжимаемости. Обычно при повышении температуры сжимаемость жидкостей увеличивается, так как их плотность уменьшается и их легче сжимать. При повышении температуры выше 0°C сжимаемость воды сначала уменьшается, проходит через минимум при $\sim 45^{\circ}\text{C}$ и затем возрастает, как у обычных жидкостей (рис. 9.10).

Аномальное поведение коэффициента изотермической сжимаемости

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

также объясняется перестройкой структуры сетки водородных связей, которая дает определяющий вклад при $0 < T < 45^{\circ}\text{C}$. Искажение сетки при повышении температуры делает ее более жесткой. Этот эффект, доминирующий в области низких температур, и приводит к уменьшению сжимаемости. В области температур больше $\sim 50^{\circ}\text{C}$, когда сетка сильно деформирована и ее перестройка оказывает меньшее влияние, определяющим является обычное разрыхление жидкостей при повышении температуры, связанное с ослаблением связей и увеличением подвижности молекул.

обычное разрыхление жидкостей при повышении температуры, связанное с ослаблением связей и увеличением подвижности молекул.

4. Аномальная теплоемкость воды. Практически у всех жидкостей теплоемкость после плавления кристалла увеличивается незначительно, в пределах $\sim 10\%$. При плавлении льда молярная теплоемкость при постоянном объеме C_V скачкообразно возрастает от 9 кал/(моль·град) до 18 кал/(моль·град), т. е. *в два раза!* Это абсолютный рекорд изменения теплоемкости при плавлении. Резкое увеличение теплоемкости $C = \delta Q/dT$ означает, что в воде появляются дополнительные, очень энергоемкие пути поглощения теплоты δQ при повышении температуры на dT . Такими дополнительными потребителями энергии являются процессы перестройки (изменения конфигурации) сетки связей. Естественно, что *для деформации сетки связей требуется энергия*. Вклад в теплоемкость, который вносит деформация сетки связей, называется **конфигурационной теплоемкостью**. Тот факт, что аномальный вклад в теплоемкость не исчезает вплоть до 100°C (см. рис. 9.11), означает, что *сетка водородных связей существует во всем температурном интервале жидкой фазы воды*. С ростом температуры водородные связи не разрываются, а постепенно изменяют свою конфигурацию.

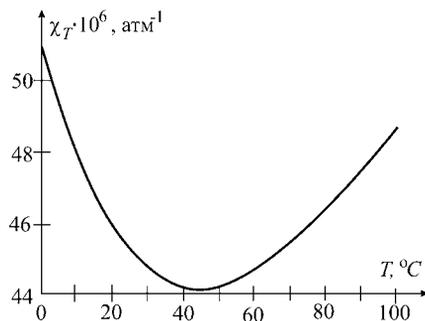


Рис. 9.10
Зависимость коэффициента изотермической сжимаемости χ_T воды от температуры при давлении 1 атм.

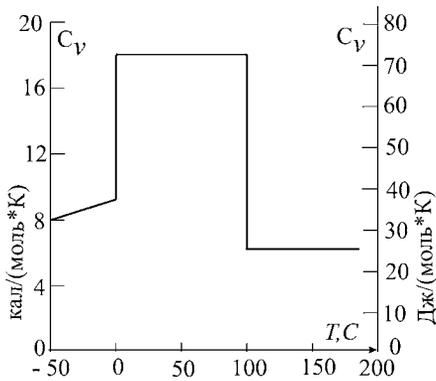


Рис. 9.11

Схематическое изображение зависимости молярной теплоемкости при постоянном объеме воды от температуры

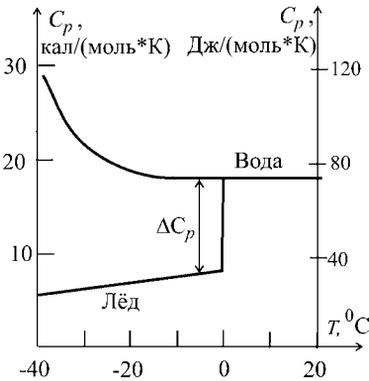


Рис. 9.12

Зависимость молярной теплоемкости от температуры для переохлажденной воды

высокими значениями теплоемкости воды, а также теплоты плавления (334 Дж/г) и испарения (2259 Дж/г при 100°C) по сравнению с соответствующими параметрами у ближайших аналогов: H_2S , H_2Se , H_2Te , позволяют воде выполнять исключительно важные для человечества функции *регулятора и стабилизатора климатических условий* на Земле. В результате климат на нашей планете достаточно мягок. При отсутствии воды (например, в пустынях Африки) контраст между дневной и ночной температурой значительно выше, чем на побережье океана на той же широте.

Большая теплоемкость воды способствует сохранению температуры организма человека. Значение теплоемкости при 0°C составляет $C_p = 75,973$ Дж/(моль·К), при 100°C — $C_p = 75,955$ Дж/(моль·К). Теплоемкость воды в интервале температур 36–37°C имеет неглубокий минимум и является оптимальной для жизнедеятельности человеческого организма.

Задача 9.16. Экспериментальное значение теплоемкости жидкой воды (рис. 9.11) составляет $C_V \approx 74,8$ Дж/(моль·К) $\approx 9R$. Пользуясь теоремой о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, определи-

У льда сетка связей образует правильную структуру, которая не изменяется при изменении температуры. Поэтому у льда конфигурационный вклад в теплоемкость отсутствует.

У переохлажденной воды в области температур ниже -20°C при нормальном давлении с понижением температуры теплоемкость сильно возрастает. На рис. 9.12 представлена температурная зависимость молярной теплоемкости C_p при постоянном давлении, которая для твердых тел и жидкостей из-за малой сжимаемости отличается от C_V лишь незначительно. При температуре -40°C C_p достигает значения ~ 126 Дж/(моль·град). *Переохлажденную воду можно рассматривать как лед с подвижной сеткой водородных связей.* На деформацию водородной сетки, которая с понижением температуры становится более жесткой, требуется все большая и большая энергия, что приводит к росту C_p переохлажденной жидкости при уменьшении температуры. У льда в этой области температур C_p немного уменьшается при понижении температуры.

Аномально высокие значения теплоемкости воды, а также теплоты плавления (334 Дж/г) и испарения (2259 Дж/г при 100°C) по сравнению с соответствующими параметрами у ближайших аналогов: H_2S , H_2Se , H_2Te , позволяют воде выполнять исключительно важные для человечества функции *регулятора и стабилизатора климатических условий* на Земле. В результате климат на нашей планете достаточно мягок. При отсутствии воды (например, в пустынях Африки) контраст между дневной и ночной температурой значительно выше, чем на побережье океана на той же широте.

те теплоемкости водяного пара $C_{\text{п}}$ и льда $C_{\text{л}}$. Оцените, какая доля теплоемкости приходится на конфигурационные степени свободы в жидкой воде. Предположите, что в отсутствие конфигурационного вклада теплоемкость *жидкой воды* была бы равна среднему значению теплоемкости пара и льда: $\tilde{C} = (C_{\text{п}} + C_{\text{л}})/2$.

Решение. Значение теплоемкости *водяного пара* и *льда* можно оценить, используя теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Согласно этой теореме при термодинамическом равновесии на каждую кинетическую степень свободы в среднем приходится энергия $k_{\text{В}}T/2$. Средние значения энергии поступательной и вращательной степени свободы равны $k_{\text{В}}T/2$, а колебательной — $k_{\text{В}}T$, так как средние величины кинетической и потенциальной составляющих энергии колебательной степени свободы равны друг другу. Тогда молярная теплоемкость при постоянном объеме C_{V} для *водяного пара*, обладающего вблизи температуры кипения воды тремя поступательными и тремя вращательными степенями свободы, равна

$$C_{\text{V}} = (3 + 3) \frac{1}{2} k_{\text{В}} \cdot N_{\text{А}} = 3R \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}).$$

Молекулы *льда* вблизи 0°C обладают тремя колебательными и тремя вращательными степенями свободы, поэтому

$$C_{\text{V}} = 3R + 3R/2 = 4,5R \approx 37,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}).$$

Первое слагаемое $3R$ — это вклад трех колебательных степеней свободы, второе — вклад вращательных степеней свободы.

Среднее значение теплоемкости пара и льда:

$$\tilde{C} = (3R + 4,5R)/2 \approx 3,75R.$$

В итоге, у жидкой воды доля теплоемкости, приходящаяся на конфигурационные степени свободы, равна

$$9R - 3,75R = 5,25R,$$

что составляет $5,25/9 \approx 0,6 = 60\%$. Таким образом, более половины энергии приходится на конфигурационные степени свободы.

Ответ: $\sim 60\%$.

Задача 9.17. При небольших искажениях структуры льда, на которые требуются малые затраты энергии, могут возникать каркасные структуры — **клатраты** с полостями в виде многогранников (см. рис. 9.13б). Молекулы газа, в частности метана CH_4 (рис. 9.13а), называемые «гостями», заполняют полости кристаллического каркаса льда, называемого «хозяином». Получившееся клатратное соединение называется **газовым гидратом** (в случае с CH_4 — гидратом метана (рис. 9.13в)). В клатратных соединениях обнаруживается новый принцип организации материи, более высокого уровня, который имеет большое значение в биологии и геологии. В реальных условиях ($T > 0^{\circ}\text{C}$) структура гидрата метана может быть устойчивой только под давлением >25 атмосфер, создаваемым, например, водным слоем толщиной ~ 250 м. И действительно, под дном Черного моря и в недрах вдоль побережья океанов обнаружены огромные *скопления клатратных гидратов метана*. Огромные запасы

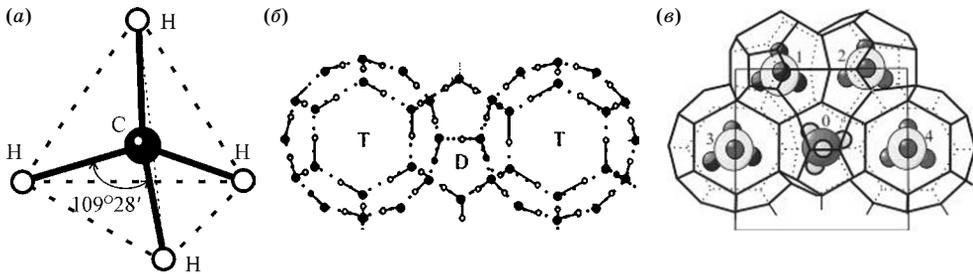


Рис. 9.13

(а) структура молекулы метана: сплошные линии — связи атома углерода с атомами водорода; (б) общий вид больших (Т) и малых (D) полиэдрических полостей в водных клатратных каркасах газовых гидратов. В вершинах многогранников расположены центры атомов кислорода, ребро является водородной связью; (в) гидрат метана (твердое кристаллическое вещество, внешним видом напоминающие снег или рыхлый лед): ледяной клатратный каркас, полости которого заполнены молекулами метана CH_4 . В полости D (0) атом углерода изображен в виде большого темного шарика, а атомы водорода — в виде маленьких светлых шариков, в полостях Т цвета заполнения противоположные: атом углерода — светлый, атомы водорода — темные

($\sim 10^{16} \text{ м}^3$) ценного топлива в виде газовых гидратов, значительно превышающие запасы газа в свободном состоянии, будут иметь большое значение в энергетике будущего. Поскольку «гость» сохраняет свою химическую индивидуальность, снежный комок гидрата метана (газового топлива) горит, а после сгорания остается лужица воды.

Процесс растворения газообразного метана в воде характеризуется: $\Delta H^\circ = -13,2 \text{ кДж/моль}$ (реакция экзотермическая) и $\Delta G^\circ = +26,4 \text{ кДж/моль}$.

Обратный процесс (диссоциация гидрата метана) — освобождение метана и переход его в газообразное состояние — сопровождается возрастанием молекулярного беспорядка. Температура диссоциации при давлении $101,3 \text{ Па}$ составляет $194,4 \text{ К}$. Определите величину $T\Delta S$ при диссоциации.

Ответ: $T\Delta S^\circ = -\Delta H^\circ + \Delta G^\circ = 39,6 \text{ кДж/моль}$.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ ПРОЦЕССЫ

Задача D9.1. Один моль газа находится в адиабатической оболочке при температуре T_1 . Определите изменение энтропии газа при его расширении в пустоту от объема V_1 до объема V_2 , используя (1) модель идеального газа и (2) модель газа Ван-дер-Ваальса (a и b — постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса, $C_V = \text{const}$).

Ответ: $\Delta S_{(1)} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$, $\Delta S_{(2)} = C_V \ln \left[1 + \frac{a}{C_V T_1} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \right] + R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$.

Задача D9.2. Определите изменение свободной энергии ν молей газа Ван-дер-Ваальса при изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 при температуре T . Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса a и b .

Ответ: $\Delta F = \Delta U - T\Delta S = \nu \left[a \nu \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + RT \ln \frac{V_1 - b}{V_2 - b} \right]$.

Задача D9.3. Два сосуда с объемами V_1 и V_2 соединены трубкой с краном (рис. D9.1). В каждом из них при закрытом кране находится по одному молю одного и того же газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса. До открытия крана температура газа в обоих сосудах была одинакова и равна T_0 .

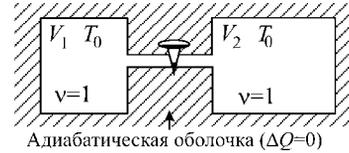


Рис. D9.1

Изменится ли температура, если открыть кран? Если да, то насколько? Определить давление газа после открытия крана. Стенки сосудов и соединяющей их трубки считать адиабатическими, а теплоемкость C_V — не зависящей от температуры. Объемом трубки пренебречь.

Ответ: $\Delta T = -\frac{a(V_2 - V_1)^2}{2C_V V_1 V_2 (V_1 + V_2)} < 0$, $p = \frac{2RT}{V_1 + V_2 - 2b} - \frac{4a}{(V_1 + V_2)^2}$. При $V_1 = V_2$

изменения температуры не происходит $\Delta T = 0$, так как не изменяется среднее расстояние между молекулами, и, таким образом, наряду с полной энергией остается неизменной и потенциальная энергия. В результате не меняется кинетическая энергия, а следовательно, и температура.

Задача D9.4. Термическое уравнение состояния для моля реального газа описывается уравнением Бертло:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{TV^2}. \quad (9.45)$$

Определите внутреннюю энергию и $(C_p - C_V)$ для газа Бертло.

Решение. Используем дифференциал внутренней энергии как функции температуры и объема:

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV. \quad (9.46)$$

Первое слагаемое:

$$(\partial U / \partial T)_V = C_V. \quad (9.47)$$

Второе слагаемое определяется из дифференциального уравнения, связывающего термическое и калорическое уравнения состояния (8.58):

$$T(\partial p / \partial T)_V = (\partial U / \partial V)_T + p. \quad (9.48)$$

Из (9.45) находим:

$$(\partial p / \partial T)_V = R / (V - b) + a / (TV^2). \quad (9.49)$$

Подставляя (9.49) в (9.48) с учетом (9.45), получаем

$$(\partial U / \partial V)_T = 2a / (TV^2). \quad (9.50)$$

Таким образом, для внутренней энергии газа Бертло имеем:

$$dU = C_V dT + 2a / (TV^2) dV$$

и

$$U = \int C_V dT - \frac{2a}{TV}.$$

Учитывая, что C_V реальных газов слабо зависит от температуры, вычисляя значение интеграла, получаем:

$$U = C_V T - \frac{2a}{TV} + U_0, \quad (9.51)$$

где U_0 — нормировочная константа для энергии.

Для вычисления разности теплоемкостей по формуле

$$C_p - C_V = [(\partial U / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p \quad (9.52)$$

требуется знание как термического, так и калорического уравнения состояния газа.

Если же использовать уравнение (9.48), то потребуется только термическое уравнение состояния:

$$C_p - C_V = [(\partial U / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p = T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p. \quad (9.53)$$

Так как

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1, \text{ то } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T}$$

и

$$C_p - C_V = -T \frac{(\partial p / \partial T)_V^2}{(\partial p / \partial V)_T}. \quad (9.54)$$

Из (9.45) находим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{TV^3}.$$

Используя полученную формулу совместно с (9.49), вычисляем:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= -T \frac{(\partial p / \partial T)_V^2}{(\partial p / \partial V)_T} = \frac{-T[R/(V-b) + a/(TV^2)]^2}{-RT/(V-b)^2 + 2a/(TV^3)} = \\ &= R \frac{[1 + a(V-b)/(RT^2V^2)]^2}{[1 - 2a(V-b)^2/(RT^2V^3)]}. \end{aligned}$$

$$\text{Ответ: } U = C_V T - \frac{2a}{TV} + U_0, \quad C_p - C_V = R \frac{\left[1 + a \frac{V-b}{RT^2V^2}\right]^2}{\left[1 - 2a \frac{(V-b)^2}{RT^2V^3}\right]}.$$

Задача D9.5. Термическое уравнение состояния для моля реального газа описывается уравнением Клаузиуса:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T(V+c)^2}.$$

Определите внутреннюю энергию и $C_p - C_V$ для газа Клаузиуса.

$$\text{Ответ: } U = C_V T - \frac{2a}{T(V+c)} + U_0, \quad C_p - C_V = R \frac{\left[1 + a \frac{V-b}{RT^2(V+c)^2}\right]^2}{\left[1 - 2a \frac{(V-b)^2}{RT^2(V+c)^3}\right]}.$$

Задача D9.6. Термическое уравнение состояния для моля реального газа описывается уравнением Дитеричи:

$$p = \frac{RT}{V-b} \exp\left[-\frac{a}{RTV}\right].$$

Определите $(\partial U/\partial V)_T$ и $C_p - C_v$ для газа Дитеричи.

$$\text{Ответ: } (\partial U/\partial V)_T = \frac{a}{V(V-b)} \exp\left[-\frac{a}{RTV}\right],$$

$$C_p - C_v = R \frac{[1 + a/(RTV)]^2}{[1 - a(V-b)/(RTV^2)]} \exp\left[-\frac{a}{RTV}\right].$$

Задача D9.7. Газ Ван-дер-Ваальса в количестве ν молей переведен из состояния с параметрами (T_1, V_1) в состояние с параметрами (T_2, V_2) . Молярная теплоемкость при постоянном объеме газа задана $C_v = \text{const}$. Найдите приращение энтропии.

$$\text{Ответ: } \Delta S = \nu \left[C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} \right].$$

Задача D9.8. При увеличении объема температура одного моля газа Ван-дер-Ваальса уменьшается по закону $T \sim 1/(V-b)$, где b — параметр уравнения Ван-дер-Ваальса, от значения T_1 до значения T_2 . Определите изменение энтропии и теплоемкость газа в этом процессе.

$$\text{Ответ: } C = C_v - R, \Delta S = (C_v - R) \ln(T_2/T_1).$$

Задача D.9.9. Металлический сосуд заполнили водой при температуре 4°C и атмосферном давлении. После чего сосуд плотно закрыли и охладили до 0°C (до образования льда). Определите изменение давления на стенки сосуда, пренебрегая изменением его объема. Изменение плотности воды равно $\Delta\rho = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$, среднее значение коэффициента изотермической сжимаемости в этом интервале температур $\chi_p = 5,05 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$.

$$\text{Ответ: } \Delta p = \frac{\Delta\rho}{\rho \cdot \chi_T} = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 5,05 \cdot 10^{-5}} \approx 2,6 \text{ атм.}$$

КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Задача D9.10. Найдите выражения для параметров p_c, V_c, T_c в критическом состоянии и уравнение критического состояния для ν молей газа Ван-дер-Ваальса, если постоянные Ван-дер-Ваальса a и b в расчете на один моль вещества известны.

$$\text{Ответ: } V_{v,c} = 3\nu b, p_{v,c} = a/(27b^2), T_{v,c} = 8a/(27Rb) \text{ и } p_{v,c}V_{v,c} = \frac{3}{8}\nu RT_{v,c}.$$

Задача D9.11. Используя значения критических параметров для метана (рис. 9.13a) $p_c = 45,8 \text{ атм}$, $V_c = 99 \text{ см}^3/\text{моль}$, $T_c = 191 \text{ К}$, вычислите параметры уравнения Ван-дер-Ваальса и оцените радиус молекулы метана.

$$\text{Ответ: } a = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ атм} \cdot \text{м}^2/\text{моль}^2, b = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль},$$

$$r_{\text{CH}_4} = \left\{ \frac{b}{[(4/3)(\pi N_A)]} \right\}^{1/3}.$$

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Граница — воображаемая линия между двумя государствами, отделяющая воображаемые права одного от воображаемых прав другого.

Амброз Бирс

10.1. ФАЗА

Фаза — это однородная по химическому составу и термодинамическим параметрам (давление, температура, теплоемкость, сжимаемость, теплопроводность и др.), находящаяся в термодинамически равновесном состоянии часть системы, отделенная от других частей (фаз с отличными физическими свойствами) четко выраженной *поверхностью раздела*.

Понятие «фаза» является более широким, чем понятие «агрегатное состояние» (газообразное, жидкое или твердое). Фазы одного и того же по химическому составу вещества, находящегося в одном агрегатном твердом состоянии, могут различаться кристаллической структурой (например, ромбические и моноклинные кристаллы серы). Смесь газов (или идеальный раствор жидкостей) следует рассматривать как одну фазу, так как эта смесь всюду однородна по химическому составу и свойствам и не имеет поверхности раздела между составляющими ее частями.

Наличие поверхности раздела является необходимым условием выделения фазы. Закономерности поверхностных явлений изучаются как в курсе молекулярной физики, так и в курсах коллоидной химии и биологии.

10.2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхность жидкости может одновременно контактировать с различными веществами (фазами): газом, другой жидкостью или твердым телом. Переход от одной поверхности раздела фаз к другой происходит по линии (контуру, ограничивающему поверхность соприкосновения жидкости с одной из фаз), которую будем называть **линией разрыва поверхности раздела фаз** (или, кратко, — линией разрыва поверхности).

Сила поверхностного натяжения — это сила, действующая на линию разрыва поверхности по касательной к поверхности раздела фаз, в направлении сокращения площади поверхности и перпендикулярно линии разрыва. На рис. 10.1 приведен ряд примеров с указанием направления сил поверхност-

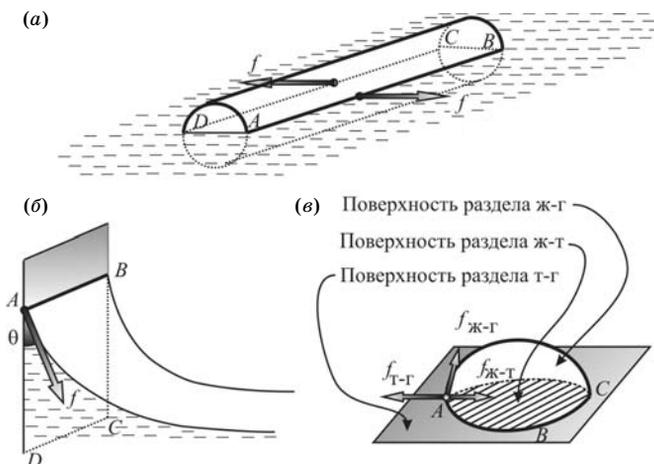


Рис. 10.1

a — соломинка на поверхности жидкости: $ABCD$ — линия разрыва поверхности жидкости, верхняя часть цилиндрической поверхности соломинки — поверхность раздела фаз «твердое вещество — газ», нижняя часть — поверхность раздела «твердое вещество — жидкость». Изображена только сила f поверхностного натяжения, пропорциональная $\sigma_{ж-г}$, так же как и в случае (б); б — $ABCD$ — поверхность раздела «твердое вещество — жидкость». Сила поверхностного натяжения f (касательная к поверхности раздела «жидкость — газ») перпендикулярна линии AB разрыва поверхности жидкости; в — капля жидкости на твердой поверхности (затемнена): линия разрыва поверхности жидкости — окружность $ABCA$

ного натяжения. Сила поверхностного натяжения f пропорциональна длине ℓ линии разрыва поверхности:

$$f = \sigma \ell, \quad (10.1)$$

где коэффициент пропорциональности σ называется **коэффициентом поверхностного натяжения**. Например, для рис. 10.1в: $f_{ж-г} = \sigma_{ж-г} \ell$, $f_{ж-т} = \sigma_{ж-т} \ell$, $f_{т-г} = \sigma_{т-г} \ell$, где ℓ — длина окружности $ABCA$, индексы у силы и коэффициента поверхности натяжения соответствуют поверхности раздела фаз «жидкость — газ» («ж-г»), «жидкость — твердое вещество» («ж-т»), «твердое вещество — газ» («т-г»).

Из (10.1) понятен «динамический смысл» коэффициента σ как силы поверхностного натяжения, действующей на линию разрыва поверхности единичной длины.

Благодаря действию сил поверхностного натяжения листья кувшинок, лежащих на поверхности воды, имеют расправленный (разглаженный) вид.

Вопрос для самопроверки. В стакан налита жидкость. Действует ли сила поверхностного натяжения в точке E , расположенной на поверхности жидкости?

Ответ: сила поверхностного натяжения действует лишь в том случае, если точка E находится на линии разрыва поверхности жидкости $f = \sigma \ell$ ($\ell = AB$ на рис. 10.1б). Если же точка E не находится на линии разрыва, то сила поверхностного натяжения в ней отсутствует. Однако если в этой точке разорвать поверхность, положив, например, соломинку, то возникнет сила поверхностного натяжения $f = \sigma_{ж-г} \ell$ ($\ell = AB$ (или CD) на рис. 10.1а).

**Коэффициент поверхностного натяжения
на границе «жидкость — воздух» при $T = 20^\circ\text{C}$**

Жидкость	σ , Н/м	Жидкость	σ , Н/м
Вода	0,0725 (0,0589 при 100°C)	Четыреххлорка CCl_4	0,06950
Молоко	0,05	Эфир	0,017
Ртуть	0,47	Белок куриного яйца	0,053
Спирт	0,022	Сыворотка крови	0,06
Бензол	0,02886		

В табл. 10.1 представлены коэффициенты поверхностного натяжения для ряда жидкостей, контактирующих с воздухом при $T = 20^\circ\text{C}$.

Задача 10.1. Мыльная пленка натянута на проволочную рамку с подвижной перекладиной AB . Вычислите поверхностную свободную энергию мыльной пленки как работу внешних сил в процессе изотермического создания данной поверхности раздела фаз. Коэффициент поверхностного натяжения мыльной пленки σ .

Решение. Увеличение площади поверхности связано с переносом молекул жидкости из объема в область поверхностного слоя. На молекулы, находящиеся в объеме жидкости, действуют силы притяжения между идентичными молекулами. Эти силы в среднем взаимно уравнивают друг друга. Силы притяжения, действующие на расположенную в поверхностном слое молекулу со стороны молекул, находящихся в объеме жидкости, превосходят силы, действующие со стороны молекул, находящихся в газовой фазе (приложение 10.1). Если бы эти силы были одинаковы, то поверхностное натяжение отсутствовало бы. Поэтому процесс переноса молекулы из объема в поверхностный слой сопряжен с совершением работы по преодолению сил молекулярного сцепления.

При смещении перекладины на dx (рис. 10.2) внешняя сила f_{ext} совершает работу против силы поверхностного натяжения f и равна ей по величине $f_{\text{ext}} = -f$. Поскольку у мыльной пленки две поверхности (на рис. 10.2 — передняя и задняя), сила поверхностного натяжения равна $f = -2\sigma\ell$ (знак « $-$ » означает, что сила направлена против выбранной оси), а работа

$$\delta AT = f_{\text{ext}} dx = 2\sigma\ell dx = \sigma \cdot d\Sigma,$$

где $d\Sigma = 2\ell dx$ — изменение площади поверхности мыльной пленки (с учетом обеих сторон). Работа внешних сил обеспечивает преобразование внешней энергии в энергию поверхностного слоя. Изотермическая работа равна изменению свободной энергии поверхности пленки (8.12). Поэтому **поверхностная энергия** пленки равна полной изотермической работе по созданию всей пленки:

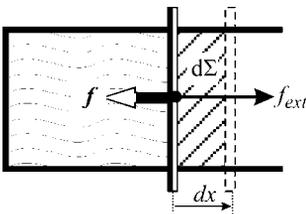


Рис. 10.2
Увеличение на $d\Sigma$ площади поверхности мыльной пленки, натянутой на проволочную рамку, связано с работой силы f_{ext} при смещении перекладины на dx

$$\Delta A_T = \boxed{F_\Sigma = \sigma \cdot \Sigma} \quad (10.2)$$

и представляет собой *свободную энергию* поверхностного слоя.

Из (10.2) вытекает «энергетическая трактовка» коэффициента поверхностного натяжения жидкостей. **Коэффициент поверхностного натяжения жидкости** численно равен свободной энергии в расчете на единицу площади поверхности раздела фаз.

Из-за стремления свободной поверхностной энергии F_Σ к минимуму (гл. 8, п. 8.7) следует, что

- 1) в равновесном состоянии площадь поверхности раздела минимальна;
- 2) на молекулы поверхностного слоя должны действовать силы, препятствующие увеличению площади поверхности.

По этой же причине мелкие капли (в пренебрежении силой тяжести) имеют сферическую форму (например, капельки ртути), которая соответствует наименьшей площади поверхности при заданном объеме тела. Если капельку ртути приплюснуть, то после снятия нагрузки капля возвращается в равновесное состояние и снова принимает сферическую форму.

Ответ: $F_\Sigma = \sigma \cdot \Sigma$.

Примечание. Изотермическая работа внешних сил по разделению столбика жидкости единичного сечения на два столбика с образованием сразу двух поверхностей разрыва называется **работой (энергией) когезии** E_k . Работа когезии равна свободной энергии двух образовавшихся поверхностей, т. е. в два раза больше σ :

$$E_k = 2\sigma. \quad (10.3)$$

Когезия (*лат.* cohaesus — связанный, сцепленный) — сцепление двух частей одного и того же однородного вещества. Энергия когезии равна работе по разрыву межмолекулярных связей между этими частями:

$$E_k \approx n_\Sigma Z_\Sigma |u_{11}|, \quad (10.4)$$

где n_Σ — число молекул, приходящихся на единицу площади раздела; Z_Σ — число соседей молекулы, связи с которыми разрываются; $|u_{11}|$ — энергия сцепления двух соседних молекул.

Для жидкости энергия когезии равна работе дополнительного внутреннего давления. В модели Ван-дер-Ваальса

$$p_{\text{доп}} = \frac{av^2}{V^2} = \left(\frac{a}{N_A^2}\right) \cdot \left(\frac{N}{V}\right)^2 = a_1 n^2.$$

Поэтому дополнительное внутреннее давление также называется **когезионным давлением**.

Вопрос для самопроверки.

Из опыта следует, что при изобарическом растяжении жидкостной пленки она охлаждается, а при сжатии — нагревается. На основании этих данных, казалось бы, можно сделать вывод, что создание поверхности раздела (а значит, и поверхностной энергии) связано с внутренней энергией, а не со свободной. Почему же поверхностная энергия (связанная с σ) является свободной энергией, а не внутренней энергией?

Ответ: если поместить пленку в термостат, то при увеличении площади поверхности на $d\Sigma$ внешние силы совершают работу:

$$\delta A_{\text{ex},T} = \sigma \cdot d\Sigma. \quad (10.5)$$

При этом внутренняя энергия пленки согласно первому началу термодинамики изменяется:

$$dU_T = \delta Q_T + \delta A_{\text{ex},T}, \quad (10.6)$$

где δQ_T — теплота, получаемая пленкой при температуре $T = \text{const}$ от термостата

$$\delta Q_T = T dS. \quad (10.7)$$

Подставляя (10.7) в (10.6), получаем:

$$\delta A_{\text{ex},T} = d(U - TS) = dF_T,$$

откуда с учетом (10.2) имеем:

$$\sigma = \frac{dF_T}{d\Sigma}. \quad (10.8)$$

Из (10.8) следует, что поверхностная энергия — лишь часть внутренней энергии поверхностного слоя, равная его свободной энергии. Остальная часть внутренней энергии связана с беспорядочным тепловым движением молекул и не входит в поверхностную энергию.

Заметим, что поскольку практически всегда при изменении площади поверхности теплообмен мал ($TdS \ll U$), изменение свободной энергии поверхностного слоя приблизительно равно изменению его внутренней энергии: $\Delta F \approx \Delta U$.

10.3. ДАВЛЕНИЕ ЛАПЛАСА. ПУЗЫРИ И КАПЛИ

Капля — это небольшое количество жидкости, имеющей шарообразную (или подобную ей) форму и находящейся в равновесии с паром.

Пузыри могут быть двух видов: либо это пар, заключенный в тонкую пленку жидкости; либо полость в жидкости, заполненная паром. Отличие пузыря от полости только в том, что пузырь имеет две поверхности раздела «жидкость — пар», а полость — только одну.

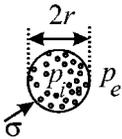


Рис. 10.3
Сферическая полость в жидкости заполнена паром. Радиус полости r , давление пара в полости p_i , давление вне полости p_e

Задача 10.2. В жидкости образовалась сферическая полость (рис. 10.3), заполненная паром (пузырь). Определить, насколько отличается давление пара внутри полости от давления в жидкости вблизи поверхности полости. Радиус пузыря r , коэффициент поверхностного натяжения σ .

Решение. Давления с разных сторон поверхности раздела (p_i — внутри полости и p_e — снаружи) оказывают на поверхность силовое воздействие. Поэтому если представить, что пузырь расширяется, то работа по расширению равна

$$(p_i - p_e)dV = (p_i - p_e)d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = (p_i - p_e)4\pi r^2 dr. \quad (10.9)$$

Эта работа затрачивается на увеличение свободной энергии поверхности:

$$dF = \sigma d\Sigma = \sigma d(4\pi r^2) = 8\pi\sigma r dr. \quad (10.10)$$

Приравнивая (10.9) и (10.10): $(p_i - p_e)dV = \sigma d\Sigma$, получаем:

$$p_i - p_e = \frac{2\sigma}{r}. \quad (10.11)$$

Скачок давления $|p_i - p_e|$ вблизи искривленной поверхности жидкости называется **поверхностным давлением, давлением Лапласа, или капиллярным давлением**. В случае сферической поверхности $|p_i - p_e| = \frac{2\sigma}{r}$. При $r \rightarrow \infty$ (т. е. при стремлении кривизны поверхности к нулю) дополнительное давление $\Delta p = |p_i - p_e| \rightarrow 0$.

Замечания.

1. Пар в пузыре и окружающая его жидкость находятся в термодинамическом равновесии, их химические потенциалы и температуры одинаковы, но давления не равны (10.11), т. е. *поверхностное натяжение изменяет условие механического равновесия*: вместо $p_i = p_e$ имеем $|p_i - p_e| = 2\sigma/r$.

2. В случае поверхности произвольной формы

$$|p_i - p_e| = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (10.12)$$

где r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны поверхности. Для сферической капли $r_1 = r_2 = r$ и $|p_i - p_e| = 2\sigma/r$.

3. При наличии искривленной поверхности раздела «жидкость — пар» давление всегда больше со стороны центра кривизны поверхности $p_2 > p_1$ (рис. 10.4).

4. Соотношение (10.11) справедливо и в случае, если в паре образовалась капля жидкости. Тогда давление в капле выше, чем давление пара, на $p_i - p_e = 2\sigma/r$. Таким образом, приходим к выводу: чтобы изменить давление в жидкости, можно изменить кривизну ее поверхности. Заметим, что вместе с изменением давления в жидкости изменяется и давление насыщенных паров.

5. Рассмотрим пузырек — тонкую сферическую оболочку, образованную жидкостью. Внутри и снаружи оболочки находится пар. В этом случае давление пара внутри сферы больше давления в жидкой оболочке на $2\sigma/r$, которое, в свою очередь, больше давления пара снаружи пузыря также на $2\sigma/r$. Таким образом, давление пара внутри пузыря больше, чем снаружи, на $p_i - p_e = 4\sigma/r$.

6. Если в жидкости распространяется акустическая волна и амплитуда звукового давления превосходит некоторое критическое значение (порядка давления насыщенного пара при данной температуре), то в фазе разряжения звуковой волны (в области низкого давления) *сплошность жидкости нарушается*

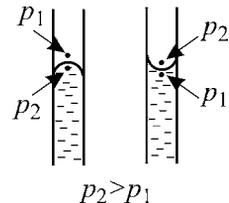


Рис. 10.4

Жидкость в капиллярной трубке, не смачивающая стенки трубки (слева) и смачивающая (справа)

и образуются пузырьки, заполненные паром и газом. Это явление называется **кавитацией**, а пузырьки — **кавитационными пузырьками**. Пузырьки быстро растут, так как

- давление пара в пузырьках превышает давление в жидкости;
- происходит испарение жидкости и увеличение массы пара в пузырьках;
- возможно слияние пузырьков.

В фазе сжатия акустической волны давление в жидкости увеличивается, пузырьки сжимаются, схлопываются. Схлопывание множества кавитационных пузырьков сопровождается шумом, гидродинамическими возмущениями, разогревом вещества, находящегося в кавитационной области. Поверхности твердых тел, находящиеся в области кавитации, разрушаются. Это явление используется для разрушения твердых тел, ультразвуковой очистки поверхности деталей, экстрагирования (извлечения) ферментов из животных и растительных клеток и др.

Ответ: $p_i - p_e = 2\sigma/r$.

Задача 10.3. Какую минимальную работу необходимо совершить при стандартных условиях ($p = 1$ атм, $T = 25^\circ\text{C}$) для диспергирования $m = 100$ г бензола на капли радиусом $r = 10^{-3}$ мм? Коэффициент поверхностного натяжения бензола $\sigma = 2,9 \cdot 10^{-2}$ Н/м, плотность $\rho = 0,899$ г/см³.

Решение. Минимальная полезная работа системы $\Delta A'$ по созданию поверхности капель (раздела фаз) при изобарно-изотермическом процессе равна взятому с обратным знаком изменению потенциала Гиббса: $\Delta A' = -\Delta G$. В свою очередь, внешняя работа $\Delta A_{\text{ext}} = -\Delta A'$, и таким образом, $\Delta A_{\text{ext}} = \Delta G = \Delta F + \Delta(pV)$. Так как жидкость слабо сжимаема, можно пренебречь изменением ее полного объема в процессе диспергирования $\Delta(pV) \approx 0$. В этом приближении $\Delta G = \Delta F$, а изменение свободной энергии связано с работой по созданию поверхности капель, т. е. со свободной поверхностной энергией: $\Delta F = \Delta F_\Sigma$. Свободная энергия поверхности N капель, имеющих радиус r , равна $\sigma \cdot 4\pi r^2 N$. Число капель задается массой распыляемого бензола: $m = N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$, где ρ — плотность бензола. Таким образом, $N = 3m/(4\pi r^3 \rho)$, и работа по созданию поверхности, равная изменению потенциала Гиббса, записывается в виде:

$$\Delta G = \Delta F_\Sigma = \sigma \cdot 4\pi r^2 N = \frac{3m\sigma}{\rho r} = \frac{3 \cdot 0,1 \cdot 2,9 \cdot 10^{-2}}{0,899 \cdot 10^3 \cdot 10^{-6}} \approx 9,7 \text{ Дж.}$$

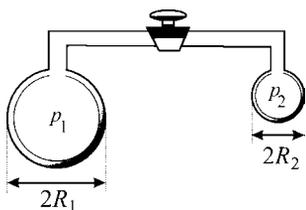


Рис. 10.5

Два мыльных пузыря на концах стеклянной трубки. R_1 и R_2 — радиусы пузырей

Ответ: $\Delta G = \Delta F_\Sigma = 3m\sigma/(\rho r) \approx 9,7$ Дж.

Вопрос для самопроверки. На концах стеклянной трубки с краном (рис. 10.5) созданы два мыльных пузыря разных радиусов. Что будет происходить с пузырями после открытия крана?

Ответ: так как давления воздуха в мыльных пузырях не равны друг другу:

$$p_1 = p_A + 4\sigma/R_1 < p_2 = p_A + 4\sigma/R_2,$$

воздух перетечет из меньшего пузыря в больший.

10.4. ФИЗИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ

Наличие свободной поверхностной энергии связано с ненасыщенностью («нескомпенсированностью») связей молекул, находящихся на поверхности раздела фаз. Вблизи поверхности раздела фаз, на расстояниях порядка размеров молекул, происходит переход от свойств, характерных для одной фазы, к свойствам, характерным для другой. Этот неоднородный по своим свойствам слой был назван Гиббсом **физической поверхностью разрыва**. У атомов, находящихся на поверхности, соседей меньше, чем у атомов, находящихся в объеме. У них по-другому происходит взаимодействие, устанавливаются другие (как правило, большие) межатомные расстояния. Этот эффект уменьшается при удалении от поверхности. Во втором и, возможно, в третьем слое устанавливается приблизительно объемное межатомное расстояние. Причем если в твердом теле на глубине трех поверхностных слоев устанавливаются объемные межатомные расстояния, то электронные свойства у поверхности могут отличаться от объемных свойств на глубине 10 слоев. Эта толщина поверхностного слоя и представляет собой физическую поверхность разрыва. Толщина поверхностного слоя для разных физических характеристик может иметь разные значения.

На рис. 10.6 геометрическая поверхность раздела фаз «жидкость — газ» площадью Σ перпендикулярна оси OZ и проходит через точку $z = 0$, а физическая поверхность разрыва представляет собой слой толщиной $(\Delta_r + \Delta_{\text{ж}})$. Расстояния Δ_r и $\Delta_{\text{ж}}$ отсчитываются от геометрической границы раздела в сторону газовой и жидкой фаз соответственно. При $z > \Delta_r$ плотность свободной энергии можно считать равной ее объемному значению в газе f_r , а при $z < -\Delta_{\text{ж}}$ — объемному значению плотности свободной энергии в жидкой фазе $f_{\text{ж}}$. Избыток свободной энергии физической поверхности разрыва (по сравнению с идеализированным случаем, когда плотности свободной энергии каждой фазы не изменялись бы вплоть до геометрической границы раздела) и определяет коэффициент σ поверхностного натяжения:

$$F_{\Sigma} = F - (f_r \Delta_r + f_{\text{ж}} \Delta_{\text{ж}}) \Sigma = \sigma \Sigma. \quad (10.13)$$

Таким образом, коэффициент поверхностного натяжения равен избытку свободной энергии системы, приходящемуся на единицу площади поверхности Σ раздела фаз. При $\Sigma = 1$ коэффициент σ численно равен площади заштрихованной фигуры на рис. 10.6.

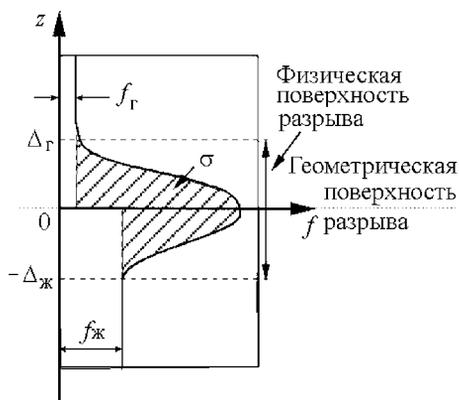


Рис. 10.6

Изменение плотности свободной энергии f в области $-\Delta_{\text{ж}} < z < \Delta_r$ физической поверхности разрыва «жидкость — газ»

Задача 10.4. Методом термодинамических потенциалов определите внутреннюю энергию и энтропию поверхности пленки, описанной в задаче 10.1, считая известной температурную зависимость коэффициента поверхностного натяжения $\sigma(T)$.

Решение. Дифференциал свободной энергии поверхностного слоя (в приближении $dV = 0$):

$$dF_{\Sigma} = -S_{\Sigma}dT + \sigma d\Sigma. \quad (10.14)$$

Отсюда, используя первые частные производные от свободной энергии, получаем:

$$\sigma = (\partial F_{\Sigma} / \partial \Sigma)_T$$

и

$$-S_{\Sigma} = (\partial F_{\Sigma} / \partial T)_{\Sigma}. \quad (10.15)$$

Так как свободная энергия поверхности равна $F = \sigma \cdot \Sigma$, для энтропии поверхностного слоя имеем:

$$S_{\Sigma} = -\left(\frac{\partial F_{\Sigma}}{\partial T}\right)_{\Sigma} = -\Sigma \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\Sigma}. \quad (10.16)$$

Внутренняя энергия поверхностного слоя может быть определена по формуле $U = F + TS$:

$$U_{\Sigma} = F_{\Sigma} + TS_{\Sigma} = \sigma \Sigma - \Sigma T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\Sigma} = \Sigma \left[\sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\Sigma} \right]. \quad (10.17)$$

Эксперимент показывает, что с ростом температуры коэффициент поверхностного натяжения σ уменьшается приблизительно линейно (рис. 10.7б), т. е. $\partial \sigma / \partial T \approx \text{const}$. Это означает, согласно (10.16) и (10.17), что избыточные значения S_{Σ} и U_{Σ} в области физической поверхности разрыва практически не изменяются (рис. 10.7) вплоть до критической температуры T_c . Следует отметить, что внутренняя энергия и энтропия обеих фаз при повышении температуры изменяются.

Ответ: $U_{\Sigma} = \Sigma[\sigma - T(\partial \sigma / \partial T)_{\Sigma}]$, $S_{\Sigma} = -\Sigma(\partial \sigma / \partial T)_{\Sigma}$.

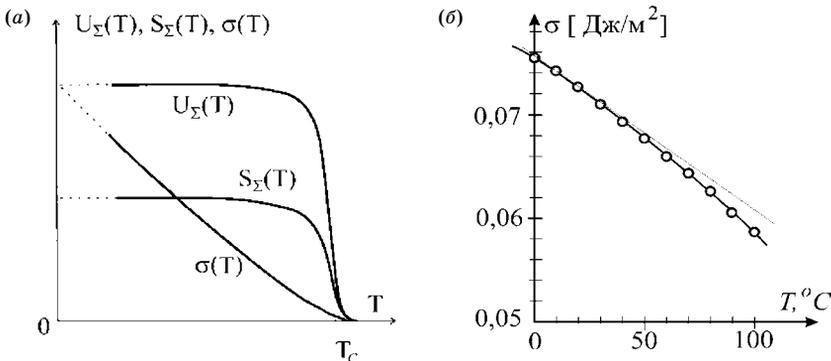


Рис. 10.7

а — температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения σ и избытков внутренней энергии U_{Σ} и энтропии S_{Σ} в области поверхности разрыва; *б* — экспериментальная кривая температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения $\sigma(T)$ для воды в интервале $0^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100^{\circ}\text{C}$

Вопрос для самопроверки. Какое количество теплоты поглощается пленкой при изотермическом увеличении площади поверхности?

Ответ: с учетом (10.16) получаем:

$$\delta Q = T dS = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma} d\Sigma$$

и

$$\Delta Q = T \Delta S = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma} \Delta \Sigma.$$

Задача 10.5. Какую работу надо совершить, чтобы выдуть мыльный пузырь (рис. 10.8) диаметром 10 см? Определите давление Лапласа внутри пузыря. Процесс создания пузыря считать изотермическим. Коэффициент поверхностного натяжения мыльного раствора $\sigma = 0,023$ Н/м.



Рис. 10.8
Мыльный пузырь в воздухе

Решение. Часть работы затрачивается на создание двух (внутренней и внешней) поверхностей, обладающих свободной энергией:

$$\Delta A_1 = F_{\Sigma} = 2(\sigma 4\pi r^2). \quad (10.18)$$

Вторая часть внешней работы идет на создание дополнительного (лапласовского) давления внутри пузыря. Давление снаружи равно атмосферному p_A , давление внутри жидкой мыльной пленки: $p_{ж} = p_A + 2\sigma/r$, а давление внутри пузыря еще на $2\sigma/r$ больше: $p_i = p_A + 4\sigma/r \approx (10^5 + 1,84)$ Па.

Считая начальное давление равным атмосферному, а конечное $-p_i$, для второй части внешней изотермической работы (табл. 5.4) имеем:

$$\begin{aligned} \Delta A_2 &= -\nu RT \ln \frac{V_{\kappa}}{V_{\text{н}}} = -p_i V_{\kappa} \ln \frac{p_A}{p_i} = p_i \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \ln \frac{p_i}{p_A} = \\ &= \left(p_A + \frac{4\sigma}{r} \right) \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \ln \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right). \end{aligned}$$

Таким образом, для полной работы получаем:

$$\Delta A = \Delta A_1 + \Delta A_2 = 8\sigma \pi r^2 + p_A \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right) \ln \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right). \quad (10.19)$$

Поскольку $\frac{4\sigma}{p_A r} \ll 1$, $\ln \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right) \approx \frac{4\sigma}{p_A r}$ и (10.19) можно представить в виде

$$\Delta A \approx 8\pi r^2 \sigma + \frac{16}{3} \pi r^2 \sigma = \frac{40}{3} \pi r^2 \sigma \approx 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж.}$$

Ответ:

$$\Delta A = 8\sigma \pi r^2 + p_A \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right) \ln \left(1 + \frac{4\sigma}{p_A r} \right) \approx \frac{40}{3} \pi r^2 \sigma \approx 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж.}$$

Задача 10.6. Пузырек воздуха в кровеносном сосуде. Пузырек воздуха, попав внутрь мелкого кровеносного сосуда, может привести к его закупорке. Это явление называется эмболией. Эмболия может возникнуть при ранении, при быстром подъеме водолазов с большой глубины на поверхность, у летчиков — при разгерметизации кабины. Объясните явление эмболии.

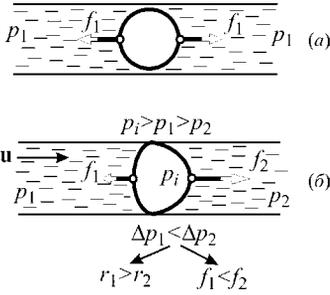


Рис. 10.9

Пузырек воздуха в неподвижной жидкости (а) и в жидкости, движущейся по капилляру со скоростью u (б)

справа: $f_1 < f_2$. В соответствии с законом Лапласа радиус кривизны со стороны большего давления будет больше, чем со стороны меньшего давления: $r_1 > r_2$. Увеличение радиуса кривизны способствует закупорке сосуда.

Ответ: расширение пузырька воздуха и его деформация приводят к закупориванию капилляра.

Решение. Отметим две возможные причины. Во-первых, если пузырек попадает в область с меньшим давлением, то он, расширяясь, может закупорить сосуд.

Во-вторых, если пузырек воздуха находится в капилляре с неподвижной жидкостью (рис. 10.9а), то на границу раздела действуют слева и справа одинаковые силы $f_1 = f_2$, так как давления слева и справа от пузырька одинаковы $p_1 = p_2$. Если жидкость движется со скоростью u , то $p_1 > p_2$ (рис. 10.9б). Так как из-за кривизны поверхности $p_i > p_1$ и $p_i > p_2$, то $p_i > p_1 > p_2$, т. е. $\Delta p_1 = p_i - p_1 < \Delta p_2 = p_i - p_2$. Поэтому сила, действующая на поверхностный слой слева, меньше, чем

10.5. СМАЧИВАНИЕ И НЕСМАЧИВАНИЕ. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Коэффициент поверхностного натяжения σ (а следовательно, и сила поверхностного натяжения f) зависит от свойств вещества, с которым соприкасается поверхность жидкости. В справочниках приводится, как правило, значение σ для поверхности раздела «жидкость — пар» этой же жидкости. В любом другом случае у коэффициента σ ставятся индексы, которые указывают, для поверхности раздела каких веществ задается этот коэффициент. Например, значение коэффициента поверхностного натяжения ртути в зависимости от контактирующего с ней вещества:

- «ртуть (жидкость) — ртуть (пар)»: $\sigma_{\text{Hg-Hg}} = 0,465 \text{ Н/м}$;
- «ртуть (жидкость) — вода (жидкость)»: $\sigma_{\text{Hg-H}_2\text{O}} = 0,427 \text{ Н/м}$;
- «ртуть (жидкость) — спирт (жидкость)»: $\sigma_{\text{Hg-C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,399 \text{ Н/м}$.

Закономерности поверхностных явлений на границе различных конденсированных фаз («твердое тело — жидкость», «жидкость — жидкость» и «жидкость — газ») во многом схожи. Пусть на поверхности твердого тела находится капля жидкости. В такой системе имеются три поверхности раздела: «твердое тело — жидкость», «твердое тело — газ», «жидкость — газ» (рис. 10.10).

Линия пересечения всех трех поверхностей раздела, называемая **линией смачивания**, замкнута и образует **периметр смачивания**.

Краевой угол смачивания θ — угол между касательной к поверхности жидкости,

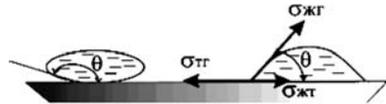


Рис. 10.10

Краевой угол θ в случае несмачивания (слева) и смачивания (справа) каплей жидкости поверхности твердого тела

проведенной через точку соприкосновения трех сред, и поверхностью твердого тела, измеренный внутри жидкости, зависит от природы (сил взаимодействия между молекулами) соприкасающихся друг с другом веществ (жидкости, твердого тела и газа).

Поскольку коэффициент σ равен силе, действующей на единицу длины разрыва поверхности, в условиях динамического равновесия капли на поверхности твердого тела для коэффициентов поверхностного натяжения справедливо **уравнение Юнга**:

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{ж-т} + \sigma_{ж-г} \cos \theta, \quad (10.20)$$

где $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{ж-т}$ и $\sigma_{ж-г}$ — коэффициенты поверхностного натяжения между фазами «твердое тело — газ», «жидкость — твердое тело» и «жидкость — газ» соответственно.

В зависимости от равновесного значения краевого угла различают три случая:

- 1) $\theta < 90^\circ$ ($\cos \theta > 0$) — ограниченное **смачивание** поверхности жидкостью ($\sigma_{т-г} > \sigma_{ж-г}$);
- 2) равновесный угол θ не устанавливается ($\theta \approx 0$) — полное смачивание (**растекание**), когда капля растекается в тонкую пленку (при $\sigma_{т-г} > \sigma_{ж-т} + \sigma_{ж-г}$);
- 3) $\theta > 90^\circ$ ($\cos \theta < 0$) — **несмачивание** («плохое смачивание») поверхности жидкостью ($\sigma_{т-г} < \sigma_{ж-г}$);
- 4) $\theta \approx \pi$ — полное несмачивание.

Замечания.

1. Характерной особенностью смачивания является **гистерезис**, когда краевой угол смачивания зависит от процесса его формирования. Например, при следующих двух процессах получаются два разных значения краевого угла: в первом случае на поверхность твердого тела наносится небольшая капля, которая натекает на твердую поверхность, вытесняя контактировавший с ней ранее газ. Получается краевой угол θ_n . Если же сначала вся твердая поверхность смочена жидкостью, а затем подводится пузырек газа, жидкость оттекает, и получается другое значение краевого угла $\theta_{от}$. Обычно $\theta_n > \theta_{от}$.

2. При выводе уравнения Юнга из условия механического равновесия вдоль твердой поверхности не рассматривалась нормальная компонента силы $\sigma_{ж-г} \sin \theta$. Если деформации материала малы, то такое упрощение возможно. Однако для мягких материалов, например для биологических объектов, гелей и т. п., деформации достаточно велики и формируют **микровыступ** вдоль периметра смачивания. Высота микровыступа тем больше, чем меньше модуль Юнга смачиваемого материала («твердого тела»). Это явление обязательно следует учитывать в технологии, например, изготовления контактных линз.

Задача 10.7. На границу раздела «вода 1 — масло 2» с коэффициентом поверхностного натяжения σ_{12} помещается капля жидкости 3. Коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела «жидкость — вода» σ_{13} , а «жидкость — масло» σ_{23} . При каком соотношении коэффициентов σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} капля 3 не растечется?

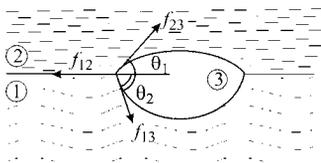


Рис. 10.11
Капля жидкости 3 на границе раздела жидкостей 1 и 2

Капля растечется при $\theta_1 = 0$ и $\theta_2 = 0$, т. е. при $\sigma_{12} \geq \sigma_{23} + \sigma_{13}$, но не растечется при $\sigma_{12} < \sigma_{23} + \sigma_{13}$.

Ответ: $\sigma_{12} < \sigma_{23} + \sigma_{13}$.

Задача 10.8. Две параллельные стеклянные пластины частично погружены в смачивающую их жидкость (рис. 10.12). Ширина пластин ℓ , расстояние между пластинами d . Плотность жидкости ρ , коэффициент поверхностного натяжения σ , краевой угол смачивания θ . Определить силу взаимодействия пластин.

Решение. Согласно принципу сообщающихся сосудов давления в точках 1 и 2 (рис. 10.12) одинаковы: $p_1 = p_2 = p_A$. Давление в точке 2 больше давления в точке 3 на величину давления, создаваемого столбом жидкости: $p_2 = p_3 + \rho gh$. Давления в точках 3 и 4 отличаются на величину лапласовского давления под искривленной поверхностью, причем давление в точке 4 со стороны центра кривизны больше: $p_3 = p_4 - \Delta p$. Давление Лапласа

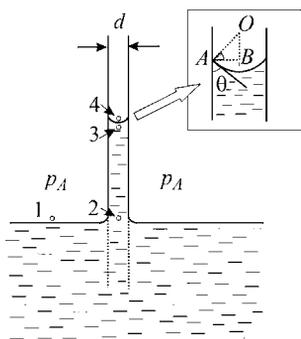


Рис. 10.12
Две параллельные пластины частично погружены в смачивающую их жидкость. Расстояние между пластинами d

$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\infty} \right) = \frac{\sigma}{R}$, где R — радиус кривизны в направлении, перпендикулярном пластинам; а в направлении вдоль пластин радиус кривизны бесконечно большой. Так как $p_1 = p_4 = p_A$, получаем $\rho gh = \frac{\sigma}{R}$. Радиус кривизны определяется краевым углом и расстоянием между пластинами (вставка на рис. 10.12). Угол $\angle OAB = \theta$ (как углы со взаимно перпендикулярными сторонами). Из $\triangle OAB$ находим: $R = \frac{AB}{\cos \theta} = \frac{d}{2 \cos \theta}$. Таким образом, высота поднятия жидкости:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g d}.$$

Направим ось OY перпендикулярно плоской поверхности жидкости; точка $y = 0$ лежит на по-

верхности жидкости. Давления между пластинами и вне пластин для всех точек с координатами $y < 0$ и $y > h$ одинаковы. Однако для точек, расположенных между точками 2 и 3 ($0 < y < h$), давление между пластинами $p_i = p_A - \rho g y$ меньше давления p_e снаружи: $p_i < p_e = p_A$. Поэтому результирующие силы давления f стремятся сблизить пластины. На узкую полоску пластины, имеющую координату y , ширину dy и длину ℓ , действует сила:

$$df = \ell dy \cdot (p_A - p_i) = \ell dy (\rho g y).$$

Результирующая сила, действующая на каждую из пластин:

$$f = \int_0^h df = \ell \rho g \frac{h^2}{2} = \frac{1}{2} \ell \rho g \left[\frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g d} \right]^2 = \frac{2\ell \sigma^2 \cos^2 \theta}{\rho g d^2}.$$

При полном смачивании ($\theta = 0$) сила притяжения пластин имеет максимальное значение:

$$f_m = \frac{2\ell \sigma^2}{\rho g d^2}.$$

Ответ: пластины притягиваются с силой $f = 2\ell \sigma^2 \cos^2 \theta / (\rho g d^2)$.

Вопрос для самопроверки. Как взаимодействуют эти же пластины (притягиваются или отталкиваются и с какой силой), если они погружены в абсолютно не смачивающую их жидкость?

Замечание. Быстрорастущие вечнозеленые эвкалипты, достигающие высоты 100 м, используются в мелиоративных целях, так как обладают мелко-волоконистой древесиной и по своим капиллярам поднимают воду на большую высоту, где она испаряется. Заметим, что кроме капиллярного эффекта в этом явлении присутствует еще и осмотический эффект (гл. 12).

Задача 10.9. Две стеклянные пластинки, составляющие двугранный угол α , опущены в жидкость (рис. 10.13), полностью их смачивающую. Определить высоту поднятия жидкости $y(x)$ в зависимости от расстояния x до вершины двугранного угла. Плотность жидкости ρ .

Решение. При полном смачивании первый главный радиус кривизны поверхности (затемненной на рис. 10.13) на расстоянии x равен половине расстояния между пластинами: $r_1(x) = x \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2)$. Второй радиус кривизны линии $y(x)$ в плоскости (x, y) при малом угле α значительно превосходит r_1 . Поэтому при вычислении дополнительного давления Лапласа над искривленной поверхностью жидкости можно использовать приближение:

$$\Delta p(x) = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \approx \frac{\sigma}{r_1} = \frac{\sigma}{x \operatorname{tg}(\alpha/2)}.$$

Аналогично решению задачи 10.8 из равенства $\Delta p(x) = \rho g y(x)$ для $y(x)$ получаем гиперболическую зависимость:

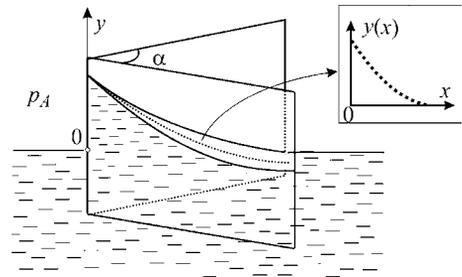


Рис. 10.13

Две стеклянные пластинки, составляющие двугранный угол α , опущены в жидкость, полностью смачивающую пластины

$$y(x) = \frac{\sigma}{\rho g x \operatorname{tg}(\alpha/2)}. \quad (10.21)$$

Проводя измерения $y(x)$, из (10.21) можно экспериментально определить коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Ответ: $y(x) = \sigma / [\rho g x \operatorname{tg}(\alpha/2)]$.

Вопрос для самопроверки. Садоводы считают, что рыхление почвы является «сухой поливкой». Почему это суждение правильное?

Ответ: при рыхлении земли капилляры почвы разрушаются, и испарение влаги значительно уменьшается.

Задача 10.10. Капиллярная конденсация. Искривление поверхности жидкости в капиллярах приводит к тому, что давление насыщенного пара над искривленной поверхностью p_r отличается от давления над плоской поверхностью $p_{пл}$:

- над выпуклой поверхностью $p_r > p_{пл}$;
- над вогнутой $p_r < p_{пл}$.

Отношение давлений $p_r/p_{пл}$ зависит от радиуса кривизны поверхности r и коэффициента поверхностного натяжения σ жидкости и описывается **уравнением Томсона** $\ln \frac{p_r}{p_{пл}} = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT r}$, где V_m — молярный объем жидкости (знак «+» относится к выпуклой, а «-» — к вогнутой поверхности жидкости). Получите уравнение Томсона методом термодинамических потенциалов.

Решение. При равновесии жидкость и насыщенный пар, находящийся над жидкостью, имеют одинаковые химические потенциалы $\mu(ж) = \mu(г)$, а при любом изменении одного из потенциалов:

$$d\mu(ж) = d\mu(г). \quad (10.22)$$

Поскольку для одного моля $d\mu = V_m dp - S_m dT$ (8.31), при $T = \text{const}$ (10.22) принимает вид:

$$V_m(ж) dp(ж) = V_m(г) dp(г).$$

Используя приближение идеального газа $V_m(г) = \frac{RT}{p(г)}$, имеем:

$$\frac{dp(г)}{p(г)} = \frac{V_m(ж)}{RT} dp(ж). \quad (10.23)$$

Пусть давление в жидкости изменяется от $p_1(ж)$ до $p(ж)$, а давление пара при этом изменяется от $p_1(г)$ до $p(г)$. Интегрируя (10.23) в указанных пределах и считая $V_m(ж) = \text{const}$, получаем:

$$\ln \frac{p(г)}{p_1(г)} = \frac{V_m(ж)}{RT} [p(ж) - p_1(ж)]. \quad (10.24)$$

Если изменение давления жидкости вызвано искривлением ее поверхности, то

$$p(ж) - p_1(ж) = p_r(ж) - p_{пл}(ж) = \pm \frac{2\sigma}{r}, \quad (10.25)$$

где r — радиус кривизны поверхности ((+) для выпуклой поверхности, (-) для вогнутой). Подставляя (10.25) в (10.24), получаем уравнение Томсона:

$$\ln \frac{p_r}{p_{пл}} = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT r}$$

Замечание. В соответствии с уравнением Томсона давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости меньше, чем над плоской (кривая фазового равновесия «жидкость — пар» смещается вниз, в область меньших давлений). Следствием этого является, например, явление **капиллярной конденсации**, когда в узких порах пар конденсируется при температуре выше точки кипения. Поэтому при понижении температуры пористые материалы (бумага, ткани, дрова и др.) становятся влажными ранее других тел и прочно удерживают влагу.

Задача 10.11. На использовании явления смачивания основано флотационное обогащение и разделение горных пород. **Флотация** (от англ. flotation — плавание на поверхности воды) — разделение частиц пустой породы и ценного извлекаемого минерала. Например, при пенной флотации измельченная порода интенсивно перемешивается в воде, через которую пропускается воздух. Частицы пустой породы, хорошо смачиваемые ($\theta < 90^\circ$), тонут в воде. Маленькие частицы ценного минерала, плохо смачиваемые водой ($\theta > 90^\circ$, рис. 10.14), захватываются пузырьками воздуха и, концентрируясь на границе «вода — воздух», выносятся в виде пены на поверхность воды. На рис. 10.14 изображена плохо смачиваемая (гидрофобная) сферическая частица, расположенная на границе раздела «вода — воздух» внутри крупного пузырька воздуха. Для простоты не учитывается кривизна поверхности воздушного пузыря, поверхность воды считается плоской.

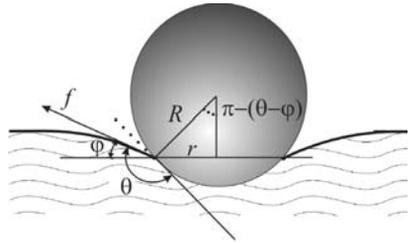


Рис. 10.14

Гидрофобная сферическая частица радиусом R на плоской горизонтальной поверхности воды: θ — краевой угол смачивания

Определить максимальную массу сферических частиц с радиусом R , которые могут захватываться пузырьками воздуха. Максимально возможный краевой угол смачивания для данных частиц равен θ_m , коэффициент поверхностного натяжения «вода — частица» равен σ . Силой Архимеда можно пренебречь.

Решение. Линией разрыва поверхности жидкости является окружность с радиусом $r = R \sin[\pi - (\theta - \varphi)] = R \sin(\theta - \varphi)$, где θ — краевой угол смачивания (рис. 10.14), φ — угол, определяющий глубину погружения частицы в жидкость. Для гидрофобной сферической частицы, изображенной на рис. 10.14, флотирующая сила, уравновешивающая (совместно с силой Архимеда) силу тяжести, равна

$$f_f = f \sin \varphi = 2\pi r \sigma \sin \varphi = 2\pi R \sin(\theta - \varphi) \sigma \sin \varphi. \quad (10.26)$$

Максимальное значение, которого достигает флотирующая сила при вариации угла φ , находится из условия $\left. \frac{df_f}{d\varphi} \right|_{\varphi^*} = 0$, откуда $\varphi^* = \frac{\theta}{2}$ и

$$f_f = 2\pi R\sigma \sin^2(\theta/2). \quad (10.27)$$

Из (10.27) следует, что величина флотирующей силы, а значит, и масса флотируемых минералов, растет с увеличением краевого угла. Из условия равенства силы тяжести и флотирующей силы

$$mg = 2\pi R\sigma \sin^2(\theta/2)$$

при максимальном краевом угле смачивания получаем:

$$m = \frac{2\pi}{g} R\sigma \sin^2\left(\frac{\theta_m}{2}\right).$$



Рис. 10.15
Водомерка. Обитает на поверхности воды и по берегам водоемов

Использование **ПАВ** (поверхностно-активных веществ, см. приложение 10.1) при флотации позволяет избирательно гидрофобизировать поверхность флотируемых минералов, отделяя их от пустой породы.

Ответ: $m = [2\pi R\sigma/g] \sin^2(\theta_m/2)$.

Замечание. В природе водомерки (насекомые длиной около 40 мм) благодаря явлению смачивания быстро скользят по открытой воде, как по упругой пленке. Размах их шага достигает 0,5 м (рис. 10.15). Лапки водомерок не смачиваются водой и не проникают в глубину, аналогично случаю с гидрофобной частицей (см. рис. 10.14).

Приложение 10.1. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Универсальные силы ван-дер-ваальсовского взаимодействия молекул в жидкости малы по сравнению с ковалентными. В ряде веществ, в том числе в органических веществах и в воде, наряду с силами Ван-дер-Ваальса между молекулами действуют водородные силы.

В ионных, ковалентных и металлических соединениях когезия (примечание к задаче 10.1) обусловлена преимущественно высокоэнергетическими взаимодействиями, и поверхностное натяжение достигает больших значений (порядка 1 Н/м и более). Для сравнения, у воды коэффициент поверхностного натяжения составляет $\sigma \approx 72 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Поскольку поверхностное натяжение тем выше, чем сильнее взаимодействие между молекулами, у твердых тел поверхностное натяжение, как правило, больше, чем у жидкостей: для льда при $T = -3^\circ\text{C}$ $\sigma \approx 0,12$ Н/м, для алюминия при комнатной температуре — $\sigma \approx 1,9$ Н/м, для железа — $\sigma \approx 6,8$ Н/м.

Энергия, запасенная в поверхностном слое в виде избыточной энергии σ , равна работе когезии — той работе, которую надо совершить против сил когезии (сцепления), чтобы вывести молекулы из объема на поверхность. По своему физическому смыслу средняя плотность избытка энергии $\frac{\sigma}{\Delta}$ (Δ — толщина поверхностного слоя) является мерой макроскопического **внутреннего давления**, удерживающего молекулы жидкости (или твердого тела) в объеме. Если учесть, что толщина поверхностного слоя Δ сравнима с размером молекул, а значения σ лежат в пределах $(10^{-3} \div 1)$ Н/м, внутреннее давле-

ние составляет $(10^7 \div 10^{10}) \text{ Н/м}^2$, т. е. может достигать многих тысяч атмосфер.

Адгезия — это явление прилипания конденсированных фаз (либо двух несмачивающихся жидкостей, либо жидкости и твердого тела, либо двух твердых тел) под действием межмолекулярных сил притяжения. Если σ_{12} определяет энергию нескомпенсированных молекулярных взаимодействий на границе фаз, то энергия адгезии характеризует родственность контактирующих фаз, степень насыщения поверхностных сил при контакте этих фаз.

Связь молекул, входящих в разные контактирующие фазы, характеризуется (по аналогии с энергией когезии) энергетическим параметром — **работой (энергией) адгезии** E_a , равной работе по изотермическому разделению двух конденсированных фаз 1 и 2 вдоль межфазной поверхности единичной площади. При таком разделении образуются свободные поверхности раздела обеих конденсированных фаз с газом, имеющие энергии σ_1 и σ_2 , и исчезает межфазная поверхность с энергией σ_{12} , т. е.

$$E_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}. \quad (10.28)$$

Для капли жидкости на поверхности твердого тела энергия адгезии (10.28) равна $E_a = \sigma_{ж-г} + \sigma_{т-г} - \sigma_{ж-т}$. Учитывая, что энергия когезии жидкости $E_k = 2\sigma_{ж-г}$ (10.3), из уравнения Юнга (10.20) находим:

$$\cos\theta = \frac{2E_a - E_k}{E_k}. \quad (10.29)$$

Из (10.29) следует, что хорошее смачивание и растекание возможны при большой работе адгезии (когда молекулярная природа жидкости и твердого тела близка) и при низкой работе когезии (когда поверхностное натяжение жидкости мало). Так, углеводороды и другие органические жидкости с малым коэффициентом поверхностного натяжения хорошо смачивают практически любые твердые тела. Вода, благодаря полярности ее молекул, имеет сравнительно высокую работу когезии ($E_k \approx 140 \text{ мДж/м}^2$) и не смачивает парафин и фторорганические полимеры, но хорошо смачивает оксиды и некоторые силикаты.

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Поскольку краевой угол θ (10.29) определяется не только энергией адгезии, но и энергией когезии, т. е. зависит от свойств третьей среды (в (10.29) — это газ), окружающей каплю жидкости и твердое тело, вводится понятие избирательного смачивания.

При избирательном смачивании устанавливается равновесие между силами поверхностного натяжения: $f_{ж1ж2}$, действующей между двумя несмачивающимися жидкостями, например водой (ж1) и углеводородом (ж2); $f_{т-ж2}$, действующей между твердым телом и углеводородом, и силой $f_{т-ж1}$, действующей между твердым телом и водой (см. рис. 10.16). Краевой угол, обычно отсчитываемый в сторону более полярной жидкости (в рассматриваемом случае — воды, так как $\sigma_{ж1} > \sigma_{ж2}$), определяется соотношением:

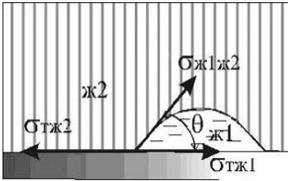


Рис. 10.16

Равновесие сил поверхностного натяжения при избирательном смачивании (горизонтальной и вертикальной штриховкой обозначены разные жидкости — ж1 и ж2)

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{т-ж2}} - \sigma_{\text{т-ж1}}}{\sigma_{\text{ж1ж2}}}. \quad (10.30)$$

Если $\theta < 90^\circ$, то поверхность называют *гидрофильной (олеофобной)*, так как вода лучше, чем углеводород, избирательно смачивает поверхность. Если поверхность лучше избирательно смачивается неполярным углеводородом, т. е. $\theta > 90^\circ$, то поверхность твердого тела называют *гидрофобной (олеофильной)*. При $\theta = 0$ более полярная жидкость растекается по поверхности твердого тела, вытесняя менее полярную. При $\theta = 180^\circ$, наоборот, неполярная жидкость полностью оттесняет полярную жидкость от твердой поверхности.

По отношению к воде такие твердые поверхности, как парафин, полиэтилен, фторорганические полимеры, листья растений, хитиновый покров насекомых (хитин — линейный полимер полисахарида, нерастворимый в воде благодаря образованию сложных комплексов с белками, пигментами и солями кальция), кожа животных — гидрофобны, а полярные твердые поверхности — гидрофильны (кварц, стекло, оксиды металлов).

Следует отметить, что при смачивании твердых тел жидкостями большую роль играет состояние поверхности твердого тела, в частности ее микрогеометрия (шероховатость). Шероховатость увеличивает реальную площадь поверхности. Кроме того, при смачивании шероховатость улучшает смачивание поверхности жидкостью, а при несмачивании — ухудшает.

Наличие силового поля в области раздела фаз может приводить к изменению состава в поверхностном слое. Соотношения концентраций компонентов в приповерхностном слое и объеме могут значительно отличаться. Различные вещества (в зависимости от их природы) могут или концентрироваться вблизи поверхности, или, наоборот, уходить в объем фаз. *На поверхности разрыва преимущественно концентрируются компоненты, присутствие которых понижает свободную энергию системы.* Это явление самопроизвольного концентрирования веществ на поверхности разрыва фаз называется **адсорбцией** (приложение 12.2, задача 12.14). Причина адсорбции — в некомпенсированности межмолекулярных сил вблизи поверхности, т. е. в наличии силового адсорбционного поля. Если адсорбционными силами являются силы Ван-дер-Ваальса, то адсорбция называется **физической**, если при адсорбции между телом (адсорбентом) и молекулами адсорбированного вещества (адсорбата) образуются ковалентные связи, то адсорбция называется **химической (хемосорбцией)**.

Адсорбция приводит к изменению свойств поверхности раздела, в частности — поверхностного натяжения.

Вещества, введение которых в систему приводит к понижению поверхностного натяжения ($\partial \sigma_{\Sigma} / \partial c < 0$), называют **поверхностно-активными веществами (ПАВ)**. Концентрация ПАВ в поверхностном слое выше объемной концентрации. Так, для границ «вода — воздух» и «вода — углеводород» поверхностно-активными являются органические соединения, в молекулах

которых имеются углеводородная (*неполярная*) часть и *полярная* группа ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.). Дифильное строение молекул приводит к тому, что они оказываются родственными обеим контактирующим фазам. Полярная группа обуславливает родственность молекул ПАВ по отношению к воде, а углеводородная цепь — к неполярной фазе. Таким образом, *ПАВ уравнивают полярности*, т. е. компенсируют скачок полярностей, существующий на границе раздела разнородных, практически нерастворимых веществ.

Наоборот, неорганические электролиты при растворении в воде повышают ее поверхностное натяжение, хотя и очень слабо. В этом случае поверхностный слой раствора обеднен растворенным веществом, так как ионы в воде гидратируются и им невыгодно подходить к поверхности ближе чем на толщину гидратной оболочки, что требует затрат энергии на дегидратацию ионов. Вещества, повышающие поверхностное натяжение растворителя, получили название **поверхностно-инактивных веществ**.

Поверхностная активность или инактивность не является абсолютным свойством вещества, а зависит от поверхностных свойств системы, в которую оно добавляется. Так, вода может служить и поверхностно-активным веществом, например в системе $\text{AgTl}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 90°C (сплошная кривая на рис. 10.17), и поверхностно-инактивным в растворе масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 90°C (пунктирная кривая). Обычно поверхностно-активным является вещество, обладающее более низким собственным поверхностным натяжением. Вследствие дифильности молекул органические ПАВ оказываются поверхностно-активными на большинстве межфазных границ. Поверхностное натяжение, например, сырого молока ($\sigma \approx 45/60$ мДж/м²) ниже, чем у воды ($\sigma \approx 72$ мДж/м²) благодаря наличию поверхностно-активных веществ: фосфолипидов, жирных карбоновых кислот и др.

Существует много разнообразных способов, включая хемосорбцию, которые позволяют управлять смачиванием при применении ПАВ. Все эти способы широко используются в технике. Например, в текстильной промышленности при переработке натуральных и синтетических волокон (гидрофобизация волокон с целью уменьшения их сцепления), в процессах крашения, печатания на тканях рисунка, нанесения антистатических и водоотталкивающих (гидрофобизирующих) покрытий. ПАВ вводятся в водные растворы ядохимикатов, используемых при обработке растений, для улучшения смачивания. Гидрофилизация необходима также при нанесении светочувствительного слоя на кинофотоматериалы.

Управление избирательным смачиванием используется, например, при добыче нефти. После бурения скважины может возникнуть необходимость облегчить

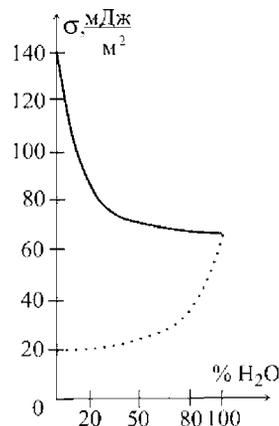


Рис. 10.17 Изотермы поверхностного натяжения на границе с воздухом при изменении содержания воды от 0 до 100% в системе $\text{AgTl}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 90°C (сплошная кривая) и в растворе масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 90°C (пунктирная кривая)

доступ нефти к скважине. Этому способствует закачка в скважину раствора хемосорбирующего ПАВ, гидрофобизирующего гидрофильные участки пород и тем самым облегчающего поступление нефти к скважине по трещинам и капиллярам.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача D10.1. В опыте Плато капля оливкового масла опускается в раствор спирта в воде (рис. D10.1). Концентрация спирта подбирается такой, чтобы плотность раствора была равна плотности оливкового масла. При этом сила тяжести капли масла уравнивается силой Архимеда и капля приобретает сферическую форму, соответствующую минимальной площади ее поверхности. Получите формулу Лапласа, проводя рассуждения, использованные в задаче 10.2.

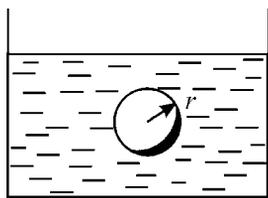


Рис. D10.1

Замечание. Аналогичный опыт можно провести, растворяя анилин в соленой воде.

Ответ: из равенства работы сил давления $[(p_i - p_e)4\pi r^2]dr$ и увеличения свободной энергии поверхности капли $dF = d(\sigma 4\pi r^2) = 8\pi r\sigma dr$ при мысленном увеличении радиуса капли получаем $(p_i - p_e) = 2\sigma/r$.

Задача D10.2. Является ли изобарно-изотермический процесс слияния двух одинаковых шарообразных капель, имеющих радиус r_0 , термодинамически выгодным? Определите изменение свободной энергии в этом процессе.

Ответ: самопроизвольно изобарно-изотермический процесс происходит при понижении потенциала Гиббса, в выражении для которого теперь следует учесть работу по созданию поверхности: $\Delta G = \Delta F_\Sigma = F_2 - F_1 = 4\pi(R_2^2 - 2R_1^2)\sigma$. Из условия $\frac{4}{3}\pi R_2^3 = 2\frac{4}{3}\pi R_1^3$ получаем $R_2 = 2^{1/3}R_1$ и $\Delta G = 4\pi(2^{2/3} - 2)R_1^2\sigma < 0$, т. е. процесс слияния является энергетически выгодным.

Задача D.10.3. На какую высоту поднимется вода ($\sigma = 0,0728$ Н/м) по капиллярной цилиндрической трубке, радиус которой равен 0,1 мм? Смачивание полное.

$$\text{Ответ: } h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2 \cdot 0,0728}{10^3 \cdot 10 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3}} = 0,1456 \text{ м} \approx 14,6 \text{ см.}$$

Задача D10.4. Насколько выше поднимется вода в трубке с внутренним радиусом $R = 1$ мм при температуре $T_1 = 20^\circ\text{C}$, чем при температуре $T_2 = 100^\circ\text{C}$? Плотность воды и коэффициент поверхностного натяжения при температуре T_1 : $\rho_1 = 0,998$ г/см³, $\sigma_1 = 7,28 \cdot 10^{-2}$ Н/м; а при температуре T_2 : $\rho_2 = 0,958$ г/см³, $\sigma_2 = 5,89 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

$$\text{Ответ: } \Delta h = \frac{2}{gR} \left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2} \right) = \frac{2}{9,8 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{7,28 \cdot 10^{-2}}{0,998 \cdot 10^3} - \frac{5,89 \cdot 10^{-2}}{0,958 \cdot 10^3} \right) = 0,24 \text{ см.}$$

Задача D10.5. На стеклянный стержень, частично погруженный в жидкость, надета стеклянная трубка (рис. D10.2). Радиус стержня $R_1 = 0,98$ см, внутренний радиус трубки $R_2 = 1$ см, плотность жидкости ρ , коэффициент поверхностного натяжения σ . Смачивание полное. Определить высоту поднятия жидкости между стержнем и трубкой.

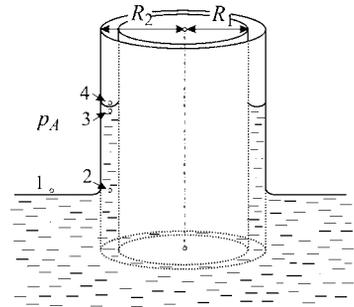


Рис. D10.2

$$\text{Ответ: } \Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \approx \frac{\sigma}{r_{\text{кп1}}} = \frac{2\sigma}{R_2 - R_1},$$

$$h = \frac{\Delta p}{\rho g} = \frac{2\sigma}{\rho g (R_2 - R_1)}.$$

Задача D10.6. Во сколько раз отличаются давления паров воды в двух случаях: 1) пар находится над плоской поверхностью воды; 2) вода, образуя туман, диспергирована на капли, радиус которых $r = 50$ нм. Температура $T = 25^\circ\text{C}$.

Ответ: поверхность капель воды выпуклая, поэтому

$$\ln \frac{p_r}{p_{\text{пл}}} = + \frac{2\sigma V_m}{RT r} = \frac{2 \cdot 0,072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 298 \cdot 50 \cdot 10^{-9}} \approx 0,021.$$

Следовательно, давление паров в тумане p_r больше давления паров $p_{\text{пл}}$ над плоской поверхностью воды: $p_r \approx 1,02 p_{\text{пл}}$.

Задача D10.7. В закрытом сосуде имеется небольшое количество воды. При комнатной температуре $T = 295$ К давление насыщенных паров воды (над плоской поверхностью) равно $p_0 = 0,03126$ атм. Жидкость диспергирована на капли радиусом 10 нм. Каким станет давление паров в сосуде?

$$\text{Ответ: } \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma V_m}{RT r} = \frac{2 \cdot 0,0728 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 295 \cdot 10^{-8}} \approx 0,1,$$

$$p_r = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{RT r}\right) \approx 0,03126 \cdot e^{0,1} \approx 0,035 \text{ атм.}$$

Наука не в состоянии решить ни одного вопроса, не поставив при этом десятки новых.

Бернард Шоу

11.1. ВВЕДЕНИЕ

Фазовый переход — кооперативный переход между различными макроскопическими состояниями (фазами) системы, содержащей большое (макроскопическое) число частиц. Если число атомов (молекул), находящихся в какой-либо фазе (п. 10.1), много меньше числа Авогадро, то такие системы называются малыми (приложение 11.4) и их свойства сильно отличаются от свойств больших макроскопических систем (содержащих в пределе бесконечно большое число частиц).

В однокомпонентных системах фазовый переход связан с изменением состояния без изменения химического состава и происходит при определенных значениях параметров (температуры, давления, индукции магнитного поля и т. п.), определяющих **точку фазового перехода** (фазового равновесия). При фазовых переходах могут разрушаться и/или создаваться новые межмолекулярные связи, и изменяться *внутри*молекулярные связи. В процессах изменения агрегатных состояний, относящихся к фазовым переходам I рода, изменяются только межмолекулярные связи и не затрагиваются внутримолекулярные взаимодействия.

В многокомпонентных системах при химических реакциях также происходят фазовые переходы. При этом изменяются внутримолекулярные связи.

Итак, фазовый переход — это **физико-химическое превращение**, происходящее при постоянных давлении и температуре. Поскольку фазовый переход является изобарно-изотермическим процессом, он описывается потенциалом Гиббса.

Особенностью фазового перехода является *резкое (скачкообразное) изменение свойств* вещества. В течение фазового превращения свойства системы меняются непредсказуемым образом. Кроме того, в это время система оказывается очень чувствительной к слабым внешним воздействиям.

Различные фазы вещества не обязательно находятся в разных агрегатных состояниях. Например, фазы могут отличаться друг от друга своими магнитными характеристиками: ферромагнетики, парамагнетики и др.

Агрегатные состояния — состояния одного и того же вещества в различных интервалах температур и давлений: твердое, жидкое, газообразное и состояние плазмы. Ниже будут рассматриваться первые три состояния.

Фазовое равновесие — сосуществование без изменения сколь угодно долго соприкасающихся между собой фаз.

Правило фаз Гиббса (для фазовых переходов первого рода) — в системе, содержащей k компонентов и N фаз, при условии, что каждый компонент присутствует во всех N фазах, при равновесии число фаз не превосходит числа компонентов плюс два:

$$N \leq k + 2. \quad (11.1)$$

Число термодинамических степеней свободы — число параметров j , которые можно произвольно изменять, не меняя числа фаз в системе и не нарушая равновесия:

$$j = (k + 2) - N. \quad (11.2)$$

Например, для идеального газа (однокомпонентной $k = 1$ и однофазной $N = 1$ системы) $j = 2$, т. е. имеются только два независимых параметра, о чем говорилось ранее. Для смеси из двух идеальных газов ($k = 2$, $N = 1$) $j = 3$. В качестве третьего параметра выступает концентрация одного из компонентов.

Задача 11.1. Определите возможное число термодинамических степеней свободы j в однокомпонентной $k = 1$ системе. Какими уравнениями описывается связь параметров состояния?

Решение. Используя правило фаз (11.2), для $k = 1$ получаем:

$$j = 2 \text{ при } N = 1;$$

$$j = 1 \text{ при } N = 2;$$

$$j = 0 \text{ при } N = 3.$$

Однофазная система (например, газ) описывается двумя независимыми равновесными параметрами состояния. Третий находится из уравнения состояния, например, в модели идеального газа $pV = \nu RT$ (3.54) или в модели Ван-дер-Ваальса (9.2).

В *двухфазной системе* (например, в жидкости, находящейся в равновесии со своим насыщенным паром) имеется только одна степень свободы (p или T). Два параметра состояния (p и T) связаны $p = p(T)$ уравнением Клапейрона — Клаузиуса: $\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}$ (11.13). Поэтому, например, при фиксированной температуре T имеется только одно давление — одна *точка* (p , T) *фазового равновесия*.

Для *трехфазной системы* $j = 0$, что означает существование только одного состояния, в котором в равновесии находятся три фазы — **тройная точка** (рис. 11.2б). Параметры состояния тройной точки для воды, когда в равновесии находится лед, жидкая вода и водяной пар:

$$p_{\text{тр}} = 0,006 \text{ атм} \approx 4,6 \text{ мм рт. ст.}; \quad T_{\text{тр}} = +0,0076^\circ\text{C}.$$

Ответ: $j = 2$ при $N = 1$, $j = 1$ при $N = 2$, $j = 0$ при $N = 3$.

11.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПО П. ЭРЕНФЕСТУ

Фазовые переходы I рода. При фазовых переходах I рода химический потенциал (потенциал Гиббса, приходящийся на один моль вещества) изменяется непрерывно. В точке фазового перехода при равновесии фаз $\mu_1 = \mu_2$ (рис. 11.1).

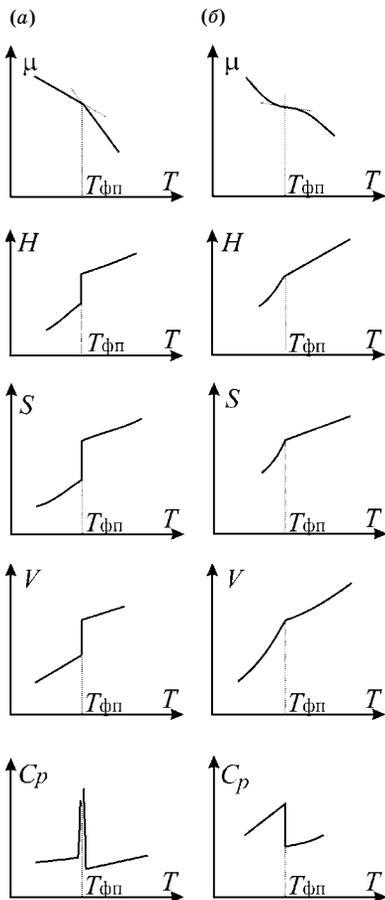


Рис. 11.1

Сравнение поведения термодинамических параметров вблизи температуры фазового перехода $T_{\text{фп}}$ при фазовых переходах I рода (левый столбец (а)) и фазовых переходах II рода (правый столбец (б))

химический потенциал μ изменяется непрерывно и при равновесии фаз $\mu_1 = \mu_2$ (рис. 11.1) в отсутствии внешних полей.

Энтальпия, энтропия и молярный объем изменяются непрерывно. Это означает, что *первые частные производные* потенциала Гиббса *изменяются непрерывно*:

Энтальпия H , энтропия S и молярный объем V испытывают скачкообразное изменение. Это означает, что в точке перехода испытывают скачкообразное изменение *первые частные производные* потенциала Гиббса:

$$S = -(\partial G / \partial T)_p, \quad V = (\partial G / \partial p)_T:$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\left(\frac{\partial G_2}{\partial T} - \frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p; \quad (11.3)$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \left(\frac{\partial G_2}{\partial p} - \frac{\partial G_1}{\partial p}\right)_T. \quad (11.4)$$

Вторые частные производные потенциала Гиббса определяют теплоемкость C_p , коэффициент изотермической сжимаемости χ_T и коэффициент теплового расширения α_p :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}; \quad (11.5)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\chi_T V; \quad (11.6)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha_p V. \quad (11.7)$$

Так как изменения ΔV и ΔS — конечные, как следует из (11.3) и (11.4), а $dT \rightarrow 0$ и $dp \rightarrow 0$, в точке перехода *вторые производные*, а следовательно, и теплоемкость C_p (11.5), изотермический коэффициент сжимаемости χ_T (11.6), изобарический коэффициент теплового расширения α_p (11.7) *обращаются в бесконечность*.

Фазовые переходы II рода. При фазовых переходах II рода, как и при переходах I рода,

$$\Delta S = \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \equiv \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p = 0; \quad (11.8)$$

$$\Delta V = \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \equiv \left(\frac{\partial G_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial G_1}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (11.9)$$

Скачкообразное изменение испытывают теплоемкость (11.10), изотермический коэффициент сжимаемости (11.11), изобарический коэффициент теплового расширения (11.12), т. е. *вторые частные производные* потенциала Гиббса:

$$\left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2} \right)_p \equiv \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{T} (C_{p2} - C_{p1}); \quad (11.10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial p^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial p^2} \right)_T \equiv \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V \Delta \chi_T; \quad (11.11)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T \partial p} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial p} \right)_p \equiv \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_p = \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \Delta \alpha_p. \quad (11.12)$$

Теплоемкость не изменяется резким скачком, а начинает возрастать за долго до температуры перехода, когда в разных частях старой фазы начинают образовываться области новой фазы.

Таким образом, *фазовыми переходами I рода* являются переходы, при которых в точке перехода испытывают скачок первые частные производные от потенциала Гиббса, а *фазовыми переходами II рода* являются переходы, при которых испытывают скачок вторые частные производные от потенциала Гиббса.

Следует отметить, что существуют системы, фазовые переходы в которых одновременно обладают чертами как I, так и II рода. Такие переходы свойственны, например, молекулам полимеров, для которых поверхность раздела между фазами столь узка, что энергетические потери на ее создание пренебрежимо малы. В этом случае появление зародыша новой фазы не требует затрат энергии, преодоления потенциального барьера, делающего возможным существование метастабильных состояний в системах, испытывающих фазовые переходы первого рода.

11.3. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ I РОДА

В этой главе рассматриваются, главным образом, фазовые равновесия между различными агрегатными состояниями (переходы I рода).

Фазовый переход I рода — *изобарно-изотермический процесс* изменения агрегатного состояния вещества, при котором в точке перехода молярные потенциалы Гиббса обеих фаз равны, а первые производные этих потенциалов терпят разрыв.

Согласно теории Л. Д. Ландау в *окрестности точки перехода* функция распределения по энергии имеет два максимума, а потенциал Гиббса — два минимума, разделенные потенциальным «холмом» (рис. 11.17). При этом одна из фаз абсолютно *термодинамически устойчива*, другая находится в *метастабильном состоянии*.

В самой точке перехода высоты максимумов функции распределения становятся одинаковыми и система может одновременно находиться в обоих фазовых состояниях.

При прохождении точки фазового равновесия стабильная фаза переходит в метастабильное состояние (например, в переохлажденное или перегретое состояние), которое существует в некотором интервале параметров.

Заметим, что термодинамика не дает ответа на вопрос, каким путем и как быстро происходит переход системы из одного равновесного состояния в другое. Этот вопрос рассматривается в теории процессов в неравновесных средах (в разделе «Кинетика фазовых переходов»). Отметим только, что, благодаря подвижности молекул, в газах и жидкостях равновесие достигается быстро, а в твердых веществах термодинамически метастабильное состояние вещества может быть «заморожено» на очень длительное время.

Фазы в точке фазового перехода могут существовать в равновесии бесконечно долго (**фазовое расслоение**). Вопросы равновесия фаз «жидкость — пар», «твердое тело — пар» играют важную роль в металлургии и материаловедении при процессах очистки твердых тел, ректификации и дистилляции жидкостей. Теория равновесия «твердое тело — жидкость» используется при расчете процессов очень глубокой очистки веществ и при выращивании монокристаллов из жидких расплавов. К фазовым переходам I рода между различными агрегатными состояниями относятся следующие переходы:



Испарение — парообразование, происходящее только с поверхности жидкости. Оно происходит при любой температуре, но его интенсивность зависит от температуры и природы жидкости.

Конденсация — процесс, обратный парообразованию.

Кипение жидкости — процесс парообразования по всей массе жидкости, когда у стенок и внутри жидкости образуются пузырьки пара. Внешнее давление при кипении равно давлению насыщенного пара, соответствующего данной температуре кипения.

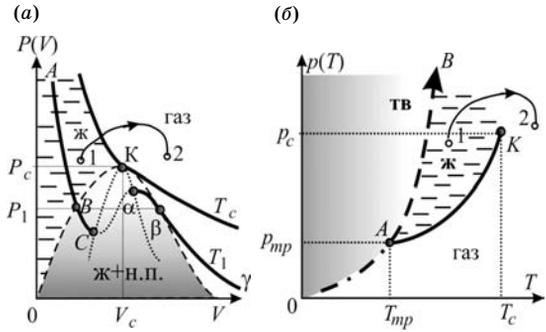
К фазовым переходам I рода относятся также переходы проводников в магнитном поле из нормального в сверхпроводящее состояние, изменение кристаллической модификации и др.

Отметим *основные особенности* фазовых переходов I рода.

1. При переходе поглощается (или выделяется) некоторое количество теплоты, называемое **скрытой теплотой** L : $L = \Delta Q = T\Delta S$, связанное со скачком энтропии (см. рис. 11.1). Заметим, что добавление теплоты $L = \Delta Q$ в точке фазового перехода расходуется на перестройку системы, а не на повышение ее температуры.

Рис. 11.2

Жидкое (заштрихованная область), газообразное (белое поле) состояния. Затемненная область на p - V -диаграмме (а) — состояния равновесия жидкости и ее насыщенного пара. Затемненная область на p - T -диаграмме (б) — твердое состояние вещества. K — критическое состояние, A — тройная точка. Сплошные линии на p - V -диаграмме — изотеры. На p - T -диаграмме на сплошной линии AK находятся состояния равновесия газа и жидкости, на штриховой линии AB — жидкого и твердого состояний, на штрихпунктирной линии OA — твердого и газообразного состояний



2. При переходе происходит скачок ΔV молярного (и удельного) объема вещества и, следовательно, плотности.

3. В точке перехода теплоемкость стремится к бесконечности:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_{p, T=\text{const}} \rightarrow \infty.$$

4. Возможно существование метастабильных состояний, таких как *переохлажденный пар* (или жидкость), *перегретая жидкость*.

Температура T и давление p фазового перехода связаны между собой и на p - T -диаграмме **точки фазового равновесия** (фазового перехода) образуют **кривую фазового равновесия** (рис. 11.2б), которая описывается **уравнением Клапейрона — Клаузиуса**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}, \quad (11.13)$$

где $(V_2 - V_1)$ — разность молярных объемов фаз; L_{12} — молярная теплота фазового перехода 1–2. В общем случае как L_{12} , так и $(V_2 - V_1)$ зависит от температуры. Это уравнение имеет дифференциальный характер и выполняется в точках на кривой равновесия. Кривую равновесия фаз можно назвать также линией сосуществования двух фаз или границей области существования каждой из фаз.

Кривая OA (рис. 11.2б) — *кривая сублимации* (линия сосуществования твердой и газовой фаз), AB — *кривая плавления* (линия сосуществования твердой и жидкой фаз, кривая со стрелкой). Для кривой AK можно выбрать любое из трех названий, отражающих характер и структуру этих состояний:

зависимость давления		кривая фазового		кривая
насыщенного пара	\Leftrightarrow	равновесия	\Leftrightarrow	кипения.
от температуры		жидкость — пар		

Таким образом, уравнения, описывающие кривые $p(T)$, имеют следующий вид:

для кривой сублимации:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_c}{T(V_{II} - V_{TB})},$$

для кривой плавления:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{пл}}{T(V_{ж} - V_{тв})},$$

для кривой кипения:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{кип}}{T(V_{п} - V_{ж})}.$$

При испарении и сублимации теплота поглощается: $L_{12} > 0$ и $\frac{dp}{dT} > 0$. При плавлении $L_{12} > 0$, и для большинства веществ $\frac{dp}{dT} > 0$, но для некоторых веществ (вода, висмут, чугун и др.) $\frac{dp}{dT} < 0$, т. е. для них с ростом давления температура плавления понижается.

Таким образом, из уравнения Клапейрона — Клаузиуса можно получить условия, определяющие, в каком направлении сместится равновесное состояние системы при изменении какого-либо из параметров. Например, при увеличении давления равновесие жидкого и твердого состояний смещается в сторону увеличения давления при $V_{ж} - V_{тв} > 0$ и в сторону уменьшения давления при $V_{ж} - V_{тв} < 0$.



Поскольку фазовый переход происходит при постоянном давлении (и температуре), скрытая теплота перехода L_{12} , называемая **теплотой плавления** (при фазовом переходе твердое состояние \leftrightarrow жидкость) или **теплотой испарения** (при фазовом переходе жидкость \leftrightarrow газ), равна разности энтальпий одного и того же количества вещества при температуре фазового перехода в разных агрегатных состояниях (рис. 11.7в):

$$L_{пл} = H_{ж} - H_{тв} = \Delta H_{ж-т}, \quad (11.14)$$

$$L_{исп} = H_{г} - H_{ж} = \Delta H_{г-ж}. \quad (11.15)$$

Поскольку энтальпия является термодинамическим потенциалом, изменение энтальпии $\Delta H = T\Delta S$ при постоянных давлении и температуре не зависит от формы пути. Поэтому в расчетах удобнее использовать энтальпию, а не теплоту. Так, например, сублимацию вещества можно рассматривать как последовательное превращение твердого вещества в жидкое, а затем в паробразное: $L_{тв-п} = L_{тв-ж} + L_{ж-п}$.

P-V-ДИАГРАММА ПЕРЕХОДОВ ЖИДКОСТЬ (ЖИДКОСТЬ + НАСЫЩЕННЫЙ ПАР) \leftrightarrow ГАЗ

Равновесное парциальное давление пара над жидкостью, когда они находятся в закрытом сосуде, называется **давлением насыщенного пара**.

Так как $(\partial p / \partial V)_T < 0$, и для жидкости, и для газа с ростом объема давление уменьшается. На рис. 11.2а изотерма, соответствующая температуре T_1 , для жидкости представлена кривой ABC, для пара — $\alpha\beta$. Участок BC изотермы для жидкости (перегретая жидкость) и участок $\alpha\beta$ изотермы для газа (переохлажденный пар) соответствуют метастабильным состояниям. *Метастабильные состояния неустойчивы*. Превращение метастабильной фазы в стабильную происходит благодаря случайному (флуктуационному) образо-

ванию небольших скоплений стабильной фазы в недрах метастабильной фазы (**зародышей возникающей фазы**). Кроме того, переход может произойти самопроизвольно при слабом внешнем воздействии. Во время перехода из метастабильного состояния в стабильное состояние устойчивого равновесия выделяется значительное количество энергии. Наличие метастабильных состояний — это своеобразный *температурный гистерезис* в точке фазового перехода.

Точки C и α соответствуют экстремумам изотермы: $(\partial p / \partial V)_T = 0$. Изотермы жидкости и газа не стыкуются, в противном случае в области $C-\alpha$ нарушалось бы термодинамическое неравенство $(\partial p / \partial V)_T < 0$. Между состояниями жидкости B и газа β стабильными являются двухфазные состояния, лежащие на горизонтальном отрезке $B-\beta$. Фазовое равновесие (расслоение) на участке $B-\beta$ имеет место при давлении p_1 , соответствующем температуре T_1 .

Р-Т-ДИАГРАММА АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА

Кривые AO , AB и AK делят p - T -плоскость на три области однофазных состояний (рис. 11.2б).

На любой из диаграмм каждой точке, называемой **фигуративной точкой**, соответствует равновесное состояние системы. Если система подвергается внешнему воздействию (например, получает теплоту), то состояние системы меняется и фигуративная точка движется вдоль некоторой кривой — траектории, описываемой уравнением процесса. Если траектория пересекает кривую фазового равновесия, то в точке пересечения происходит фазовый переход. *В течение фазового перехода* изменяется количественное соотношение фаз, но температура и давление остаются неизменными, и на p - T -диаграмме *фигуративная точка остается на месте* до тех пор, пока вещество целиком не перейдет в новую фазу.

Точка K (рис. 11.2а, б и рис. 11.3) — **критическая точка** (*точка остановки*). Обходя критическую точку по траектории 1–2 так, как показано на рис. 11.2, можно осуществить непрерывный (без расслоения на две фазы) переход из жидкой фазы в газообразную. В этом случае, строго говоря, в течение процесса невозможно указать, какие состояния являются одной фазой, а какие — другой. Критическая точка может существовать только для фаз, имеющих количественное, а не качественное различие. Действительно, жидкое состояние отличается от газообразного значением силы взаимодействия молекул друг с другом. В то же время жидкое состояние качественно отличается от твердого (например, кристаллического) наличием в последнем жестких ковалентных связей и симметрии структуры. Симметрия может появиться только скачком (она либо есть, либо ее нет). Поэтому критическое состояние, в котором нет различия между фазами, в случае перехода «твердое тело — жидкость» существовать не может.

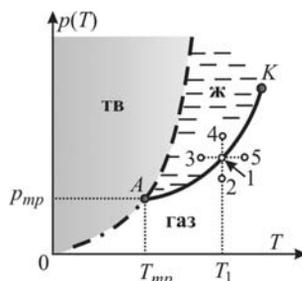


Рис. 11.3
 p - T -диаграмма
(обозначения см. на рис. 11.2б)

Кривая равновесия жидкого и твердого состояний либо уходит в бесконечность, либо пересекается с кривыми равновесия других фаз данного вещества.

Вопрос для самопроверки. Покажите на p - V -диаграмме (рис. 11.2а) состояния 1–5, обозначенные на рис. 11.3.

Ответ: на рис. 11.2а точке 1 соответствуют все состояния, находящиеся на отрезке прямой B - β . Состояния 2 и 4 находятся на изотерме T_1 : 2 — правее точки β (ниже по давлению $p_2 < p_1$); 4 — левее точки B (выше по давлению $p_B > p_1$). В точках 3 и 5 давление p_1 такое же, как в точках B и β : 3 находится левее B , 5 — правее β .

Т- V -ДИАГРАММА АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЙ

На T - V -диаграмме двухфазные состояния «жидкость — пар» (рис. 11.4а) занимают целую область, так же как и на p - V -диаграмме. Изотерма T_1 — прямая линия.

На рис. 11.4б схематически изображены состояния *вблизи тройной точки* на T - V -диаграмме. В тройной точке в термодинамическом равновесии находятся сразу три фазы вещества.

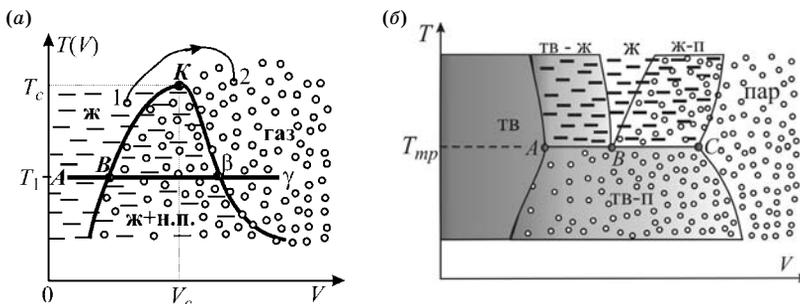


Рис. 11.4

T - V -диаграмма вблизи критической точки K (а); схематическое изображение на T - V -диаграмме состояний вблизи тройной точки, которая изображена в виде линии ABC (б). V_A — объем вещества в твердом состоянии, V_B — в жидком, V_C — в парообразном. Область жидких состояний заштрихована, область газообразных состояний отмечена кружками, область твердых состояний затемнена

Вопрос для самопроверки. В гомогенной системе в отсутствие химического превращения не могут происходить ни изобарно-изотермический, ни изохорно-изобарический процессы. Почему?

Ответ: в таких системах если не меняются два параметра, то все остальные также остаются неизменными. В гетерогенной системе при постоянных температуре и давлении может идти процесс фазового превращения. Например, в системе «вода — лед» изменяется объем из-за разности плотности вещества в различных фазах, изменяется энтропия, так как энтропия в жидком состоянии выше, чем в твердом, в силу большей неупорядоченности и т. д.

Задача 11.2. Область равновесия фаз 1 и 2 на T - V -диаграмме на рис. 11.5 затемнена. Изображен участок изотермы VAC . Объемы фаз при этой темпе-

ратуре равны соответственно V_1 (в жидкой фазе) и V_2 (в газообразной фазе). Покажите справедливость **правила рычага**: в состоянии A отношение масс вещества, принадлежащих фазам 1 и 2 , равно отношению отрезков AC и AB .

Решение. При фазовом переходе $1 \leftrightarrow 2$ неизменной остается масса вещества m , которая в состоянии B равна

$$m = \rho_1 V_1, \quad (11.16)$$

а в состоянии C

$$m = \rho_2 V_2, \quad (11.17)$$

где ρ_1 — плотность вещества в первой фазе, ρ_2 — во второй. Объем V_A — это суммарный объем в точке A обеих фаз, имеющих те же плотности, что и в точках B и C соответственно. Пусть объем первой фазы в точке A равен V_1' , а второй — V_2' : $V_A = V_1' + V_2'$. Тогда в состоянии A для массы вещества имеем:

$$m = V_1' \rho_1 + (V_A - V_1') \rho_2 \quad (11.18)$$

или

$$m = (V_A - V_2') \rho_1 + V_2' \rho_2, \quad (11.19)$$

где $\rho_1 V_1' = m_1$ — масса вещества в фазе 1 ; $\rho_2 V_2' = m_2$ — масса вещества в фазе 2 в состоянии A .

Из уравнений (11.17) и (11.18) получаем:

$$\rho_2 (V_2 - V_A) = V_1' (\rho_1 - \rho_2), \quad (11.20)$$

а из (11.16) и (11.19):

$$\rho_1 (V_A - V_1) = V_2' (\rho_1 - \rho_2). \quad (11.21)$$

Из соотношений (11.20) и (11.21) следует:

$$\frac{V_2 - V_A}{V_A - V_1} = \frac{\rho_1 V_1'}{\rho_2 V_2'} = \frac{m_1}{m_2},$$

что и требовалось показать.

Ответ: $\frac{V_2 - V_A}{V_A - V_1} = \frac{\rho_1 V_1'}{\rho_2 V_2'} = \frac{m_1}{m_2}.$

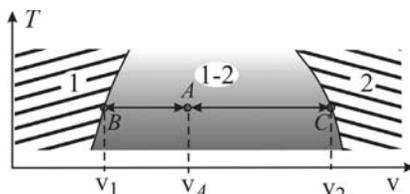


Рис. 11.5
Иллюстрация правила рычага на T - V -диаграмме

11.4. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ

Задача 11.3. Пусть имеются две фазы вещества, находящиеся в равновесии. Рассматривая виртуальный изобарно-изотермический переход dv молей из одной фазы в другую, определите *условия равновесия фаз*. Изобразите качественно зависимость потенциала Гиббса от температуры для трех фаз вещества. Пользуясь графиком, качественно оцените, как изменяются температуры кипения и плавления при повышении давления.

Решение. При изобарно-изотермических процессах термодинамическим потенциалом является потенциал Гиббса $G(p, V)$, который при переходе $d\nu$ молей из первой фазы во вторую изменяется на величину

$$dG = (G_m^{(2)} - G_m^{(1)})d\nu, \quad (11.22)$$

где G — полный потенциал Гиббса всей системы; $G_m^{(1)}$ и $G_m^{(2)}$ — молярные потенциалы первой и второй фаз, равные их молярным химическим потенциалам.

Поскольку процесс изобарно-изотермический, *самопроизвольный переход* $d\nu$ молей возможен, если

$$dG \leq 0 \quad \text{или} \quad G^{(2)} \leq G^{(1)}. \quad (11.23)$$

Это означает, что самопроизвольно вещество может переходить только из фазы с большим значением потенциала Гиббса G в фазу с меньшим значением.

Если $G^{(2)} < G^{(1)}$, то процесс будет идти до тех пор, пока переход во вторую фазу не произойдет до конца и первая фаза не исчезнет.

Если молярные потенциалы Гиббса обеих фаз равны:

$$G^{(2)} = G^{(1)}, \quad (11.24)$$

то процессы перехода идут в обоих направлениях и *фазы 1 и 2 находятся в термодинамическом равновесии*. Кроме равенства потенциалов Гиббса при фазовом равновесии равны соответствующие температуры и давления (при плоской поверхности раздела) фаз.

Разделив (11.24) на число Авогадро, получаем равенство потенциалов Гиббса в расчете на одну частицу для каждой из фаз, т. е. *равенство химических потенциалов*:

$$\mu^{(2)} = \mu^{(1)}, \quad (11.25)$$

что также является *условием равновесия фаз*.

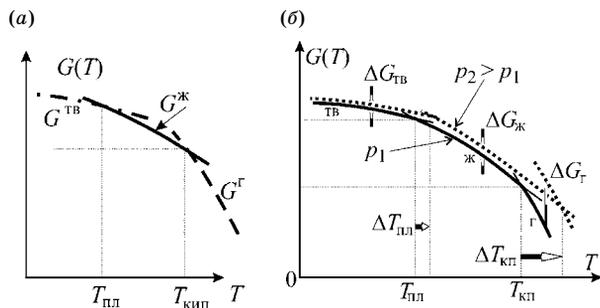
Равенство химических потенциалов означает **истинное равновесие** фаз. В реальных условиях может наблюдаться так называемое **ложное равновесие** — медленный переход к истинному равновесию. Например, процесс окисления металла на воздухе затормаживается (наступает ложное равновесие) из-за образования тонкой окисной пленки на поверхности металла. Аналогично, стекло — аморфное вещество — медленно (десять лет) переходит в кристаллическое состояние из-за очень большой вязкости системы. При этом химический потенциал аморфной части системы выше химического потенциала кристаллической части.

На рис. 11.6а представлены температурные зависимости потенциала Гиббса при постоянном давлении для трех агрегатных состояний одного и того же вещества (штриховая линия — для газа, сплошная — для жидкости, штрихпунктирная — для твердого состояния).

Из соотношения Максвелла $(\partial G/\partial T)_p = -S$ (8.39) следует, что наклон кривых $G(T)$ определяется энтропией. Энтропии разных фаз значительно отличаются, причем у более высокотемпературной фазы энтропия всегда больше,

Рис. 11.6

a — зависимость потенциала Гиббса от температуры при постоянном давлении для трех агрегатных состояний одного и того же вещества (штриховая линия — для газа, сплошная — для жидкости, штрихпунктирная — для твердого состояния); *б* — изменение потенциала Гиббса при увеличении давления от p_1 до p_2 (потенциал Гиббса при p_2 обозначен пунктирными линиями для всех агрегатных состояний)



чем у низкотемпературной: $S^{гв} < S^{жк} < S^g$. Поэтому зависимость $G^g(T)$ более крутая, чем $G^{жк}(T)$, а $G^{гв}(T)$ — более пологая.

В точке фазового перехода потенциалы Гиббса (молярные) двух фаз (1 — низкотемпературной и 2 — высокотемпературной) равны друг другу, но кривые зависимостей $G_1(T)$ и $G_2(T)$ имеют разный наклон: $(\partial G_2 / \partial T)_p > (\partial G_1 / \partial T)_p$. Разность тангенсов углов наклона касательных к обеим кривым в точке перехода непосредственно связана со скрытой теплотой перехода:

$$L = T_{фп} \Delta S = T_{фп} (S_2 - S_1) = -T_{фп} \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} - \frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p.$$

Поскольку $S_2 > S_1$, *теплота перехода 1–2 в высокотемпературную фазу 2 всегда положительная*, т. е. теплота системой поглощается.

Температура, соответствующая точке пересечения кривых $G^{гв}(T)$ и $G^{жк}(T)$, называется **температурой плавления**. При этой температуре твердая и жидкая фазы находятся в термодинамическом равновесии. При **температуре кипения**, для которой $G^{жк}(T) = G^g(T)$, в равновесии находятся жидкая и газообразная фазы. И температура кипения, и температура плавления зависят от давления.

Рассмотрим, как изменится температура кипения *при повышении давления*. Согласно соотношению Максвелла $(\partial G / \partial p)_T = V$ (8.39) (или для моля вещества $(\partial \mu_m / \partial p)_T = V_m$) с ростом давления потенциал Гиббса растет, поскольку всегда $V > 0$. Так как для большинства веществ молярный объем в твердой фазе меньше, чем в жидкой, и для всех веществ в жидкой фазе значительно меньше, чем в газовой фазе, при увеличении давления на Δp имеем: $\Delta G_{гв} < \Delta G_{жк} \ll \Delta G_{газ}$ (рис. 11.6б). Поэтому с ростом давления температура кипения возрастает значительно сильнее, чем увеличивается температура плавления.

Замечание. Учтем, что внешнее давление, при котором жидкость кипит, равно давлению насыщенных паров над жидкостью. Тогда полученный в задаче вывод о росте температуры кипения с увеличением внешнего давления можно сформулировать иначе: с ростом температуры давление насыщенных паров возрастает (гл. 9).

Ответ: $\mu^{(2)} = \mu^{(1)}$, рис. 11.6б.

Вывод. По результатам задачи можно сделать следующее заключение: точка пересечения кривых $G(T)$ для двух фаз вещества соответствует состоянию,

когда обе фазы находятся в термодинамическом равновесии и их химические потенциалы (молярные потенциалы Гиббса) равны: $\mu_1 = \mu_2$. Учитывая также, что при любом термодинамическом равновесии температура и давление (в отсутствие внешних полей) любых частей системы одинаковы, получаем полную систему уравнений, описывающих условия термодинамического равновесия фаз (п. 8.3):

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ P_1 &= P_2 \\ \mu_1 &= \mu_2 \end{aligned} \right\} \quad (11.26)$$

Заметим, что из (11.26) нельзя получить информации о количественном соотношении фаз, находящихся в термодинамическом равновесии. Чтобы определить, какое количество вещества находится в той или иной фазе, надо знать предысторию: начальное состояние вещества и количество энергии, которое система получила (или отдала).

Чтобы теоретически определить, в каком фазовом состоянии находится вещество при данной температуре (и давлении), необходимо вычислить изобарно-изотермический потенциал Гиббса в расчете на один моль (химический потенциал) при заданных условиях. При заданной температуре вещество будет находиться в той фазе, которая соответствует наименьшему значению химического потенциала (рис. 11.7а).

На рис. 11.7 представлены расчетные температурные зависимости молярного потенциала Гиббса $\Delta G(T)$ (молярного химического потенциала) (а), молярной энтропии $S(T)$ (б) и молярной энтальпии $\Delta H(T)$ (в) для бора в твердом (пунктирные линии) и жидком (штрихпунктирные линии) состояниях

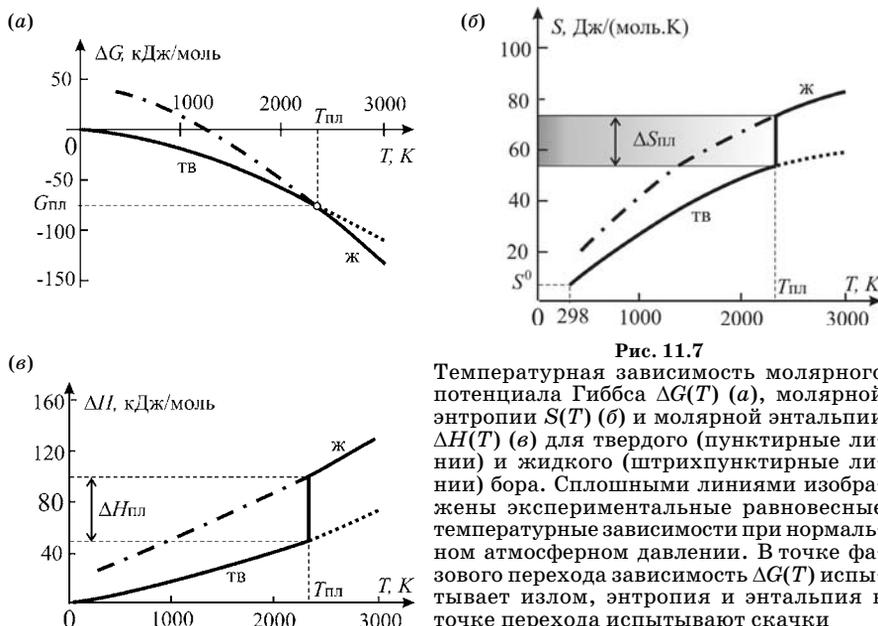


Рис. 11.7

Температурная зависимость молярного потенциала Гиббса $\Delta G(T)$ (а), молярной энтропии $S(T)$ (б) и молярной энтальпии $\Delta H(T)$ (в) для твердого (пунктирные линии) и жидкого (штрихпунктирные линии) бора. Сплошными линиями изображены экспериментальные равновесные температурные зависимости при нормальном атмосферном давлении. В точке фазового перехода зависимость $\Delta G(T)$ испытывает излом, энтропия и энтальпия в точке перехода испытывают скачки

при нормальном атмосферном давлении. Сплошными линиями изображены экспериментальные равновесные температурные зависимости. В точке фазового перехода на зависимости $\Delta G(T)$ наблюдается излом, так как $|(\partial G/\partial T)_{\text{тв}}| < |(\partial G/\partial T)_{\text{ж}}|$. Энтропия и энтальпия в точке перехода «твердое вещество — жидкость» при $T_{\text{пл}} = 2347 \text{ К}$ испытывают скачки:

$$\Delta S = -\Delta(\partial G/\partial T)_p = S_{\text{ж}} - S_{\text{тв}} \approx (73,0 - 52,6) = 20,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} > 0;$$

$$\Delta H(T_{\text{пл}}) = L_{\text{пл}} = H_{\text{ж}} - H_{\text{тв}} \approx (100,2 - 50,0) = 50,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} > 0.$$

Стандартное значение энтропии для бора: $S_{298}^{\circ} \approx 5,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

На диаграмме $S(T)$ затемненная площадь численно равна теплоте плавления:

$$T_{\text{пл}} \Delta S = L_{\text{пл}} = \Delta H(T_{\text{пл}}).$$

Значение потенциала Гиббса в точке плавления:

$$G_{\text{пл}} = H_{\text{ж}} - T_{\text{пл}} S_{\text{ж}} = H_{\text{тв}} - T_{\text{пл}} S_{\text{тв}} \approx -73,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

11.5. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА

Задача 11.4. Получите уравнение Клапейрона — Клаузиуса, используя экспериментальный факт наличия скачка энтропии (11.3) и молярного объема (11.4) при фазовом переходе.

Решение. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса является основным уравнением, описывающим фазовые переходы I рода. Оно выводится из условия равенства термодинамических потенциалов Гиббса для двух фаз, находящихся в равновесии:

$$G_1(T, p) = G_2(T, p). \quad (11.27)$$

Возьмем дифференциал от (11.27), оставаясь на кривой равновесия. Учтем, что $(\partial G/\partial T)_p = -S$, а $(dG/dp)_T = V$:

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p dp + \left(\frac{\partial G_1}{\partial p}\right)_T dT = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p dp + \left(\frac{\partial G_2}{\partial p}\right)_T dT$$

и

$$-S_1 dp + V_1 dT = -S_2 dp + V_2 dT.$$

После перестановки слагаемых получаем уравнение Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Изменение энтропии при фазовом переходе происходит при постоянном давлении и связано с энтальпией перехода: $\Delta H = T\Delta S$, равной теплоте фазового перехода $L = \Delta H$. Окончательно получаем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}.$$

Следует помнить, что при фазовом переходе знаки изменения объема и скрытой теплоты зависят от направления процесса перехода, например:

$$\Delta V_{\text{ж-п}} = -\Delta V_{\text{п-ж}}, \quad L_{\text{ж-п}} = -L_{\text{п-ж}},$$

в то время как $(dp/dT)_{\text{п-ж}} = (dp/dT)_{\text{ж-п}}$.

Задача 11.5. Определите скорость возрастания давления насыщенных паров с ростом температуры dp/dT , используя для насыщенного пара приближение идеального газа (т. е. вдали от критической температуры) и независимость потенциала Гиббса жидкости от давления.

Решение. 1-й способ. Найдем полные производные по температуре от обеих частей уравнения $G^{\text{жк}}(T_{\text{кп}}, p_{\text{нп}}) = G^{\text{г}}(T_{\text{кп}}, p_{\text{нп}})$, описывающего условие термодинамического равновесия фаз (11.24):

$$dG^{\text{жк}}/dT = dG^{\text{г}}/dT. \quad (11.28)$$

Пренебрегая изменением потенциала Гиббса жидкости при изменении давления (по условию задачи), для левой части уравнения (11.28) получаем:

$$\frac{dG^{\text{жк}}(p, T)}{dT} = \left(\frac{\partial G^{\text{жк}}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial G^{\text{жк}}}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} \approx \left(\frac{\partial G^{\text{жк}}}{\partial T}\right)_p. \quad (11.29)$$

Для правой части уравнения (11.28):

$$\frac{dG^{\text{г}}(p, T)}{dT} = \left(\frac{\partial G^{\text{г}}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial G^{\text{г}}}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (11.30)$$

Зависимость потенциала Гиббса насыщенного пара от давления (при условии применимости для насыщенных паров (нп) модели идеальных газов (8.110)):

$$G^{\text{г}}(T_{\text{нп}}, p_{\text{нп}}) = G^{\circ}(T_{\text{нп}}) + RT_{\text{нп}} \ln p_{\text{нп}}. \quad (11.31)$$

Из (11.31) имеем:

$$\left(\frac{\partial G^{\text{г}}}{\partial p}\right)_T = \frac{RT_{\text{нп}}}{p_{\text{нп}}}. \quad (11.32)$$

Учтем, что $(\partial G(p, T)/\partial T)_p = -S$, т. е.

$$\left(\frac{\partial G^{\text{жк}}(p, T)}{\partial T}\right)_p = -S^{\text{жк}}, \quad \left(\frac{\partial G^{\text{г}}(p, T)}{\partial T}\right)_p = -S^{\text{г}}. \quad (11.33)$$

Тогда для (11.30) и (11.29) имеем соответственно:

$$\frac{dG^{\text{г}}(p, T)}{dT} = -S^{\text{г}} + \frac{RT_{\text{кп}}}{p_{\text{нп}}} \frac{dp}{dT} = -S^{\text{г}} + RT_{\text{кп}} \frac{d \ln p}{dT} \quad (11.34)$$

и

$$\frac{dG^{\text{жк}}(p, T)}{dT} \approx -S^{\text{жк}}. \quad (11.35)$$

Поскольку

$$S^{\text{г}} - S^{\text{жк}} = \frac{\Delta H_{\text{г-ж}}}{T_{\text{кп}}}, \quad (11.36)$$

где $\Delta H_{\Gamma-ж}$ — молярная теплота парообразования, подставляя (11.34)–(11.36) в уравнение (11.28), получаем:

$$\frac{d \ln p_{\text{нп}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\Gamma-ж}}{RT_{\text{кп}}^2}. \quad (11.37)$$

Уравнение (11.37) является следствием уравнения Клапейрона — Клаузиуса при указанных в условии задачи приближениях.

Записывая (11.37) в виде

$$\frac{1}{p_{\text{нп}}} \frac{dp_{\text{нп}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\Gamma-ж}}{RT_{\text{кп}}^2} \quad (11.38)$$

и используя для насыщенных паров уравнение состояния идеального газа $p_{\text{нп}} V_{\text{нп}} = RT_{\text{нп}}$, где $V_{\text{нп}}$ — молярный объем насыщенных паров, получаем:

$$\frac{dp_{\text{нп}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\Gamma-ж}}{T_{\text{нп}} V_{\text{нп}}}. \quad (11.39)$$

2-й способ. В уравнении Клапейрона — Клаузиуса пренебрежем молярным объемом жидкого состояния по сравнению с газообразным $V_{m,\Gamma} - V_{m,ж} \approx V_{m,\Gamma}$, что практически всегда можно сделать, и будем считать газ идеальным, т. е. $V_{m,\Gamma} \approx RT/p$. Кроме того, в узком интервале температур можно считать $L = \Delta H = \text{const}$. В этих приближениях уравнение (11.13) принимает вид (11.37):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pL}{RT^2}.$$

Примечание. Разделяя в (11.37) переменные $\frac{dp}{p} = \frac{L}{RT^2} dT$ и интегрируя, находим, что $\ln p = -L/(RT) + \text{const}$ и

$$p = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{L}{RT}\right). \quad (11.40)$$

По форме полученное соотношение аналогично распределению Больцмана для частиц в двухуровневой системе (задача 4.4, (4.32)), когда разность энергий уровней равна L . Действительно, переход молекул из жидкого состояния в газообразное связан с преодолением энергетического барьера, величина которого равна скрытой теплоте парообразования.

Ответ: $\frac{dp_{\text{нп}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\Gamma-ж}}{T_{\text{нп}} V_{\text{нп}}} = \frac{p \cdot \Delta H_{\Gamma-ж}}{RT^2}$.

Задача 11.6. При атмосферном давлении происходит кипение воды. Какая часть скрытой теплоты парообразования (кипения) $L_{\text{кип}} = 539$ кал/г идет на преодоление сил сцепления и выход молекул жидкости в газовую фазу, а какая на расширение? Плотности воды и пара при 100°C: $\rho_{ж} = 0,958$ г/см³, $\rho_{г} = 0,598$ г/см³.

Решение. С учетом того, что процесс парообразования происходит при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, для скрытой теплоты имеем:

$$L = \Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + p\Delta V.$$

Внутренняя энергия также изменяется при фазовых переходах I рода:

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

Скачкообразное изменение внутренней энергии при переходе можно записать в виде

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

Поэтому

$$L \approx \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V + p\Delta V = L_U + L_{\Delta V},$$

где первое слагаемое:

$$L_U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V \quad (11.41)$$

— часть теплоты, затрачиваемая на изменение внутренней энергии, преодоление сил сцепления молекул в жидком состоянии;

второе слагаемое:

$$L_{\Delta V} = p\Delta V$$

— работа, затрачиваемая на расширение.

Так как $\Delta V = V_{\text{г}} - V_{\text{ж}} = M(1/\rho_{\text{г}} - 1/\rho_{\text{ж}}) \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ и $L_{\text{кип}} = 539 \text{ ккал/г} \approx 40,7 \text{ кДж/моль}$, для воды: $L_{\Delta V} = 1,1 \text{ Дж/моль}$, а $L_U = L_{\text{кип}} - L_{\Delta V} = (40,7 \cdot 10^3 - 1,1) \approx 40,7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} \gg L_{\Delta V}$.

Ответ: $L = L_U + L_{\Delta V}$, $L_{\Delta V} = 1,1 \text{ Дж/моль}$, $L_U = 40,7 \text{ кДж/моль}$.

Задача 11.7. При температурах $T_1 = 100^\circ\text{C}$ и $T_2 = 101^\circ\text{C}$ давление насыщенных паров воды равно $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $p_2 = 1,050 \cdot 10^5 \text{ Па}$ соответственно. Полагая, что в интервале температур $\Delta T = T_2 - T_1$ теплота парообразования неизменна $\Delta H_{\text{г-ж}} \approx \text{const}$, определить $\Delta H_{\text{г-ж}}$.

Решение. Проинтегрируем выражение (11.37):

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{г-ж}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (11.42)$$

Используя соотношение (11.42), по измеренным давлениям p_1 и p_2 насыщенных паров при температурах T_1 и T_2 можно вычислить теплоту парообразования $\Delta H_{\text{г-ж}}$:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{г-ж}} &= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} = \\ &= 8,31 \cdot 373,15 \cdot 374,15 \cdot \ln \frac{1,05}{1,013} \approx 41,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \approx 2,3 \frac{\text{МДж}}{\text{кг}}. \end{aligned}$$

Экспериментальное значение:

$$\Delta H_{\text{г-ж}} = 40,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 2,25 \frac{\text{МДж}}{\text{кг}}.$$

$$\text{Ответ: } \Delta H_{\text{г-ж}} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} = 41,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 2,3 \frac{\text{МДж}}{\text{кг}}.$$

Теплота испарения воды для ряда температур

Т°С	0	20	50	100	200	300	350	370	374
L, кал/г	594,7	584,1	567,9	539,1	463,4	335,1	213,0	107,0	35,3

Замечание. По полученным экспериментально значениям давления насыщенных паров воды в зависимости от температуры можно по формуле (11.37) вычислить температурную зависимость $\Delta H_{г-ж}(T)$. Теплота испарения существенно изменяется при приближении температуры к критическому значению, где теплота обращается в нуль. Например, для воды в табл. 11.1 представлены значения теплоты испарения для ряда температур.

Вопросы для самопроверки.

1. В сосуде, находящемся в термостате при температуре T_0 , под поршнем находится жидкость под давлением, соответствующим давлению насыщенных паров p_0 при температуре T_0 . Поршень поднимают, между поршнем и жидкостью образуется пар. В чем термодинамическая причина образования пара?

Ответ: пар возникает из-за тенденции совокупной изолированной системы («жидкость — термостат») к достижению максимальной энтропии. В результате испарения Δm жидкости образуется пар — более разупорядоченная, чем жидкость, система, и $\Delta S > 0$. Для испарения Δm жидкости термостат (окружающая среда) передает жидкости теплоту $\Delta H_{исп}$. Это означает, что энтропия окружающей среды уменьшается на $\Delta S_{ext} = -\Delta H_{исп}/T < 0$. Поскольку согласно II закону термодинамики $\Delta S + \Delta S_{ext} > 0$, $-T\Delta S - T\Delta S_{ext} < 0$ или $\Delta H_{исп} - T\Delta S = \Delta G < 0$, т. е. процесс испарения сопровождается уменьшением потенциала Гиббса системы «жидкость — пар».

2. В замкнутом объеме находится вода в равновесии со своим паром. Можно ли изменить давление насыщенного пара при постоянной температуре?

Ответ: можно, если в воде растворить, например, глюкозу. Чем больше будет концентрация глюкозы, тем меньше давление паров воды.

11.6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВДОЛЬ КРИВЫХ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Задача 11.8. Определить удельную теплоемкость водяного пара в процессе его нагревания, если пар все время находится в термодинамическом равновесии с водой в жидком состоянии. Считать известными удельную теплоемкость пара \bar{C}_p и удельную теплоту парообразования $\bar{L}_{ж-п}$.

Решение. Для решения задачи примем очевидное при заданных условиях допущение для удельных объемов пара и жидкости: $\bar{V}_п \gg \bar{V}_ж$ и

$$\Delta \bar{V} \approx \bar{V}_п = \frac{RT}{Mp},$$

где $M = 18$ г/моль — молярная масса воды.

Записывая изменение энтропии в параметрах p и T (6.41), согласно определению молярной теплоемкости получаем:

$$C = \frac{TdS}{dT} = T \frac{C_p d \ln T - R d \ln p}{dT} = C_p - \frac{RT}{p} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ж-п}},$$

где $(dp/dT)_{\text{ж-п}}$ берется вдоль кривой равновесия, т. е. определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса: $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ж-п}} = \frac{L_{\text{ж-п}}}{T \Delta V}$.

Окончательно для молярной теплоемкости вдоль кривой фазового равновесия «вода — пар» имеем:

$$C = C_p - \frac{RT}{p} \frac{L_{\text{ж-п}}}{TV_{\text{п}}} = C_p - \frac{L_{\text{ж-п}}}{T}, \quad (11.43)$$

а для удельной теплоемкости:

$$\bar{C} = \bar{C}_p - \frac{\bar{L}_{\text{ж-п}}}{T}. \quad (11.44)$$

Ответ: $\bar{C} = \bar{C}_p - \bar{L}_{\text{ж-п}}/T$.

Задача 11.9. Определите зависимость скорости изменения молярного объема насыщенного пара с ростом температуры $(dV/dT)_{\text{ж-п}}$ как функцию температуры и объема. Изменение температуры происходит вдали от критической точки, и пар все время остается насыщенным. Скрытая теплота моля вещества $L_{\text{п-ж}} \approx \text{const}$.

Решение. Запишем дифференциал объема как функцию температуры и давления:

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

Так как пар остается все время насыщенным, на p - V -диаграмме процесс идет вдоль линии равновесия фаз жидкости и пара. Поэтому

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{ж-п}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ж-п}}.$$

Учитывая, что рассматриваются состояния на кривой равновесия вдали от критической точки, можно положить $\Delta V = V_{\text{п}} - V_{\text{ж}} \approx V_{\text{п}} \equiv V$ и $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ж-п}} = \frac{L_{\text{ж-п}}}{TV}$, где $L_{\text{ж-п}}$ — молярная теплота испарения, V — молярный объем пара. Считая пар идеальным газом, для которого $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T}$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V^2}{RT}$, окончательно получаем:

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{ж-п}} = \frac{V}{T} \left[1 - \frac{L_{\text{ж-п}}}{RT} \right].$$

Ответ: $\left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{ж-п}} = \frac{V}{T} \left[1 - \frac{L_{\text{ж-п}}}{RT} \right]$.

Задача 11.10. Для некоторого вещества известны изменение молярной теплоемкости ΔC_p , молярного объема ΔV и $(\partial \Delta V / \partial T)_p$ при фазовом переходе I рода. Определите зависимости dL/dT и dL/dp для молярной теплоты L фазового перехода вдоль кривой фазового равновесия.

Решение. Поскольку теплота фазового перехода L связана со скачком энтальпии в точке перехода $L = \Delta H$, дифференциал dL вдоль кривой фазового равновесия можно записать в виде $dL = d(\Delta H) = \Delta(dH)$. Запишем дифференциал энтальпии в естественных переменных:

$$dH = Vdp + TdS,$$

и учтем, что объем и энтропия испытывают скачкообразное изменение в точке фазового перехода:

$$dL = \Delta(dH) = \Delta Vdp + Td(\Delta S). \quad (11.45)$$

Аналогично запишем дифференциал скачка энтропии вдоль кривой фазового равновесия:

$$\begin{aligned} d\Delta S &= \Delta(dS) = \Delta \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \right] + \Delta \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] = \\ &= \frac{1}{T} \Delta C_p dT - \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = \frac{1}{T} \Delta C_p dT - \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p dp. \end{aligned} \quad (11.46)$$

При вычислении (11.46) было учтено, что $(\partial S / \partial T)_p = C_p / T$ и $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$ (8.43).

Из (11.46) находим производные, взятые вдоль кривой фазового равновесия:

$$\left. \frac{d\Delta S}{dp} \right|_{\text{фр}} = \frac{1}{T} \Delta C_p \left. \frac{dT}{dp} \right|_{\text{фр}} - \Delta \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \frac{\Delta V}{L} - \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p; \quad (11.47)$$

$$\left. \frac{d\Delta S}{dT} \right|_{\text{фр}} = \frac{1}{T} \Delta C_p - \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{фр}} = \frac{1}{T} \Delta C_p - \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p \frac{L}{T \Delta V}. \quad (11.48)$$

Из (11.45), учитывая (11.47), получаем:

$$\left. \frac{dL}{dp} \right|_{\text{фр}} = \Delta V + T \left. \frac{d(\Delta S)}{dp} \right|_{\text{фр}} = \Delta V + \Delta C_p \frac{T \Delta V}{L} - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p.$$

Из (11.45), учитывая (11.48) и используя уравнение Клапейрона — Клаузиуса, находим:

$$\left. \frac{dL}{dT} \right|_{\text{фр}} = \Delta V \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{фр}} + T \left. \frac{d\Delta S}{dT} \right|_{\text{фр}} = \frac{L}{T} + \Delta C_p - \frac{L}{\Delta V} \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p.$$

Можно убедиться, что полученные зависимости удовлетворяют равенству:

$$\left. \frac{dL}{dT} \right|_{\text{фр}} = \left. \frac{dL}{dp} \right|_{\text{фр}} \cdot \left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{фр}} = \left. \frac{dL}{dp} \right|_{\text{фр}} \frac{L}{T \Delta V}.$$

Ответ: $\left. \frac{dL}{dp} \right|_{\text{фр}} = \Delta V + \Delta C_p \frac{T \Delta V}{L} - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p, \quad \left. \frac{dL}{dT} \right|_{\text{фр}} = \frac{L}{T} + \Delta C_p - \frac{L}{\Delta V} \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p.$

Вопросы для самопроверки.

1. В каком случае внутренняя энергия одного и того же количества вещества больше: когда вещество находится в состоянии пара или жидкости?

Ответ: в состоянии пара, согласно (11.41).

2. Для проведения экспериментов при температурах ниже температуры жидкого гелия 4,2 К (при атмосферном давлении) производят откачку паров гелия. При этом температура понижается. Почему?

Ответ: при понижении давления насыщенных паров температура пара и жидкости понижается, см. рис. 11.8б.

3. Температура огурца на 1–2°C ниже температуры окружающего воздуха. Почему?

Ответ: огурец на 98% состоит из воды, испарение которой приводит к его охлаждению за счет теплоты парообразования. Этот же принцип охлаждения использует собака: когда ей жарко, она открывает рот и высовывает язык, испарение слюны понижает температуру тела.

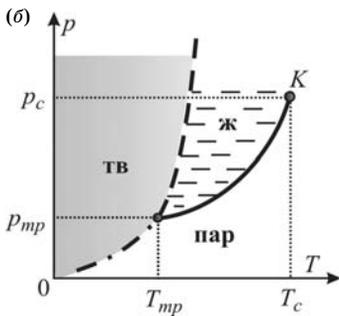
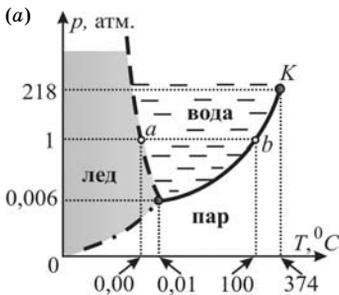


Рис. 11.8

Фазовая диаграмма для аномального вещества — воды (а) и нормальных веществ (б) (масштаб не соблюден)

Задача 11.11. Характеристики перехода в точке перехода. Вычислить $(dT/dp)_{т-ж}$ в процессе плавления льда при нормальных условиях, используя следующие данные:

$$\begin{aligned} L_{т-ж} &= 336 \text{ Дж/г}, \\ V_{т} &= 1,091 \text{ см}^3/\text{г}, \\ V_{ж} &= 1,000 \text{ см}^3/\text{г}. \end{aligned}$$

Решение. На рис. 11.8 качественно (без соблюдения масштаба) изображена p – T -диаграмма агрегатных состояний для воды (а) и (для сравнения) для обычных веществ (б). Вода относится к аномальным веществам (как, например, и висмут), для нее кривая равновесия состояний «твердое — жидкое» имеет отрицательный наклон: $(dp/dT)_{т-ж} < 0$.

Производная $(dT/dp)_{т-ж}$ находится подстановкой условий перехода в уравнение Клапейрона — Клаузиуса (11.13). Нормальным условиям соответствуют 0°C и 1 атм. Поэтому получаем:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{т-ж} = \frac{T\Delta V_{т-ж}}{L_{т-ж}} = 7,45 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па},$$

т. е. кривая, описывающая зависимость $p(T)$, имеет большой угол наклона к оси абсцисс: при понижении температуры на $\sim 7^\circ\text{C}$ давление повышается на ~ 1000 атм.

Ответ: $(dT/dp)_{т-ж} = T\Delta V_{т-ж}/L_{т-ж} = 7,45 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}$.

Задача 11.12. Параметры перехода в области, близкой к точке перехода. Уксусная кислота при атмосферном давлении плавится при $T = +16,6^\circ\text{C}$. Разность удельных объемов жидкой и твердой фаз уксусной кислоты равна $\Delta\bar{V} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$. Точка плавления уксусной кислоты смещается на один градус при изменении давления на $\Delta p = 4,1 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Оценить

величину скрытой удельной теплоты плавления \bar{L} вблизи данной точки плавления.

Решение. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса $dp/dT = \bar{L}/(T\Delta\bar{V})$ определяет наклон кривой равновесия фаз на p - T -диаграмме и имеет *дифференциальный* характер, т. е. точно выполняется в данной точке кривой фазового равновесия, соответствующей значению T . Однако для некоторой *малой* области значений p и T можно допустить постоянство скрытой теплоты перехода и разности объемов фаз, т. е. *предположить линейность кривых фазового равновесия*. В этом случае уравнение Клапейрона — Клаузиуса легко интегрируется:

$$\boxed{\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\bar{L}}{T\Delta\bar{V}}}. \quad (11.49)$$

Очевидно, такая «линеаризация» уравнения Клапейрона — Клаузиуса в некоторой области значений p и T должна быть согласована с экспериментальными данными. При малых ΔT и Δp ошибка в результате «линеаризации» невелика.

В этих предположениях для скрытой теплоты плавления уксусной кислоты имеем:

$$\bar{L} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} T\Delta\bar{V} \approx 1,9 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \approx 4,5 \cdot 10^4 \frac{\text{кал}}{\text{кг}}.$$

Ответ: $\bar{L} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} T\Delta\bar{V} \approx 1,9 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}.$

Задача 11.13. Кусочек льда имеет температуру $T_A = -2^\circ\text{C}$ и находится при атмосферном давлении. Для плавления льда используют независимо два процесса.

1. Лед сжимают изотермически. Найти давление, при котором лед начинает таять.

2. Лед содержится в сосуде с постоянным объемом, а температура постепенно повышается. Найти температуру, при которой лед начинает таять.

Один килограмм воды в жидком состоянии занимает объем 1000 см^3 , а в состоянии льда — 1090 см^3 . Для льда при атмосферном давлении:

- теплота плавления — $L_{\text{пл}} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$;
- коэффициент объемного расширения — $\alpha_p = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$;
- коэффициент изотермической сжимаемости — $\chi = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$;
- теплоемкость — $C_V = 2100 \text{ Дж/кг}$.

Решение.

1. Процесс изотермического сжатия схематически показан на рис. 11.9а в виде отрезка AD . Диаграмма состояний приведена без соблюдения масштаба. Параметры тройной точки и плавления льда при атмосферном давлении даны на рис. 11.8а.

Используя приближение (11.49) при $\Delta T = T_A - T_C = 2 \text{ К}$, находим изменение давления:

$$(\Delta p)_T = -\frac{L_{\text{пл}}\Delta T}{T\Delta\bar{V}} = -\frac{3,3 \cdot 10^5 \cdot 2}{273 \cdot (1000 - 1090) \cdot 10^{-6}} \approx 2,7 \cdot 10^7 \text{ Па} \approx 270 \text{ атм}.$$

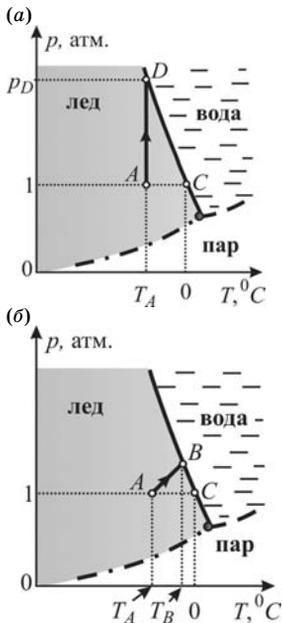


Рис. 11.9
Таяние льда вблизи тройной точки при различных процессах (к задаче 11.13)

Таким образом, лед начнет таять при давлении $p_D \approx 270$ атм.

2. Нагревание при постоянном объеме должно сопровождаться увеличением давления. Если $V = \text{const}$, то

$$dV = (\partial V/\partial p)_T dp + (\partial V/\partial T)_p dT = 0. \quad (11.50)$$

С учетом формул для коэффициентов: $\alpha_p = (\partial V/\partial T)_p/V$ и $\chi_T = -(\partial V/\partial p)_T/V$, выражение (11.50) принимает вид:

$$dp = \frac{\alpha_p}{\chi_T} dT. \quad (11.51)$$

Считая коэффициенты объемного расширения α_p и сжимаемости χ_T льда постоянными, для процесса нагревания получаем линейное уравнение (рис. 11.96):

$$p = p_A + \frac{\alpha_p}{\chi_T} (T - T_A). \quad (11.52)$$

Таким образом, задача сводится к нахождению температуры точки взаимного пересечения линии AB процесса нагревания льда

$$p_B - p_A = \frac{\alpha_p}{\chi_T} (T_B - T_A)$$

и линии CB равновесия фаз

$$p_B - p_C = -\frac{L_{пл}}{T\Delta V} (T_B - T_C).$$

Решаем полученную систему двух уравнений относительно p_B и T_B , учитывая, что $T_C - T_A = \Delta T = 2$ К, $p_C = p_A$:

$$\begin{aligned} T_B - T_A &= \frac{\Delta T}{1 + (\alpha_p T \Delta V)/(\chi_T L)} = \\ &= \frac{2}{1 + (1,6 \cdot 10^{-4} \cdot 273 \cdot 9 \cdot 10^{-5})/(1,2 \cdot 10^{-10} \cdot 3,3 \cdot 10^5)} \approx 1,82 \text{ К}. \end{aligned}$$

Температура плавления при изохорическом нагревании льда $T_B = (-2 + 1,82)^\circ\text{C} = -0,18^\circ\text{C}$.

Ответ: $p_D = p_A + \frac{L_{пл} \Delta T}{T \Delta V} \approx 270$ атм;

$$T_B = T_A + \frac{\Delta T}{1 + (\alpha_p T \Delta V)/(\chi_T L)} \approx -0,18^\circ\text{C}.$$

11.7. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ И МОЛЯРНОГО ОБЪЕМА ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ I РОДА

Пусть две фазы одного и того же вещества находятся в термодинамическом равновесии, например ν_1 молей льда и ν_2 молей жидкой воды. При любом изменении равновесия

$$\nu_1 + \nu_2 = \text{const}.$$

Пусть при постоянном давлении система получает количество теплоты δQ , состояние равновесия нарушается, и для его восстановления dv_1 молей льда переходят в жидкую фазу $\text{H}_2\text{O}_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$:

$$dv_2 = -dv_1 = d\xi > 0.$$

Величина $d\xi$ имеет смысл изменения *химической переменной* (15.4). При этом все *экстенсивные* параметры и свойства системы, например полный объем и полная энтропия, претерпевают изменения:

$$dV = V_{m,\text{ТВ}} dv_1 + V_{m,\text{Ж}} dv_2 \quad \text{или} \quad dV = (V_{m,\text{Ж}} - V_{m,\text{ТВ}}) d\xi; \quad (11.53)$$

$$dS = S_{m,\text{ТВ}} dv_1 + S_{m,\text{Ж}} dv_2 \quad \text{или} \quad dS = (S_{m,\text{Ж}} - S_{m,\text{ТВ}}) d\xi \quad (11.54)$$

и в общем виде для изменения экстенсивного свойства $d\Phi_{\text{ЭКСТ}}$ имеем:

$$\boxed{d\Phi_{\text{ЭКСТ}} = (\Phi_{m,\text{Ж}} - \Phi_{m,\text{ТВ}}) d\xi = \Delta\Phi_{m,\text{ЭКСТ}} d\xi}, \quad (11.55)$$

где $V_{m,\text{ТВ}}$, $V_{m,\text{Ж}}$, $S_{m,\text{ТВ}}$, $S_{m,\text{Ж}}$ — молярные объемы и энтропии соответствующих фаз вещества; $d\Phi_{\text{ЭКСТ}}$ — бесконечно малое изменение экстенсивного свойства термодинамической системы; $\Delta\Phi_{m,\text{ЭКСТ}}$ — разность молярного свойства для двух фаз в данной точке перехода.

Так как процесс происходит при постоянном давлении, полученная системой «лед — вода» теплота $\delta Q = TdS$ равна изменению энтальпии dH системы. Поскольку энтальпия является экстенсивной функцией, на основании (11.55) получаем:

$$TdS = dH = \Delta H_{m,\text{пл}} d\xi = L_{m,\text{пл}} d\xi, \quad (11.56)$$

где $\Delta H_{m,\text{пл}}$ — молярная энтальпия плавления, равная молярной теплоте плавления $L_{m,\text{пл}}$.

Из (11.56) с учетом (11.54) для изменения энтропии системы при плавлении $d\xi$ молей имеем:

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{\Delta H_{m,\text{пл}} d\xi}{T} = \frac{L_{m,\text{пл}} d\xi}{T} = (S_{m,\text{Ж}} - S_{m,\text{ТВ}}) d\xi. \quad (11.57)$$

Если весь лед расплавится, то

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{\Delta H_{m,\text{пл}} v_1}{T} = \frac{L_{m,\text{пл}} v_1}{T} = (S_{m,\text{Ж}} - S_{m,\text{ТВ}}) v_1. \quad (11.58)$$

Если после плавления вода нагревается при том же постоянном давлении, то энтропия увеличивается еще на величину (при условии $C_{p\text{Ж}} = \text{const}$)

$$\Delta S' = \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{C_{p\text{Ж}} dT}{T} = C_{p\text{Ж}} \ln \frac{T}{T_{\text{пл}}}. \quad (11.59)$$

Таким образом, калориметрические измерения энтальпии фазовых переходов ΔH (табл. 11.2, 11.3) и температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ позволяют по формулам (11.58) и (11.59) вычислять значения энтропии веществ. Энтропии некоторых веществ при стандартных условиях представлены в табл. 11.4.

Изменение энтропии и энтальпии при испарении

Вещество	Температура кипения, К	Энтальпия испарения, кДж/моль	Изменение энтропии, Дж/(моль·К)
He	4,21	0,09	19,7
H ₂	20,38	0,90	44,4
N ₂	77,32	5,70	73,16
O ₂	90,18	6,82	75,6
H ₂ O	373,15	40,7	109,0
CH ₄ (метан)	111,45	9,27	83,1
C ₆ H ₆ (бензол)	353,25	30,8	87,1
H ₂ S	212,8	18,8	87,8

Таблица 11.3

Изменение энтропии и энтальпии при плавлении

Вещество	Температура плавления, К	Энтальпия плавления, кДж/моль	Изменение энтропии, Дж/(моль·К)
He	—	0,021	6,3
H ₂	13,95	0,117	8,4
N ₂	63,15	0,719	11,4
O ₂	54,39	0,444	8,16
Cl ₂	172,15	6,406	37,22
H ₂ O	273,15	6,009	22,0
NH ₃ (аммиак)	195,39	5,653	28,9
C ₆ H ₆ (бензол)	278,68	10,59	35,3
H ₂ S	187,61	2,377	12,7

Таблица 11.4

Абсолютная энтропия при 25°C, S_m^o [Дж/(моль·К)]

Твердые вещества		Жидкости		Газы	
Ag	42,68	H ₂ O	70,00	H ₂	130,6
C (графит)	5,77	HNO ₃	155,6	N ₂	192,1
C (алмаз)	2,44	C ₆ H ₆	49,03	O ₂	205,1
Cu	33,4	C ₆ H ₁₂	298,2	Cl ₂	223,0
Zn	41,6	CH ₃ OH	126,7	CO ₂	213,7
I ₂	116,2	CH ₃ COOH	159,8	HCl	186,8
AgCl	96,2	C ₂ H ₅ OH	161,0	NH ₃	192,5
CuSO ₄ ·5H ₂ O	305,4			CH ₄	186,1
Сахароза	360,2			C ₂ H ₆	229,4

Задача 11.14. При температуре выше $T_0 = 13^\circ\text{C}$ устойчивой является структура пластичного белого олова ($\beta\text{-Sn}$). При температуре $T < T_0$ устойчивой является структура серого олова ($\alpha\text{-Sn}$), а белое олово находится в метастабильном состоянии. Структурный переход белое олово \rightarrow серое олово ($\beta \rightarrow \alpha$) может инициироваться при появлении на белом олове зародышей (пылинок) серого олова, получивших название «оловянной чумы». Переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается резким уменьшением плотности на 25%, в результате чего белый блестящий металл ($\beta\text{-Sn}$) рассыпается в серый порошок ($\alpha\text{-Sn}$).

Калориметрические измерения при атмосферном давлении позволили получить температурные зависимости теплоемкости для серого $C_\alpha(T)$ и белого $C_\beta(T)$ олова в интервале от низких температур до T_0 . В результате численного интегрирования (см., например, задачу 6.7) вычислены $S_\alpha = \int_0^{T_0} \frac{C_\alpha}{T} dT = 44,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ и $S_\beta = \int_0^{T_0} \frac{C_\beta}{T} dT = 51,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Оцените по этим данным теплоту структурного перехода $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$.

Решение. На основании III начала термодинамики данные численного интегрирования можно считать значениями энтропии серого S_α и белого S_β олова при температуре перехода T_0 . Таким образом, при охлаждении, когда белое олово превращается в серое, выделяется теплота:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} &= T_0 \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} = T_0 (S_\alpha - S_\beta) = \\ &= (273 + 13) \cdot (44,1 - 51,5) = -2116 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Полученная оценка вполне согласуется с прямыми измерениями теплоты перехода $|\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}| = 2242 \text{ Дж/моль}$.

Ответ: $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} = T_0 (S_\alpha - S_\beta) = -2116 \text{ Дж/моль}$.

Задача 11.15. Химический потенциал μ для всех фаз вещества с ростом температуры уменьшается и растет при повышении давления (см., например, задачу 11.3). Определить скачок скорости изменения молярного химического потенциала с температурой $\Delta(\partial\mu/\partial T)_p$ и скачок скорости изменения молярного химического потенциала с давлением $\Delta(\partial\mu/\partial p)_T$ для воды при фазовом переходе «лед — жидкая вода» при температуре $T = 0^\circ\text{C}$ и при переходе «жидкая вода — пар» при температуре $T = 100^\circ\text{C}$. Давление атмосферное. Энтальпия плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 6,01 \text{ кДж/моль}$, испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 40,66 \text{ кДж/моль}$, плотность льда $\rho_{\text{л},0^\circ\text{C}} = 0,917 \text{ г/см}^3$, воды $\rho_{\text{ж},0^\circ\text{C}} = 1,000 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{ж},100^\circ\text{C}} = 0,958 \text{ г/см}^3$ и пара $\rho_{\text{пар},100^\circ\text{C}} = 0,598 \text{ г/см}^3$.

Решение. Так как $(\partial\mu/\partial T)_p = -S$ ((8.32) и табл. 8.1), скачок скорости изменения молярного химического потенциала с температурой равен скачку энтропии:

$$\begin{aligned} \Delta(\partial\mu/\partial T)_{p,0^\circ\text{C}} &= -S_{\text{тв}} - (-S_{\text{ж}}) = -\Delta S_{\text{пл}} = \\ &= -\Delta H_{\text{пл}}/T = -6,01/273 = -22,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \\ \Delta(\partial\mu/\partial T)_{p,100^\circ\text{C}} &= -S_{\text{ж}} - (-S_{\text{г}}) = -\Delta S_{\text{исп}} = \\ &= -\Delta H_{\text{исп}}/T = -40,66/373 = -109,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Так как $(\partial\mu/\partial p)_T = V = M/\rho$ ((8.32) и табл. 8.1), скачок скорости изменения молярного химического потенциала с давлением равен скачку молярного объема:

$$\begin{aligned}\Delta\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{T,0^\circ\text{C}} &= V_{\text{ТВ}} - V_{\text{Ж}} = M\left(\frac{1}{\rho_{\text{ТВ}}} - \frac{1}{\rho_{\text{Ж}}}\right) = 18 \cdot 10^{-3} \left(\frac{10^{-3}}{0,917} - \frac{10^{-3}}{1}\right) = \\ &= 1,629 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж}}{\text{Па} \cdot \text{моль}} \approx 0,16 \frac{\text{Дж}}{\text{атм} \cdot \text{моль}}; \\ \Delta\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{T,100^\circ\text{C}} &= V_{\text{Ж}} - V_{\text{Г}} = M\left(\frac{1}{\rho_{\text{Ж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{Г}}}\right) = 18 \cdot 10^{-3} \left(\frac{10^{-3}}{0,958} - \frac{10^{-3}}{0,598}\right) = \\ &= -30,08 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж}}{\text{Па} \cdot \text{моль}} \approx -3,0 \frac{\text{Дж}}{\text{атм} \cdot \text{моль}}.\end{aligned}$$

Таким образом, скачок скорости изменения химического потенциала с температурой $\Delta(\partial\mu/\partial T)_p$ (скачок энтропии ΔS) при переходе «жидкая вода — пар» (при температуре $T = 100^\circ\text{C}$) больше, чем при переходе «лед — жидкая вода» (при температуре $T = 0^\circ\text{C}$), приблизительно в пять раз:

$$\frac{\Delta(\partial\mu/\partial T)_{p,100^\circ\text{C}}}{\Delta(\partial\mu/\partial T)_{p,0^\circ\text{C}}} = \frac{109,0}{22,0} \approx 5 \text{ раз.}$$

А скачок скорости изменения химического потенциала с давлением $\Delta(\partial\mu/\partial p)_T$ (скачок молярного объема ΔV) по модулю при фазовом переходе «жидкая вода — пар» больше, чем при переходе «лед — жидкая вода», приблизительно в двадцать раз:

$$\frac{\Delta(\partial\mu/\partial p)_{T,100^\circ\text{C}}}{\Delta(\partial\mu/\partial p)_{T,0^\circ\text{C}}} = \frac{3,0}{0,16} \approx 20 \text{ раз.}$$

Ответ: $\Delta(\partial\mu/\partial T)_{p,0^\circ\text{C}} = -\Delta H_{\text{пл}}/T = -22,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$

$\Delta(\partial\mu/\partial T)_{p,100^\circ\text{C}} = -\Delta H_{\text{исп}}/T = -109,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$

$\Delta(\partial\mu/\partial p)_{T,0^\circ\text{C}} = M(1/\rho_{\text{ТВ}} - 1/\rho_{\text{Ж}}) \approx 0,16 \text{ Дж}/(\text{атм} \cdot \text{моль});$

$\Delta(\partial\mu/\partial p)_{T,100^\circ\text{C}} = M(1/\rho_{\text{Ж}} - 1/\rho_{\text{Г}}) \approx -3,0 \text{ Дж}/(\text{атм} \cdot \text{моль}).$

Задача 11.16. Определите, насколько отличаются химические потенциалы льда и переохлажденной воды при атмосферном давлении и температуре, отличающейся от 0°C на $\Delta T = -5^\circ\text{C}$. Энтальпия плавления льда $\Delta H_{\text{пл}} = 6,02 \text{ кДж}/\text{моль}$ при температуре $T_0 = 0^\circ\text{C}$.

Решение. При атмосферном давлении и температуре 0°C химические потенциалы твердой и жидкой воды, находящихся в термодинамическом равновесии, одинаковы и равны μ_0 . Учитывая, что изменение температуры $\Delta T = -5^\circ\text{C}$ относительно мало, можно использовать приближенное равенство для определения химических потенциалов обеих фаз при заданной температуре:

$$\Delta\mu_{\text{Ж}} = \mu_{-5^\circ\text{C},\text{Ж}} - \mu_0 \approx (\partial\mu/\partial T)_{p,\text{Ж}} \Delta T = -S_{\text{Ж}} \Delta T;$$

$$\Delta\mu_{\text{ТВ}} = \mu_{-5^\circ\text{C},\text{ТВ}} - \mu_0 \approx (\partial\mu/\partial T)_{p,\text{ТВ}} \Delta T = -S_{\text{ТВ}} \Delta T.$$

Таким образом, получаем, что из-за разности энтропий ($S_{\text{тв}} - S_{\text{ж}}$) химический потенциал при температуре -5°C у переохлажденной воды больше, чем у льда:

$$\mu_{-5^\circ\text{C,ж}} - \mu_{-5^\circ\text{C,тв}} = (S_{\text{тв}} - S_{\text{ж}})\Delta T = \frac{-\Delta H_{\text{пл}}}{T_0}\Delta T = \frac{-6,02 \cdot 10^3}{273} \cdot (-5) \approx 110 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Полученный результат означает, что переохлажденная вода представляет собой метастабильное состояние, а лед — стабильное.

Ответ: $\mu_{-5^\circ\text{C,ж}} - \mu_{-5^\circ\text{C,тв}} = -\Delta H_{\text{пл}}\Delta T/T_0 \approx 110 \text{ Дж/моль}.$

Задача 11.17. Один моль жидкой воды, находящейся в переохлажденном состоянии при температуре $T = -5^\circ\text{C}$, превращается в лед. Определите молярную теплоту затвердевания $L_{\text{зтв},T}$ воды при -5°C и изменение энтропии ΔS в этом процессе. Теплота затвердевания при $T_0 = 0^\circ\text{C}$ равна $L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}} = -6020 \text{ Дж/моль}$, изобарическая молярная теплоемкость воды в жидком состоянии $C_{p,\text{ж}} = 75,4 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ и в твердом состоянии льда $C_{p,\text{тв}} = 37,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$. Давление атмосферное.

Решение. Поскольку теплота затвердевания равна изменению энтальпии, а энтальпия и энтропия являются функциями состояния, изменение которых не зависит от формы процесса, рассматриваемый процесс можно представить в виде трех последовательных процессов:

1) переохлажденная вода нагревается до температуры $T_0 = 0^\circ\text{C}$ обычного фазового перехода при атмосферном давлении с затратой теплоты $\Delta Q_1 = C_{p,\text{ж}}(T_0 - T)$ и изменением энтропии $\Delta S_1 = C_{p,\text{ж}}\ln T_0/T$ (11.59);

2) затем вода превращается в лед $\Delta Q_2 = L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}}$ и $\Delta S_2 = L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}}/T_0$ (11.58);

3) лед охлаждается до исходной температуры $\Delta Q_3 = C_{p,\text{тв}}(T - T_0)$ и $\Delta S_3 = C_{p,\text{тв}}\ln T/T_0$ (11.59).

В результате имеем:

$$\begin{aligned} \Delta S_{-5^\circ\text{C}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = C_{p,\text{ж}} \ln \frac{T_0}{T} + \frac{L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}}}{T_0} + C_{p,\text{тв}} \ln \frac{T}{T_0} = (C_{p,\text{ж}} - C_{p,\text{тв}}) \ln \frac{T_0}{T} + \\ &+ \frac{L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}}}{T_0} = (75,4 - 37,7) \ln \frac{273,15}{268,15} - \frac{6020}{273,15} \approx -21,4 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \end{aligned}$$

Изменение энтропии немного меньше, чем в обычной точке перехода, где

$$\Delta S_{0^\circ\text{C}} = \frac{L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}}}{T_0} = -\frac{6020}{273,15} \approx -22,04 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}.$$

Теплота затвердевания:

$$\begin{aligned} L_{\text{зтв},T} &= \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3 = C_{p,\text{ж}}(T_0 - T) + L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}} + C_{p,\text{тв}}(T - T_0) = \\ &= L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}} + (C_{p,\text{тв}} - C_{p,\text{ж}})(T - T_0) = -6020 + (37,7 - 75,4)(-5) \approx -5831 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Отличие $L_{\text{зтв},T}$ от $L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}}$ также небольшое и составляет

$$(L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}} - L_{\text{зтв},T}) / L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}} = (-6020 + 5831) / (-6020) \approx 3\%.$$

Ответ:

$$\Delta S = C_{p,\text{ж}} \ln \frac{T_0}{T} + \frac{L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}}}{T_0} + C_{p,\text{тв}} \ln \frac{T}{T_0} \approx -21,75 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}};$$

$$L_{\text{зтв},T} = L_{\text{зтв},0^\circ\text{C}} + (C_{p,\text{тв}} - C_{p,\text{ж}})(T - T_0) \approx -5831 \text{ Дж/моль}.$$

Отрицательное значение изменения энтальпии $\Delta H_{\text{ж-лед}} = L_{\text{зтв}, T} \approx -5,8 \text{ кДж/моль}$ означает, что переход из жидкого состояния в твердое является экзотермическим.

Задача 11.18. Определить изменение энтропии системы, состоящей из воды и насыщенного пара, при переходе всей массы воды в насыщенный пар. Начальная температура системы T_1 , конечная T_2 . Начальная масса пара m_1 , конечная — m_2 . Считать постоянными удельную теплоемкость пара \bar{C}_p и удельную теплоту фазового перехода $\bar{L}_{\text{ж-п}}$. Пар рассматривать как идеальный газ.

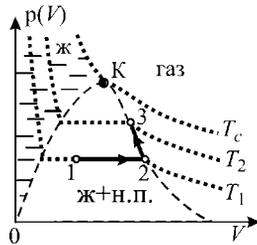


Рис. 11.10

Процесс перехода жидкости, находящейся в равновесии с паром (состояние 1 при температуре T_1), в насыщенный пар при температуре $T_2 > T_1$

Решение. Поскольку энтропия является функцией состояния и ее изменение не зависит от формы процесса, переход системы из состояния 1 (рис. 11.10) в состояние 3 (по условию задачи пар остается насыщенным при температуре T_2), можно представить состоящим из двух этапов.

I этап — полное испарение воды при начальной температуре T_1 (процесс 1–2).

II этап — нагрев пара до температуры T_2 вдоль кривой, являющейся границей области двухфазных состояний на p - V -диаграмме (процесс 2–3).

Изменение энтропии на I этапе связано с получением извне теплоты парообразования:

$$dS_I = \frac{\delta Q_I}{T_1} = \frac{dm \cdot \bar{L}_{\text{ж-п}}}{T_1} \quad \text{и} \quad \Delta S_I = \frac{(m_2 - m_1) \bar{L}_{\text{ж-п}}}{T_1}.$$

Теплота, получаемая паром на II этапе, может быть связана с теплоемкостью пара в этом процессе, которая была рассчитана в задаче 11.8 (11.44):

$$dS_{II} = \frac{\delta Q_{II}}{T} = \frac{m_2 \bar{C}_p dT}{T} = \frac{m_2 dT}{T} \left[\bar{C}_p - \frac{\bar{L}_{\text{ж-п}}}{T} \right];$$

$$\Delta S_{II} = \int dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m_2 dT}{T} \left[\bar{C}_p - \frac{\bar{L}_{\text{ж-п}}}{T} \right] = m_2 \left[\bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} + \bar{L}_{\text{ж-п}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right].$$

Полное изменение энтропии системы равно

$$\Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II} = \bar{L}_{\text{ж-п}} \left[\frac{m_2}{T_2} - \frac{m_1}{T_1} \right] + m_2 \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Ответ: $\Delta S = \bar{L}_{\text{ж-п}} \left[\frac{m_2}{T_2} - \frac{m_1}{T_1} \right] + m_2 \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$

11.8. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ II РОДА

По теории Ландау *фазовый переход II рода связан с изменением группы симметрии* физической системы и происходит при определенных значениях параметров (температуры, давления и др.). При фазовых переходах второго рода состояние системы изменяется непрерывно, а симметрия — скач-

ком. При этом функция распределения по энергии имеет только один максимум. В точке перехода максимум расширяется, а метастабильных состояний, как при фазовых переходах первого рода, не существует.

Для фазовых переходов II рода характерны:

1) аномальный рост флуктуаций и замедление процессов установления равновесия вблизи точек перехода,

2) скачкообразное изменение теплоемкости в точке перехода; кривая $C(T)$ вблизи перехода имеет точку заострения, называемую λ -точкой (рис. 11.11). Теплоемкость стремится к бесконечности приблизительно по логарифмическому закону: $C_p \approx b \ln|T - T_c|$, где $b = \text{const}$. При увеличении температуры на подходе к T_c теплоемкость быстро возрастает, что означает, что система начинает процесс реорганизации задолго до достижения точки перехода.

Количество теплоты, поглощаемое одним молекул вещества в некотором интервале температур dT , численно равно площади под кривой $C(T)$ в этом интервале dT . Видно, что в интервале температур вблизи λ -точки, где теплоемкость резко возрастает, поглощаемая веществом теплота значительно больше, чем если бы пика не было. При температуре, соответствующей максимуму теплоемкости, теплота не поглощается.

На рис. 11.11 представлена зависимость теплоемкости жидкого гелия от температуры, полученная Кеезомом и Клаузиусом. Переход происходит при температуре $T_c = 2,19 \text{ К}$ в интервале нескольких тысячных градуса.

3) обращение восприимчивости в бесконечность;

4) отсутствие скрытой теплоты при переходе, скачка удельного объема и метастабильных состояний вблизи точек перехода.

Примеры фазовых переходов II рода: структурный фазовый переход в кристаллах, связанный с изменением симметрии кристаллической структуры (**полиморфные переходы**); переход из ферромагнитного (упорядоченного) состояния в парамагнитное; сегнетоэлектрический переход; переход из нормального состояния металлов в сверхпроводящее (в отсутствие магнитного поля); процессы образования (и распада) интерметаллических соединений в твердых растворах и др.

Замечание. В конденсированных средах при некоторых фазовых переходах первого рода, происходящих в природе, наблюдаются признаки фазовых переходов второго рода. В этих случаях говорят о фазовых переходах первого рода, близких к фазовым переходам второго рода. Так, во многих случаях нарушается правило фаз Гиббса, справедливое для фазовых переходов первого рода, а также трудно обнаружить температурный гистерезис (метастабильные состояния) или скрытую теплоту.

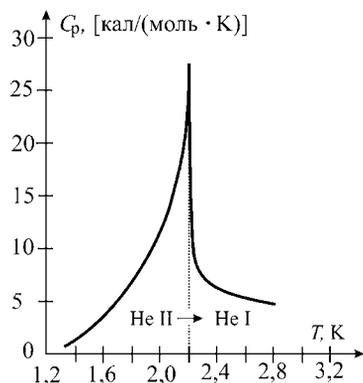


Рис. 11.11

Зависимость изобарической теплоемкости жидкого гелия от температуры вблизи абсолютного нуля, полученная Кеезомом и Клаузиусом

Задача 11.19. Используя уравнения (11.8)–(11.12) для фазовых переходов II рода, найдите связь между ΔC_p , $\Delta(\partial V/\partial T)_p$ и $\Delta(\partial V/\partial p)_T$.

Решение. Записывая дифференциалы уравнений (11.8) и (11.9), получаем:

$$\Delta \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} dT + \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} dp = 0;$$

$$\Delta \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} dT + \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} dp = 0.$$

Учитывая (11.10)–(11.12), имеем систему уравнений:

$$-\frac{\Delta C_p}{T} dT + \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = 0; \quad (11.60)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = 0. \quad (11.61)$$

Уравнения (11.60) и (11.61) можно записать в виде, аналогичном записи уравнения Клапейрона — Клаузиуса для фазовых переходов I рода:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T(V_2 \alpha_{p2} - V_1 \alpha_{p1})} \quad (11.62)$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{V_2 \alpha_{p2} - V_1 \alpha_{p1}}{V_2 \chi_{T2} - V_1 \chi_{T1}}. \quad (11.63)$$

Решая систему (11.60) и (11.61), получаем **уравнение Эренфеста**:

$$\Delta C_p \cdot \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + T \left[\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 = 0$$

и

$$\Delta C_p (V_2 \chi_{T2} - V_1 \chi_{T1}) + T (V_2 \alpha_{p2} - V_1 \alpha_{p1})^2 = 0. \quad (11.64)$$

Ответ: $\Delta C_p \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + T \left[\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 = 0.$

Приложение 11.1.

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ВОДЯНЫХ ПАРОВ НА $T-S$ - И $H-S$ -ДИАГРАММАХ

Благодаря безвредности для здоровья человека, водяной пар широко применяется в различных отраслях промышленности в качестве теплоносителя в теплообменных аппаратах и как рабочее тело в паросиловых установках, а также для тепловлажностной обработки строительных материалов (силикатного кирпича, бетонных и других изделий).

На рис. 11.12 представлены зависимости $T(S)$ и $H(S)$ для водяного пара.

Пар, получаемый при неполном испарении жидкости, называется **влажным насыщенным паром**. Он представляет собой смесь сухого пара с каплями жидкости, находящимися во взвешенном состоянии и распределенными равномерно по всей массе пара.

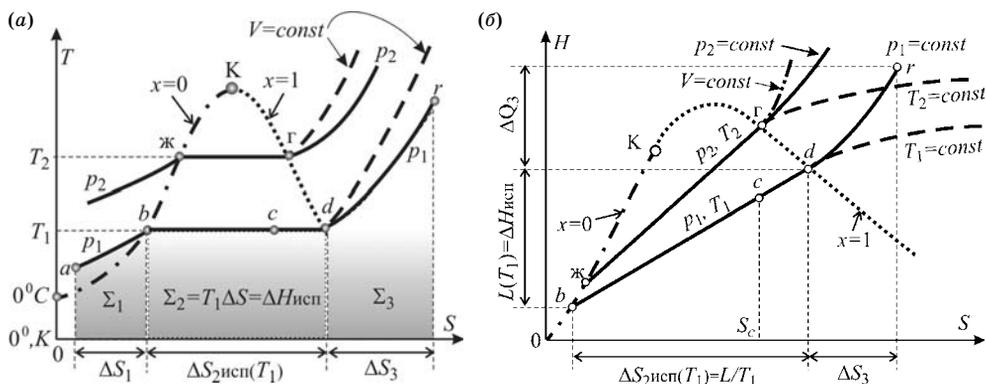


Рис. 11.12

Зависимости $T(S)$ и $H(S)$ для водяного пара. Пограничные кривые: штрихпунктирная линия (жидкие состояния со степенью сухости $x = 0$); пунктирная линия (состояния сухого насыщенного пара со степенью сухости $x = 1$)

Сухой насыщенный пар — насыщенный пар в момент полного испарения жидкости.

Степень сухости x — это массовая доля сухого насыщенного пара во влажном насыщенном паре. Точки, находящиеся на штрихпунктирной линии (рис. 11.12), соответствуют жидкому состоянию насыщенного пара со степенью сухости $x = 0$. На пунктирной линии находятся состояния сухого насыщенного пара со степенью сухости $x = 1$. Обе кривые (пунктирная и штрихпунктирная) называются **пограничными кривыми** для пара.

Максимальной температурой насыщенного водяного пара является критическая температура. **Критическая точка** (точка K) на этих диаграммах — это точка соединения пограничных пунктирной и штрихпунктирной кривых.

Напомним критические параметры для воды:

$$p_k = 22,1145 \text{ МПа}, \quad T_k = 647,231 \text{ К}, \quad V_k = 0,0031145 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Нагревание воды при постоянном внешнем давлении, например p_1 на рис. 11.12a, соответствует участку кривой $a-b$. Процесс описывается уравнением

$$S = S'_0 + \int_{273}^T C_{pж} \frac{dT}{T}, \quad (11.65)$$

где S'_0 — энтропия воды при $T = 0^\circ\text{C}$ и давлении насыщения паров при этой температуре $p_n = 0,6107 \text{ кПа}$; $C_{pж} \approx 4,19 \text{ (кДж/(кг}\cdot\text{К))}$ — изобарическая теплоемкость воды. Из (11.65) при $C_p = \text{const}$ имеем:

$$T = 273 \cdot \exp \left[\frac{S - S'_0}{C_{pж}} \right]. \quad (11.66)$$

Площадь Σ_1 под процессом численно равна теплоте, получаемой жидкостью при ее нагревании:

$$\Delta Q_1 = \int_{273}^{T_1} C_{pж} dT \approx C_{pж} (T_1 - 273).$$

Отрезок bcd описывает процесс парообразования при постоянных температуре T_1 и давлении p_1 . Площадь Σ_2 под кривой численно равна теплоте парообразования (испарения):

$$L_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}} = T_1(S_d - S_b) = T_1 \Delta S_{\text{исп}}. \quad (11.67)$$

Изобарическое нагревание пара (участок процесса $d-r$ на рис. 11.12) описывается аналогично нагреванию жидкости, но имеет более крутую зависимость, так как $C_{\text{рп}} < C_{\text{рж}}$ и температура пара выше температуры жидкой воды. Из уравнения для энтропии

$$S = S'_0 + C_{\text{рж}} \ln \frac{T_1}{273} + \frac{L_{\text{исп}}}{T_1} + C_{\text{рп}} \ln \frac{T}{T_1}$$

получаем зависимость $T(S)$ на участке $d-r$:

$$T = T_1 \cdot \exp \left[\frac{S - S'_d}{C_{\text{рп}}} \right], \quad (11.68)$$

где $S'_d = S'_0 + C_{\text{рж}} \ln \frac{T_1}{273} + \frac{L_{\text{исп}}}{T_1}$ — энтропия сухого насыщенного пара в точке d .

Площадь Σ_3 под кривой $d-r$ численно равна теплоте, получаемой паром при его нагревании:

$$\Delta Q_3 = \int_{T_1}^T C_{\text{рп}} dT \approx C_{\text{рп}} (T - T_1).$$

Степень сухости x пара в точке c равна отношению длин отрезков bc и bd :

$$x = \frac{bc}{bd}.$$

С повышением давления ($p_2 > p_1$) изменение энтропии при парообразовании (11.67) уменьшается $\Delta S_{2\text{исп}}(T_2) < \Delta S_{1\text{исп}}(T_1)$ как за счет уменьшения теплоты парообразования $L_{\text{исп}}(T_2) < L_{\text{исп}}(T_1)$, так и вследствие повышения температуры $T_2 > T_1$.

Для исследования процессов, совершаемых с водяным паром (в том числе и циклических), на практике широко используется $H-S$ -диаграмма. На этой диаграмме теплота численно равна длине отрезка прямой (рис. 11.12б), а не площади, как на $T-S$ -диаграммах. Изобарно-изотермический процесс испарения на $H-S$ -диаграмме также представляет собой отрезок прямой между пограничными кривыми (например, при температуре T_1 и давлении p_1 это отрезок bcd), как и на $T-S$ -диаграмме (рис. 11.12а). Чем больше температура, тем больше тангенс угла наклона. В этой области (между пограничными кривыми) изобары (и изотермы) — слабо расходящиеся прямые.

Степень сухости на $H-S$ -диаграмме рассчитывается аналогично: $x = (bc)/(bd)$.

На участке $d-r$ пар нагревается, и наклон изобар увеличивается, как следует из формулы (8.37): $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$. Изотермы в этой области имеют вид кривых, стремящихся к насыщению при удалении от области насыщенных паров, когда по своим свойствам пары приближаются к идеальным газам. Для идеальных газов $H = U + pV = C_V T + RT = C_p T$, и поэтому при постоянной температуре $H = \text{const}$.

Приложение 11.2.
**О ПЛЕНОЧНОМ РЕЖИМЕ
КИПЕНИЯ ВОДЫ**

Рассмотрим эксперимент: вода налита в широкий сосуд с подогреваемым плоским дном, происходит кипение воды. Как показывает опыт, температура кипящей воды несколько выше температуры насыщенных паров при заданном внешнем давлении. Так, при атмосферном давлении она составляет $\approx 100,4^\circ\text{C} = T_{\text{нп}} + 0,4^\circ\text{C}$. Эта температура остается практически неизменной в направлении от свободного уровня воды до нагреваемой поверхности дна сосуда. Вблизи самого дна сосуда, в слое толщиной 2–5 мм, температура воды резко возрастает до температуры нагреваемой стенки ($T_{\text{ст}} \approx 110^\circ\text{C}$), т. е. вода, находящаяся в слое, прилегающем к нагреваемой поверхности, находится в перегретом состоянии, причем $\Delta T = T_{\text{ст}} - T_{\text{нп}} \approx 10^\circ\text{C}$. Чем выше плотность теплового потока, идущего от дна сосуда, тем больше температурный напор ΔT .

На обогреваемой поверхности дна сосуда образуются пузырьки пара вблизи так называемых центров парообразования, которыми служат различные неровности поверхности и пузырьки газов, адсорбированные на поверхности. Пузырьки пара растут и при достижении некоторого диаметра отрываются, зависящего от величины коэффициента поверхностного натяжения, отделяются от поверхности нагрева. Поскольку температура воды выше температуры насыщенного пара $T_{\text{нп}} = 100^\circ\text{C}$, соответствующей атмосферному давлению, и после отрыва пузырьки пара продолжают расти. В зависимости от степени перегрева жидкости и продолжительности подъема пузырька его объем увеличивается в десятки раз.

Процесс образования и отрыва пузырьков пара зависит от степени смачивания жидкостью поверхности нагрева. Если жидкость смачивает поверхность, то пузырьки пара имеют тонкую ножку и легко отрываются от поверхности. В случае несмачивания пузырьки пара имеют широкую ножку и трудно отрываются от стенки.

С увеличением температуры дна сосуда $T_{\text{ст}}$ (и соответственно ΔT) число центров образования растет: начинают влиять более мелкие неровности поверхности нагрева. Расположенные рядом пузырьки пара могут слиться в одну общую пленку, отделяющую воду от дна сосуда. При дальнейшем увеличении ΔT происходит изменение режима кипения: **пузырьковая** (ядерная, ячейковая) форма кипения переходит в **плёночную**. Пленка пара непрерывно разрывается и поднимается в виде больших пузырей, а на ее месте возникает новая паровая пленка. Критическое значение ΔT , при котором происходит изменение режима кипения воды, достигает $\Delta T = 25^\circ$.

Приложение 11.3.
**ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ
ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ**

Новая фаза вещества может образовываться из старой фазы в виде большой массы, например при плавлении, или сначала в форме небольших частиц, которые в ходе роста новой фазы увеличиваются в размерах и слипаются. Так образуются капельки жидкости в пересыщенном паре, пузырьки пара

в перегретой жидкости, кристаллики в переохлажденном расплаве. В перечисленных случаях первая (исходная) фаза находится в метастабильном состоянии.

Начало конденсации пара в чистом веществе (при отсутствии каких-либо загрязнений) связано с преодолением энергетического барьера и поэтому «затягивается» (конденсация начинается в *переохлажденном паре*). Образующиеся в метастабильном состоянии зародыши новой фазы должны иметь размеры больше некоторого критического значения, чтобы новая фаза оказалась устойчивее исходной. Эти закритические зародыши становятся центрами возникновения стабильной фазы и инициируют дальнейшее беспрепятственное фазовое превращение.

Задача 11.20. В переохлажденном паре за счет случайного скопления молекул пара (флуктуации плотности) образовалась капля жидкости сферической формы. Химический потенциал в расчете на одну молекулу пара μ_1 , жидкости μ_2 , коэффициент поверхностного натяжения σ . Химические потенциалы жидкой и газообразной фаз разные $\mu_1 \neq \mu_2$, так как система еще не находится в состоянии термодинамического равновесия. Определите критический радиус капельки r_c , соответствующий максимальному значению энергии, чтобы при увеличении $r > r_c$ энергия системы уменьшалась. Объем, приходящийся на одну молекулу в капле жидкости, ν_2 .

Решение. Пусть в паре образовалась капля жидкости сферической формы (с радиусом r). Свободная энергия поверхности равна $\sigma\Sigma$, где площадь $\Sigma = 4\pi r^2$.

1-й способ. До образования капли энергия Гиббса всей системы была равна

$$G_0 = \mu_1(T, p_1)N_0 \equiv \mu_1 N_0, \quad (11.69)$$

где $\mu_1(T, p_1)$ — отнесенный к одной частице химический потенциал вещества в основной фазе, N_0 — полное число частиц.

После образования капли в энергии Гиббса следует учесть свободную энергию поверхности капли:

$$\begin{aligned} G &= F + p_1 V = [N_1 f_1 + N_2 f_2 + \sigma\Sigma] + p_1(N_1 \nu_1 + N_2 \nu_2) = \\ &= N_1(f_1 + p_1 \nu_1) + N_2(f_2 + p_1 \nu_2) + \sigma\Sigma = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 + \sigma\Sigma, \end{aligned} \quad (11.70)$$

где F и V — свободная энергия и объем всей системы; f_1, ν_1 и f_2, ν_2 — свободная энергия и объем, приходящиеся *на одну частицу* основной фазы (с индексом 1) и в капле новой фазы (с индексом 2), а N_1 и N_2 — число частиц в этих фазах, причем $N_0 = N_1 + N_2$; $\mu_2(T, p_1) \equiv \mu_2$ — химический потенциал вещества в новой фазе (капле) без учета искривления поверхности (т. е. в случае плоской поверхности).

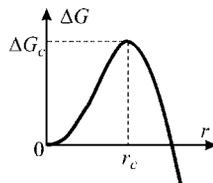
Изменение энергии Гиббса при образовании одной капли радиуса r новой фазы равно (по (11.69) и (11.70))

$$\Delta G = G - G_0 = N_2(\mu_2 - \mu_1) + \sigma\Sigma = \frac{1}{\nu_2} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) (\mu_2 - \mu_1) + \sigma(4\pi r^2). \quad (11.71)$$

В (11.71) два слагаемых представляют собой два конкурирующих фактора: вклады объемной и поверхностной энергии в изменение потенциала. Если $\mu_2 > \mu_1$, то образование новой фазы всегда термодинамически не выгодно,

Рис. 11.13

Изменение термодинамического потенциала Гиббса ΔG при появлении одного сферического (радиусом r) зародыша новой фазы, если химический потенциал новой фазы μ_2 меньше химического потенциала μ_1 исходной макроскопической фазы



$\Delta G > 0$. Однако если $\mu_2 > \mu_1$, то с ростом радиуса зародыша новой фазы поверхностная энергия растет $\sim r^2$, но в то же время объемная свободная энергия уменьшается $\sim r^3$. При малых r поверхностная энергия растет быстрее, чем уменьшается объемная, поэтому появление малых капель оказывается термодинамически невыгодным и конденсация задерживается. При больших размерах капель $r \geq r_c$ ситуация обратная, и спонтанная (в отсутствие посторонних центров) конденсация становится возможной: возникшая в результате флуктуаций капля — зародыш новой фазы — будет расти. Новая фаза становится устойчивой (рис. 11.13).

Параметры метастабильного (неустойчивого) равновесия вещества со сферической частицей новой фазы находятся из условия экстремума изменения энергии Гиббса (11.71): $(\partial(\Delta G)/\partial r)|_{r=r_c} = 0$, откуда

$$\mu_1 - \mu_2 = \frac{2\sigma}{r_c} v_2. \quad (11.72)$$

Чем больше пересыщен пар (больше $(\mu_1 - \mu_2)$), тем меньше критический радиус зародыша новой фазы:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\mu_1 - \mu_2} v_2. \quad (11.73)$$

Как показывают оценки, при высоких степенях пересыщения минимальный радиус устойчивой капли составляет (5–10) Å. На этих зародышах идет дальнейшая конденсация: капли увеличиваются до больших размеров.

При $r = r_c$ изменение энергии

$$\Delta G|_{r_c} = \frac{1}{3} \sigma \Sigma = \frac{1}{3} \sigma (4\pi r_c^2) \quad (11.74)$$

составляет 1/3 от свободной энергии поверхности капли, а 2/3 этой энергии компенсируются энергетической выгодностью фазового перехода. Именно такую работу (11.74) надо совершить, чтобы создать критический зародыш новой фазы.

Подставляя значение критического радиуса из (11.73) в (11.74), получаем:

$$\Delta G_c = \frac{1}{3} \sigma (4\pi r_c^2) = \frac{16\pi\sigma^3 v_2^2}{3(\mu_1 - \mu_2)^2}.$$

2-й способ. Капля, имеющая критический радиус, находится в неустойчивом равновесии с паром, она может или начать увеличиваться, или испариться.

Условие динамического равновесия означает, что за счет искривленной поверхности давление p_2 в капле жидкости должно быть больше давления в паре p_1 (10.11):

$$p_2 = p_1 + \frac{2\sigma}{r_c}. \quad (11.75)$$

Из (11.75) находим:

$$r_c = \frac{2\sigma}{p_2 - p_1}. \quad (11.76)$$

Условие термодинамического равновесия:

$$\mu_1(T, p_1) = \mu_2(T, p_2). \quad (11.77)$$

Так как химический потенциал жидкости слабо зависит от давления (жидкости мало сжимаются), можно записать

$$\mu_2(T, p_2) = \mu_2(T, p_1) + \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right|_{p_1} (p_2 - p_1). \quad (11.78)$$

Подставив (11.78) в (11.77) и учитывая, что $(\partial \mu_2 / \partial p)_T = v_2$ (см. (8.52) и табл. 8.1), получаем:

$$p_2 - p_1 = [\mu_1(T, p_1) - \mu_2(T, p_2)] / v_2. \quad (11.79)$$

Решая (11.79) совместно с (11.76), приходим к такому же результату (11.73).

Ответ: $r_c = \frac{2\sigma}{\mu_1 - \mu_2} v_2.$

Приложение 11.4.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ I РОДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Создать мир легче, чем понять его.

Анатоль Франс



Для биологических макромолекул $pV \ll H$ и в изобарно-изотермических процессах $\Delta(pV) \approx 0$. Поэтому можно считать, что $\Delta U \approx \Delta H$ и $\Delta G \approx \Delta F$.

ТЕРМОДИНАМИКА КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Как уже говорилось, белковые молекулы имеют множество конформаций благодаря подвижности групп, находящихся на поверхности белка. Переходы между различными конформационными состояниями с ростом температуры могут происходить постепенно (непрерывно) или резко (*аналогично фазовым переходам I рода*).

Термодинамически такие переходы различаются функциональной зависимостью **конфигурационной (конформационной) энтропии** $S(U)$ от конфигурационной энергии U (рис. 11.14).

Конфигурационные энергия и энтропия — это части суммарных значений энергии и энтропии за вычетом вкладов от кинетических степеней свободы, связанных с движением (скоростями) частиц системы. Конфигурационные энергия U и энтропия $S(U)$ зависят только от координат. При неиз-

менном объеме и нулевой полезной работе ($V = \text{const}$, $\delta A' = 0$) S и U связаны соотношением (в дифференциальной форме)

$$dU = TdS. \quad (11.80)$$

Из (11.80) следует, что, во-первых, тангенс угла наклона касательной в любой точке кривой $S(U)$ равен обратной температуре, соответствующей этой энергии: $dS/dU = 1/T$.

Таким образом, состояние с энергией U реализуется при температуре, которая определяется видом функции $S(U)$.

Во-вторых, если провести через некоторую точку A (рис. 11.14), которой соответствует энергия U_A , касательную к кривой $S(U)$, то значение энергии в точке пересечения касательной с осью абсцисс равно свободной энергии системы F_A в этом состоянии. Действительно, длина катета $F_A U_A$ прямоугольного треугольника $F_A A U_A$ может быть выражена через длину второго катета этого треугольника, равную энтропии S_A , и тангенс угла наклона касательной, равный обратной температуре $1/T_A$ (рис. 11.14):

$$F_A U_A = \frac{S_A}{1/T_A} = T_A S_A. \quad (11.81)$$

Таким образом, расстояние OF_A численно равно свободной энергии системы

$$(OF_A) = (OU_A) - (F_A U_A)$$

и

$$F_A = U_A - T_A S_A. \quad (11.82)$$

Заметим, что при температуре T_A свободная энергия равна F_A не только в точке A , принадлежащей кривой $S(U)$, но и в любом состоянии, соответствующем каждой точке (S, U) на касательной.

Касательная делит плоскость $S-U$ на две области. В области выше касательной к точке A (например, в точке B на рис. 11.14) при той же температуре, т. е. при том же наклоне касательной, свободная энергия ниже, чем в точке A : $F_B < F_A$. В области ниже касательной к точке A (например, в точке C на рис. 11.16б) свободная энергия выше: $F_C > F_A$.

Для выпуклой кривой зависимости $S(U)$ (рис. 11.14а) при заданной температуре T_A (заданном наклоне касательной) все точки на кривой $S(U)$ лежат ниже касательной к точке A , поэтому при температуре T_A минимальной свободной энергией обладает состояние (U_A, S_A) . Следовательно, при температуре T_A состояние (U_A, S_A) системы, описываемой зависимостью $S(U)$, термодинамически устойчиво.

В то же время для вогнутой кривой зависимости $S(U)$ (рис. 11.14б) все точки кривой $S(U)$ лежат ниже касательной к точке A , поэтому при температуре T_A свободная энергия в состоянии (U_A, S_A) максимальна и термодинамически устойчивых состояний не существует.

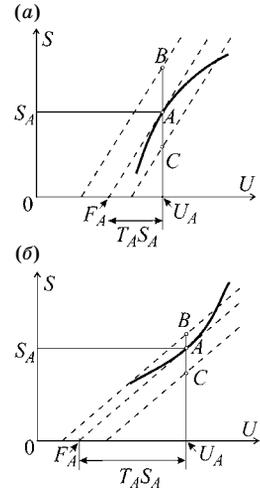


Рис. 11.14
Зависимости конфигурационной (конформационной) энтропии $S(U)$ от конфигурационной энергии U

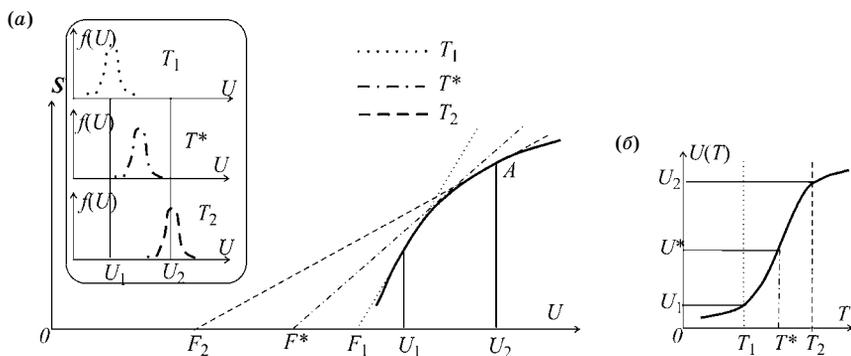


Рис. 11.15

a — зависимость энтропии от энергии для системы с постепенными конформационными переходами. Каждому состоянию с энергией U_i соответствует температура (при которой реализуется это состояние), обратная величина которой $1/T_i$ определяется тангенсом угла наклона касательной к точке с энергией U_i зависимости $S(U)$: $1/T_i = (dS/dU)|_{U_i}$. На вставке (*a*) показан плавный сдвиг максимума вероятности реализации $f(U)$ состояния с энергией U при повышении температуры от T_1 до T_2 ; *b* — построенная таким способом непрерывная зависимость $U(T)$

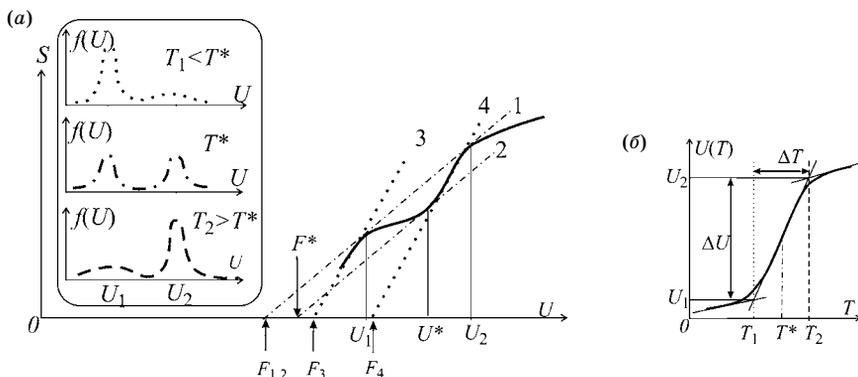


Рис. 11.16

a — качественная зависимость энтропии от энергии $S(U)$ в случае фазового перехода I рода, который осуществляется вблизи температуры T^* между состояниями с энергиями U_1 и U_2 ; *b* — кривая $U(T)$ имеет вид, подобный рис. 11.15б, но отличается тем, что состояния с энергиями в интервале $U_1 < U < U_2$ имеют малую вероятность реализации. В интервале температур ΔT происходит скачкообразный переход из состояния с энергией U_1 в состояние с энергией U_2 с преодолением энергетического барьера ΔU , что отражено на зависимости вероятности реализации состояния от его энергии (вставка (*a*)).

Постепенным переходам соответствует кривая $S(U)$, всюду выпуклая (рис. 11.15а). При увеличении энергии U тангенс угла наклона кривой монотонно уменьшается. Это означает, что более высокие энергетические состояния реализуются при более высоких температурах, поскольку $1/T = dS/dU$. Зависимость U от T , построенная для кривой $S(U)$, изображенной на рис. 11.15а, приведена на рис. 11.15б.

Поскольку состояние на выпуклой кривой $S(U)$ термодинамически устойчиво, оно соответствует максимуму вероятности реализации $f(U)$ (рис. 11.15а,

вставка). При постепенном переходе из состояния с энергией U_1 в состояние с энергией U_2 энергия ($U_1 \rightarrow U^* \rightarrow U_2$) и температура ($T_1 \rightarrow T^* \rightarrow T_2$) изменяются непрерывно. С ростом энергии максимум вероятности реализации состояний системы монотонно смещается вправо.

Фазовые переходы I рода описываются кривой $S(U)$, имеющей прогиб между энергиями U_1 и U_2 (рис. 11.16а). В этом случае одной и той же температуре (одному и тому же наклону штрихпунктирных касательных) соответствуют состояния с тремя разными энергиями U_1, U_2, U^* .

Два состояния с энергиями U_1 и U_2 соответствуют минимумам свободной энергии. Состояние с энергией U^* термодинамически неустойчивое, так как при этом значении конфигурационной энергии свободная энергия имеет локальный максимум. Однако, поскольку все три состояния образуются при одной и той же температуре, критической температурой фазового перехода удобно считать температуру T^* , при которой штрихпунктирная касательная 1 образует две точки касания. Так как в любой точке касательной свободная энергия одна и та же (при заданной температуре), при температуре T^* свободные энергии состояний с конформационными энергиями U_1 и U_2 становятся одинаковыми. Состояния с энергиями в интервале $U_1 < U < U_2$ имеют более высокие значения свободной энергии. Таким образом, два локальных минимума свободной энергии при U_1 и U_2 разделены потенциальным барьером, высота которого определяется величиной прогиба (отклонения) $S(U)$ от касательной 1. *Характерной особенностью этого барьера является то, что он имеет и энергетическую, и энтропийную составляющую.*

При температуре T_1 ниже T^* (наклон касательных 3 и 4 больше, чем наклон касательных 1 и 2, соответствующих T^*) возможны два состояния: одно — с энергией вблизи U_1 (рис. 11.16а, касательная 3) и свободной энергией $F_3 > F_{1,2}$; второе — с энергией вблизи U_2 (касательная 4) и существенно большей свободной энергией F_4 (рис. 11.17а).

При повышении температуры разность свободных энергий состояний вблизи U_1 и U_2 уменьшается и при $T = T^*$ обращается в нуль (рис. 11.17б).

При $T_2 > T^*$ касательные к кривой $S(U)$ (на рис. 11.16а не показаны) вблизи состояний с энергиями U_1 и U_2 пройдут так, что свободная энергия правого минимума (F'_4) окажется меньше свободной энергии ($F'_{1,2}$) левого минимума (рис. 11.17в). При дальнейшем увеличении температуры вероятность реализации состояния с энергией U_1 обращается в нуль (рис. 11.16а, вставка).

Рассмотренный переход в макроскопических системах из одного состояния в другое является переходом I рода (например, переход «твердое состояние — жидкость»). В микроскопических биологических системах такие переходы иногда называются **переходами «все или ничего»**. Такое название подчеркивает отсутствие термодинамически устойчивых промежуточных состояний, т. е. отсутствие перемешивания фаз. При

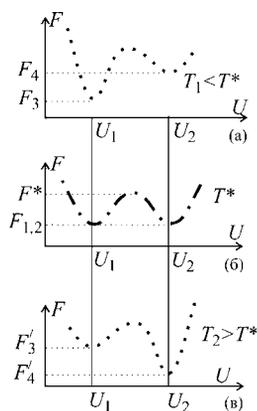


Рис. 11.17 Зависимость $F(U)$ свободной энергии от энергии U вблизи температуры T^* фазового перехода I рода

температуре перехода T^* термодинамически *стабильной* является *только одна фаза*. Состояние с перемешанными фазами соответствует более высокой свободной энергии из-за вклада поверхностной энергии раздела фаз, а потому термодинамически невыгодно. Такое состояние (например, лед в воде) неустойчиво. Стабильна либо фаза с энергией U_1 (лед), либо фаза с энергией U_2 (вода).

Переход происходит вблизи температуры T^* путем преодоления энергетического барьера ΔU . Поскольку фазовый переход представляет собой кооперативный процесс, энергетический барьер ΔU оценивается для всего объема макросистемы. Для макроскопических систем он оказывается столь высоким (например, при плавлении 1 кг льда $\Delta U \approx 50$ ккал/кг $\approx 2 \cdot 10^5$ Дж/кг), что наблюдается *гистерезис* — сохранение состояния твердой фазы в некоторой области температур $T > T^*$ (T^* — температура фазового равновесия), и, наоборот, сохранение жидкой фазы в процессе охлаждения при $T < T^*$. Гистерезис наблюдается также при переохлаждении пара в процессе его конденсации или при перегреве жидкости в процессе ее испарения. Такие переходы протекают путем *временного метастабильного расслоения* системы на две фазы.

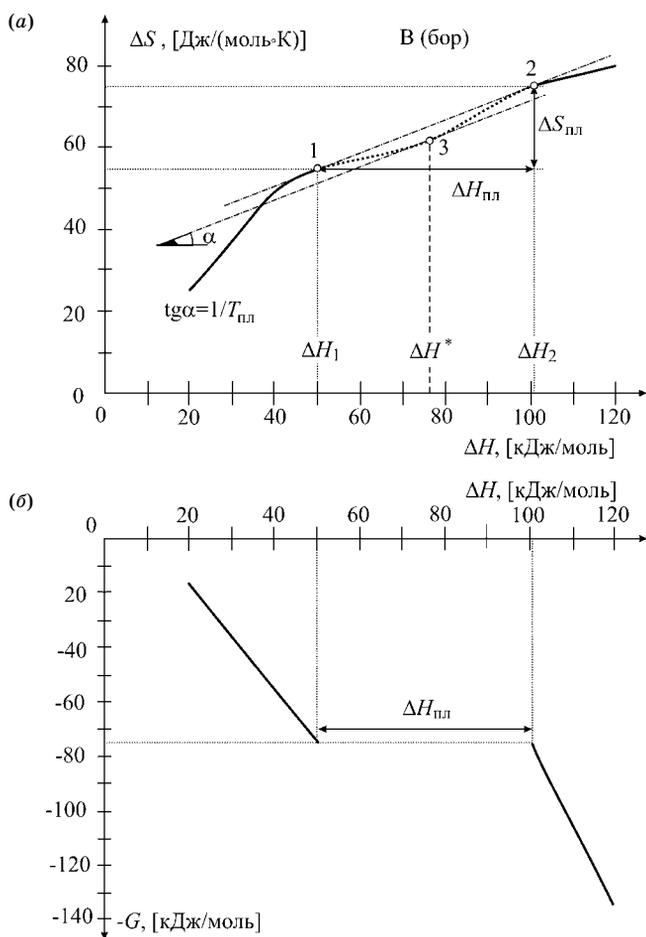


Рис. 11.18
Энтропия и потенциал Гиббса (сплошные кривые) в зависимости от энтальпии, построенные для бора на основании данных, приведенных на рис 11.7. Пунктирные линии, соединяющие разрывы кривых, проведены на основании теоретических положений для фазовых переходов I рода

Задача 11.21. Используя данные для бора (рис 11.7), постройте и проанализируйте зависимости энтропии $\Delta S(\Delta H) = S(H) - S^\circ(T = 298 \text{ К})$ и энергии Гиббса $\Delta G(\Delta H) = G(H) - G^\circ(H^\circ)$ от энтальпии H .

Решение. Зависимость $\Delta S(\Delta H)$ разрывается на два отдельных участка (сплошные кривые на рис. 11.18а), которые можно соединить пунктирной кривой так, чтобы $\Delta S(\Delta H)$ имела провал (рис. 11.18а). Тангенс угла наклона прямой, проведенной через точки 1 и 2, и параллельной ей касательной в точке 3 определяет температуру плавления бора: $\text{tg } \alpha = 1/T_{\text{пл}}$. Используя полученные графические значения $\Delta S_{\text{пл}} = 21,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и $\Delta H_{\text{пл}} = 50,2 \text{ кДж}/\text{моль}$, находим $\text{tg } \alpha = \Delta S_{\text{пл}}/\Delta H_{\text{пл}} = 21,4/(50,2 \cdot 10^3) = 1/2346 \text{ К}$ и температуру плавления $T_{\text{пл}} = 1/\text{tg } \alpha = 2346 \text{ К}$.

Так как потенциал Гиббса не испытывает скачка в точке фазового перехода, длина отрезка прямой (пунктирной), соединяющей два участка кривой $G(\Delta H)$, численно равна теплоте перехода $\Delta H_{\text{пл}} = 50,2 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Ответ: см. рис. 11.18.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНТЕРВАЛ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА I РОДА

Характерной особенностью фазовых переходов первого рода в белках является значительно более широкий, чем в макроскопических системах, температурный интервал фазового перехода.

Рассмотрим переход системы, состоящей из N_0 частиц, из фазы 1 в фазу 2, происходящий при температуре T^* . При этой температуре свободные энергии фаз F_1 и F_2 равны друг другу: $\Delta F = F_2 - F_1 = 0$, и число частиц N_2 , перешедших в фазу 2, равно половине от полного числа частиц N_0 .

Вероятность w , с которой частица находится в состоянии со свободной энергией F , пропорциональна бoльцмановскому множителю:

$$w \sim \exp\left(-\frac{F}{k_B T}\right). \quad (11.83)$$

Относительное число частиц в фазе 2 при температуре T связано с разностью свободных энергий $\Delta F = F_2 - F_1$ в фазах 1 и 2:

$$\begin{aligned} f(\Delta F) &= \frac{N_2}{N_0} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{1}{1 + N_1/N_2} = \\ &= \frac{1}{1 + w_1/w_2} = \frac{1}{1 + \exp[\Delta F/(k_B T)]}. \end{aligned} \quad (11.84)$$

Зависимость $f(\Delta F) = \frac{N_2}{N_0} = \frac{\Delta N}{N_0}$ представлена на рис. 11.19.

При малых отклонениях δT от температуры фазового перехода T^* разность свободных энергий двух фаз мала $\Delta F \ll F_{1,2}$, что позволяет линеаризовать зависимость $f(\Delta F)$ вблизи точки с $\Delta F = 0$. Воспользуемся

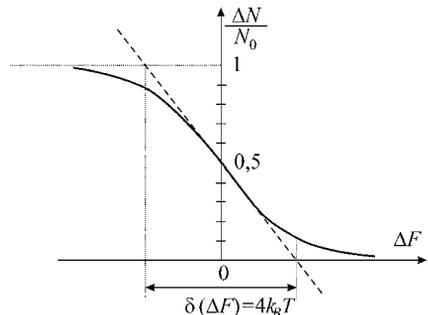


Рис. 11.19

Зависимость относительного числа частиц $\Delta N/N_0$, перешедших из первой фазы во вторую, от разности свободных энергий в этих фазах ΔF . Разность $\Delta F = 0$ при температуре фазового перехода

разложением $f(\Delta F)$ в ряд Тейлора, ограничиваясь только нулевым и первым членами разложения:

$$f_{\text{lin}}(\Delta F) \approx f(0) + \left. \frac{\partial f}{\partial \Delta F} \right|_{\Delta F=0} \Delta F = \frac{1}{2} - \frac{1}{4k_B T^*} \Delta F. \quad (11.85)$$

Линейная зависимость достигает значения 0, соответствующего состоянию вещества в фазе 1, при $\Delta F' = F_2 - F_1 = 2k_B T^*$. Функция (11.85) принимает значение 1, соответствующее полному переходу вещества во вторую фазу $N_0 \rightarrow N_2$, при $\Delta F'' = F_2 - F_1 = -2k_B T^*$. Поэтому за область $\delta \Delta F = \delta(F_2 - F_1)$ значений свободной энергии, в которой обе фазы присутствуют в веществе одновременно, можно принять:

$$\delta \Delta F = \Delta F' - \Delta F'' = 4k_B T^*. \quad (11.86)$$

Преобразуем $\delta \Delta F$ и, учитывая, что $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ и $T \Delta S = \Delta U$, получаем:

$$\begin{aligned} \delta \Delta F &= \delta(F_2 - F_1) = \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V \delta T - \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V \delta T = \\ &= -(S_2 - S_1) \delta T = -\Delta S \cdot \delta T = -\frac{\Delta U}{T^*} \delta T. \end{aligned} \quad (11.87)$$

Подставляя (11.87) в уравнение (11.86), находим температурный интервал, в котором происходит фазовое превращение:

$$\delta T \equiv \Delta T = \frac{4k_B T^{*2}}{|U_1 - U_2|}. \quad (11.88)$$

Для макроскопических систем с массой 1 кг и $T^* \approx 300$ К энергетический барьер $\Delta U \approx 50$ ккал $\approx 2,1 \cdot 10^5$ Дж и $\Delta T \sim 10^{-23}$ К.

В микроскопических системах, например, при конформационных превращениях «клубок — белковая глобула» ($T^* \approx 300$ К), интервал ΔT составляет несколько градусов, поскольку при $\Delta U \approx 50$ ккал/моль (характерная энергия плавления белков) ΔU на один белок составляет:

$$\Delta U_1 \sim \frac{\Delta U}{N_A} \approx \frac{50}{6 \cdot 10^{23}} \approx 10^{-22} \frac{\text{Ккал}}{\text{белок}} \approx 4 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{белок}}. \quad (11.89)$$

Таким образом, при фазовом переходе «клубок — глобула» расплавленные и твердые молекулы белка сосуществуют вблизи T^* в реально наблюдаемом интервале температур:

$$\Delta T \sim \frac{4k_B (300)^2}{4 \cdot 10^{-19}} \approx 12 \text{ К}. \quad (11.90)$$

Задача 11.22. Какая доля частиц находится во второй фазе на границах температурного интервала (11.88) вблизи точки фазового равновесия?

Решение. Подставляя в формулу (11.84) значение $\Delta F = \Delta F' = 2k_B T^*$, соответствующее правой границе интервала, и значение $\Delta F = \Delta F'' = -2k_B T^*$, соответствующее левой границе интервала, получаем

$$\frac{N'_2}{N_0} = \frac{1}{1+e^2} \approx 0,12 \quad \text{и} \quad \frac{N''_2}{N_0} = \frac{1}{1+e^{-2}} \approx 0,88.$$

Таким образом, на границах интервала число частиц во второй фазе составляет 12% и 88%, а отношение числа частиц, находящихся в разных фазах, составляет $0,88 : 0,12 = 22 : 3$.

Ответ: $N'_2/N_0 \approx 0,12$; $N''_2/N_0 \approx 0,88$.

Сильные внешние воздействия (например, высокая температура, кислоты, щелочи и др.) могут приводить к разрушению макромолекул. Сначала разрываются слабые (водородные, ван-дер-ваальсовские и гидрофобные) связи. Если при этом ковалентные связи сохраняются, т. е. при сохранении последовательности аминокислот в полимерной цепочке, то такой процесс называется **денатурацией**. При сильной денатурации глобула превращается в рыхлый клубок, белок как бы плавится, его объем увеличивается. Глобула разупорядочивается и белок теряет биологическую активность, способность выполнять свои функции.

Денатурация небольших глобулярных белков (переход «нативная глобула — расплавленная глобула») относится к *фазовым переходам I рода*, к таким как плавление однородных периодических кристаллов, в то время как белок — это гетерогенная неоднородная система, лишенная периодичности. В отличие от обычных полимерных глобул, которые разрушаются путем постепенного разбухания, белковая глобула при переходе в состояние расплавленной глобулы преодолевает энергетический барьер.

Задача 11.23. На рис. 11.20 представлена экспериментальная кривая зависимости теплоемкости от температуры для лизоцима (lysozyme). Лизоцим — фермент, относится к классу гидролаз. Обнаружен в слезах, слюне, слизистой оболочке носа, а также в растениях и в наибольшем количестве — в яичном белке. Он служит антибактериальным барьером: разрушает стенки бактерий и способствует растворению бактерий (лизису). Молекула куриного лизоцима имеет молярную массу $M = 14\,306$ г/моль и форму, близкую к эллипсоиду вращения, имеющего радиусы $r_1 = r_2 = 3$ нм, $r_3 = 4,5$ нм. Температура денатурации $\approx 80^\circ\text{C}$ (при $\text{pH} = 4,5$).

1. Оцените среднюю плотность молекулы лизоцима и сравните с плотностью воды.

2. Объясните наличие пика теплоемкости на кривой $C_p(T)$ для лизоцима (рис. 11.20).

3. Используя численное интегрирование (или с помощью компьютерных программ), определите температурную зависимость энтальпии $\Delta H(T)$ и энтропии $\Delta S(T)$.

4. Вблизи $T_{\text{пл}} \approx 80^\circ\text{C} = 353$ К энтальпия и энтропия испытывают резкое изменение («скачки»). Оцените графически величину «скачков» $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ и ширину температурного интервала, в котором имеют место скачкообразные изменения.

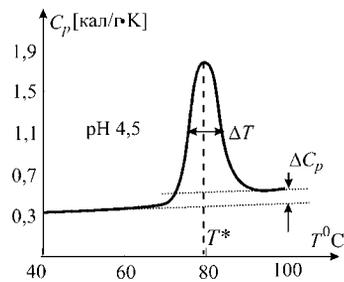


Рис. 11.20

Температурная зависимость удельной изобарической теплоемкости лизоцима при $\text{pH} = 4,5$. Положение и ширина пика теплоемкости определяют соответственно температуру T^* и температурный интервал $\Delta T = T_2 - T_1 = \Delta T_{\text{пл}}$ (рис. 11.16б) перехода I рода

5. Постройте зависимость $S(H)$ и с ее помощью подтвердите, что при $T_{\text{пл}} = 353 \text{ К}$ имеет место фазовый переход I рода.

Решение.

1. Средняя плотность лизоцима

$$\rho = \frac{M/N_A}{w} = \frac{14306 \cdot 10^{-3} / (6 \cdot 10^{23})}{4/3(\pi \cdot 3 \cdot 3 \cdot 4,5 \cdot 10^{-27})} = 140,5 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,14 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

меньше плотности воды 1 г/см^3 . Здесь $w = (4/3)\pi r_1 r_2 r_3$ — объем эллипсоидальной молекулы лизоцима.

2. Калориметрические измерения теплоемкости подтверждают тот факт, что тепловая денатурация глобулярных белков происходит путем фазовых переходов первого рода, во время которых теплоемкость достигает экстремальных значений (рис. 11.20). Площадь под пиком теплоемкости численно равна поглощенной при плавлении теплоте $\delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$. Теплоемкость денатурированного белка выше его теплоемкости в нативном состоянии на величину ΔC_p из-за роста числа степеней свободы при частичном или полном разворачивании белка.

3. Энтропию и энтальпию будем отсчитывать от их значений при $T = 313 \text{ К}$ (начальной температуры экспериментальной кривой $C_p(T)$): $\Delta H(T) = H(T) - H(313)$, $\Delta S(T) = S(T) - S(313)$.

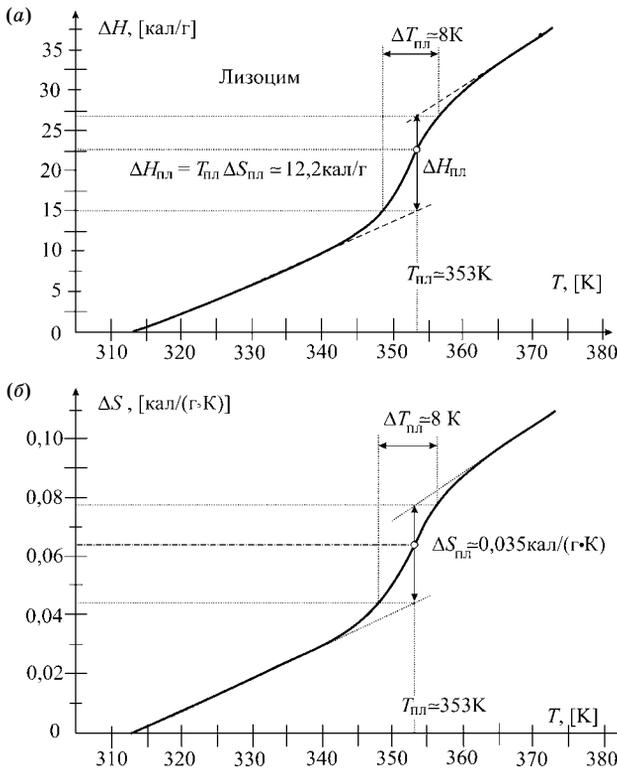


Рис. 11.21
Зависимости $\Delta H(T)$ и $\Delta S(T)$ для лизоцима рассчитаны на основании экспериментальной кривой $C_p(T)$ (рис. 11.20)

Для нахождения $\Delta H(T)$, используя данные графика на рис. 11.20, проводим интегрирование (вычисление площади под кривой $C_p(T)$) (рис 11.21а):

$$\Delta H(T) = \int_{313}^T C_p dT. \quad (11.91)$$

Так как $C_p dT = TdS$, для вычисления энтропии сначала требуется построить температурную зависимость $C_p(T)/T$, после чего провести численное интегрирование:

$$S(T) = \int_{313}^T \frac{C_p}{T} dT.$$

Результат интегрирования представлен на рис. 11.21б.

4. На обеих зависимостях (рис. 11.21) отчетливо видны скачкообразные изменения энтальпии и энтропии вблизи температуры $T_{\text{пл}} = 353 \text{ К}$, при которой наблюдается максимальное значение теплоемкости $C_p(T)$ (см. рис. 11.20). Оценку «скачков» $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ можно провести следующим способом: аппроксимируем $\Delta H(T)$ и $\Delta S(T)$ вдали от температуры перехода линейными зависимостями (рис. 11.21). Расстояние между прямыми при температуре перехода позволяет оценить $\Delta H_{\text{пл}}$ (рис. 11.21а) и $\Delta S_{\text{пл}}$ (б). Полученные значения «скачков» энтальпии и энтропии с хорошей точностью удовлетворяют равенству $\Delta H_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{пл}}$.

С помощью представленных на рис. 11.21 зависимостей также графически оценивается температурный интервал фазового перехода для лизоцима. Он составляет $\Delta T \approx 8 \text{ К}$. Рассчитаем также значение температурного интервала по формуле (11.88):

$$\Delta T = \frac{4k_B T^{*2}}{|U_1 - U_2|},$$

где $T^* = 353 \text{ К}$, $|U_1 - U_2| = \Delta H_{1\text{пл}}$ — теплота плавления, приходящаяся на одну макромолекулу. Зная молярную массу лизоцима $M = 14306 \text{ г/моль}$ и теплоту плавления на грамм вещества, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1\text{пл}} &= \Delta H_{\text{пл}} \frac{M}{N_A} = 12,2 \frac{14306}{6 \cdot 10^{23}} = \\ &= 2,91 \cdot 10^{-19} \frac{\text{кал}}{\text{белок}} = 1,22 \cdot 10^{-18} \frac{\text{Дж}}{\text{белок}}. \end{aligned}$$

Подставляя полученное значение $\Delta H_{1\text{пл}}$ в формулу для ΔT , находим:

$$\Delta T_{\text{пл}} = \frac{4k_B T^{*2}}{\Delta H_{1\text{пл}}} = \frac{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} (353)^2}{1,22 \cdot 10^{-18}} \approx 5,6 \text{ К}.$$

5. На кривой $S(H)$ можно наблюдать слабый прогиб вблизи значений H^* и S^* , соответствующих температуре перехода $T_{\text{пл}}$ (рис. 11.21а, б). Наличие прогиба согласуется с теорией фазовых переходов первого рода.

Рассчитанная из значения тангенса угла наклона касательной к кривой $S(H)$ в точке (H^*, S^*) величина обратной температуры хорошо согласуется со значением температуры перехода $T_{\text{пл}} = 353 \text{ К}$.

Ответ: $\rho = M/(wN_A) = 0,14 \text{ г/см}^3$, см. рис. 11.21, 11.22, $\Delta T_{\text{пл}} = 4k_B T^{*2}/\Delta H_{1\text{пл}} \approx 5,6 \text{ К}$.

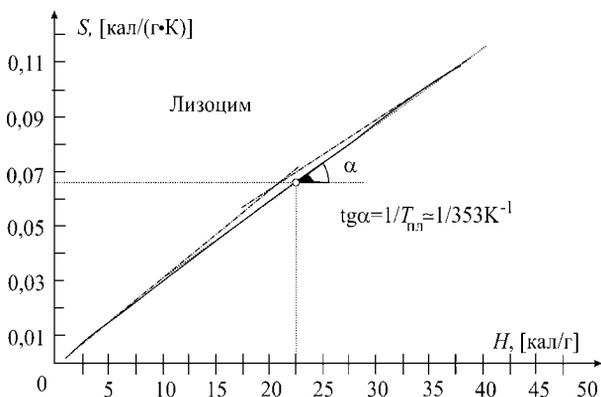


Рис. 11.22
Зависимость энтропии от энтальпии при нагревании лизоцима от 40°C (313 К) до 100°C (373 К)

Вопрос для самопроверки. Денатурация белка является фазовым переходом I рода, т. е. белок находится либо в нативном состоянии, либо в денатурированном. «Полуденатурированные», полусвернутые молекулы практически не встречаются. Как объяснить тот факт, что, несмотря на отсутствие полуденатурированных белков, сам переход «все или ничего» занимает достаточно широкий (по сравнению с массивными небиологическими объектами) температурный интервал ($\Delta T \sim 10$ К)?

Ответ: денатурация отдельного белка является событием случайным. Переход в денатурированное состояние происходит практически мгновенно. Белок «плавится» весь сразу, как микроскопическое твердое тело. Вероятность нахождения молекулы в «полуденатурированном» состоянии крайне мала. Если рассматривать совокупность белков, то их денатурация происходит неодновременно. В начале температурного интервала ΔT фазового перехода в нативном состоянии находится около 90% всех белков, а 10% — в денатурированном состоянии. В конце интервала ΔT ситуация изменяется на противоположную: 10% — в нативном состоянии и 90% — в денатурированном.

Приложение 11.5.

О САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ САМООРГАНИЗАЦИИ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И ЭНТРОПИЯ

Достаточное удаление биосистемы от состояния термодинамического равновесия, интенсивный обмен энтропией с внешней средой обеспечивают возможность протекания в биосистемах процессов самоорганизации — процессов структурообразования. Новая структура возникает из флуктуаций, т. е. является проявлением неустойчивости.

Способность к самовоспроизведению в течение длительного времени у молекул, входящих в состав организма, а также способность к размножению составляют главные признаки всего живого.

Процессы структурообразования и воспроизводства связаны с реакциями матричного синтеза, которые характерны только для живых организмов и отсутствуют в неживой природе. Роль матрицы в клетке выполняют

макромолекулы нуклеиновых кислот ДНК и РНК. К реакциям матричного типа относится синтез и-РНК (информационной рибонуклеиновой кислоты), когда роль матрицы играет молекула ДНК, а также процесс удвоения ДНК. Живой организм как носитель генетической информации приспосабливается к изменяющимся внешним условиям, обновляет информацию, используя для этого энергию внешней окружающей среды. Поэтому генетическая информация переходит из поколения в поколение со значительно меньшими изменениями, чем информация из надписей на древних памятниках цивилизации. Заметим, что в ограниченном понимании процессов самоорганизации только как образования упорядоченных структур из атомов эти процессы не являются уникальным свойством биологических систем, а могут, хотя и в значительно более простых формах, иметь место в обычных конденсированных средах.

Биологический синтез требует больших затрат энергии $\Delta G > 0$. Например, при биосинтезе белков не только $\Delta H > 0$, но и значительно уменьшается энтропия $\Delta S < 0$, так как в процессе синтеза из большого числа аминокислот образуется строго определенная структура. Далее происходит сворачивание аминокислотной цепочки — самоорганизация белка. Этот процесс близок к процессу образования кристаллов из жидкой фазы, но, во-первых, не имеющих пространственной периодичности, а во-вторых, очень маленьких размеров.

Пути сворачивания пептидной цепи после ее синтеза на рибосоме определяются генетическим кодом, устанавливающим взаимосвязь между последовательностью аминокислотных остатков в цепи и типом пространственной структуры. Вместе с тем эффективность образования нативной структуры белка связана с работой высококоординированной системы регуляции, обеспечивающей оптимальные условия для ее формирования внутри клетки. Процесс сворачивания белка проходит несколько стадий.

Нативный белок может иметь одну, в редких случаях — несколько устойчивых *конформаций*. Нативная конформация очень устойчива, но не является абсолютно жесткой. Образующие ее группы атомов (фрагменты), домены, субъединицы могут в определенных пределах перемещаться в пространстве (сдвигаться и раздвигаться). Вместе с тем следует отметить, что белковая цепь упакована плотно, атом «упирается» в атом. В этом смысле белок тверд. Однако обычно на рисунках изображается только скелет белковой цепи, отражающий элементы вторичной и третичной структур. Боковые группы удалены, хотя именно они ответственны за физико-химические и геометрические свойства поверхности глобулы. Кроме того, к поверхности белка может прилипать множество молекул воды.

Общая пространственная топография белковых глобул определяется тем, что полярные группы расположены в основном на поверхности, а неполярные (гидрофобные) — внутри глобулы, образуя ее гидрофобное ядро (см. рис. 11.23).

Остановимся на общем термодинамическом описании процесса сворачивания белковой глобулы, не рассматривая формирование детальной структуры (образование α -спирали или β -листа).

Основную роль (~90%) в синтезе глобулы играют гидрофобные взаимодействия, которые формируют гидрофобное ядро глобулы (см. рис. 11.23).

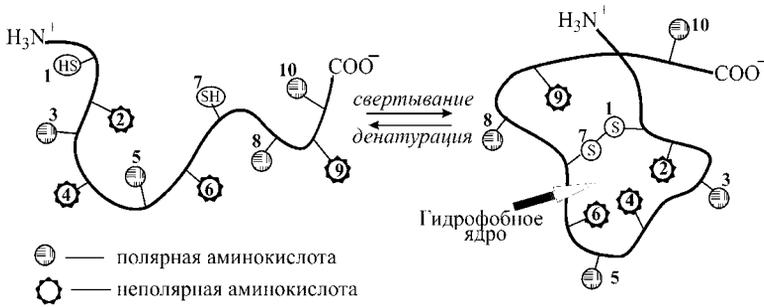


Рис. 11.23
Основные принципы свертывания полипептидной цепи (с образованием гидрофобного ядра) в водной среде

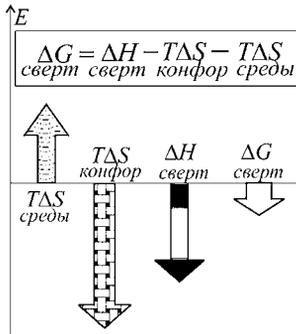


Рис. 11.24
Энергетические составляющие процесса сворачивания белковой глобулы: $\Delta H_{\text{сверт}} < 0$ — уменьшение энтальпии макромолекулы за счет образования гидрофобных, водородных, ковалентных и других связей в молекуле; $T\Delta S_{\text{конфор}} < 0$ — уменьшение энтропии молекулы за счет уменьшения ее конформационных степеней свободы; $T\Delta S_{\text{среды}} > 0$ — увеличение энтропии окружающей среды (воды) за счет снижения степени упорядоченности воды. Суммарный энтропийный член $T\Delta S < 0$, изменение потенциала Гиббса $\Delta G_{\text{сверт}} < 0$

Стабилизация *твердого* (глобулярного) ядра белка происходит под действием сил Ван-дер-Ваальса, водородных и ионных — более чувствительных к деталям атомной структуры, которые после «черновой» работы гидрофобных сил формируют окончательную конфигурацию белковой глобулы. Водородные связи возникают между боковыми группами аминокислотных остатков и между NH- и CO-группами пептидных цепей, электростатическое притяжение — между разноименно заряженными боковыми группами, например COO^- и NH_3^+ . Наиболее прочными являются ковалентные дисульфидные S-S связи в цистеиновых мостиках. Все типы связей, образующиеся в белковой глобуле, энергетически выгодны, так как при этом *внутренняя энергия U уменьшается*, они оказывают стабилизирующее действие, так что энтальпия свертывания отрицательна (рис. 11.24):

$$\Delta H_{\text{сверт}} < 0.$$

Энтропия системы «белок — вода» является суммой энтропии белка и энтропии окружающей его среды.

В энтропию молекулы белка вносят вклад степени свободы движения макромолекулы (как целого) в среде, а также внутримолекулярные степени свободы входящих в макромолекулу групп и отдельных атомов. Уменьшение (замораживание) числа степеней свободы приводит к уменьшению энтропии. Энтропия абсолютно жесткой неподвижной цепи, у которой все степени свободы заморожены, равна нулю. Следствием образования «твердого»

ядра является уменьшение конформационных степеней свободы макромолекулы, увеличение степени упорядоченности, что приводит к $T\Delta S_{\text{конфор}} < 0$ — уменьшению энтропии молекулы.

Из-за разрыва водородных связей белка и молекул воды внутренняя энергия системы увеличивается на Δu_1 . А энтропия окружающей среды (воды) при появлении свободных молекул воды, благодаря размораживанию поступательных и вращательных степеней свободы у молекул воды и перестройке водородных связей в воде, увеличивается на $T\Delta S_{\text{среды}} > 0$.

Суммарный энтропийный член оказывается отрицательным, т. е. энтропия системы «среда — молекула» уменьшается:

$$T\Delta S = T\Delta S_{\text{конфор}} + T\Delta S_{\text{среды}} < 0.$$

В результате изменение потенциала Гиббса оказывается отрицательным:

$$\Delta G_{\text{сверт}} = \Delta(H - TS) = \Delta H - T\Delta S < 0,$$

и макромолекула самопроизвольно принимает свернутую в глобулу, нативную конформацию.

При изменении внешних условий твердый белок ведет себя как *аперриодический кристалл* (по Шредингеру). Например, при повышении температуры он не теряет своей формы и твердости постепенно, как стекло, но, достигнув определенного предела, быстро плавится. Это фундаментальное свойство белков тесно связано с надежностью их работы.

Рассмотрим в общих чертах образование α -спирали на некотором участке полипептидной цепи. По роли, которую мономерные звенья (аминокислоты) играют в образовании структуры белковой молекулы, они разделяются на:

- аминокислоты, активно (или просто) *содействующие* образованию спиральных и β -складчатых структур;
- аминокислоты, *препятствующие* образованию этих структур;
- аминокислоты, *разрушающие* эти структуры.

Кроме того, есть аминокислоты, *безразличные* к обеим структурам.

На участках полипептидной цепи, на которых подряд расположено необходимое для образования одного витка число кислот, активно содействующих образованию спиралей, образуется по одному витку с одной водородной связью. Так как при этом преодолевается наиболее высокий энтропийный барьер, существенную роль здесь могут играть термические флуктуации структуры полипептидной цепи, при которых остатки сближаются оптимальным образом. Затем от образовавшегося витка спирализация происходит в обе стороны по цепи с ускорением.

Ускорение связано с тем, что образование зародыша вторичной структуры существенно облегчает свертывание в спираль примыкающих участков полипептидной цепи, поскольку их движение становится ограниченным, а геометрия соответствует их подключению к спиральной структуре.

Волна спирализации распространяется до тех пор, пока не встретятся группы аминокислотных остатков, которые препятствуют образованию спирали. Такой процесс происходит независимо на различных участках полипептидной цепи.

Одновременно на участках цепи, содержащих расположенные подряд аминокислотные остатки, активно и просто склонные к образованию β -структур, первоначальная полипептидная цепь сворачивается в «гармошку», образуя складчатую β -структуру.

Очень важно, что самосборка (самоорганизация) белка имеет кооперативный направленный характер. Она проходит через определенное ограниченное число промежуточных стадий, в результате чего образование нативной белковой глобулы осуществляется *за несколько секунд*. Если бы конфигурация возникала в результате перебора всех различных вариантов укладки, то на это потребовалось бы время, которое больше времени существования человечества.

Таким образом, синтез нативной структуры является кооперативным процессом самоорганизации системы «белок — водная среда», учитывающим как энергетические, так и энтропийные эффекты всей системы. Синтез осуществляется по программе, закодированной в структуре исходных полипептидных цепей, и происходит постепенно, в несколько стадий, с обязательным закреплением синтезированных элементов структуры в процессе синтеза.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача D11.1. При атмосферном давлении температура плавления нафталина $80,1^\circ\text{C}$, скрытая теплота плавления $L = 19,07$ кДж/моль, изменение объема $\Delta V = 18,7$ см³/моль. Оцените, на сколько изменится температура плавления при изменении давления на $\Delta p = 1$ атм.

$$\text{Ответ: } \Delta T \approx \frac{T\Delta V}{L} \Delta p = \frac{353,1 \cdot 18,7 \cdot 10^{-6}}{19,07 \cdot 10^3} \cdot 10^5 \approx 0,03^\circ\text{C}.$$

Задача D11.2. Вычислить удельную скрытую теплоту парообразования ртути, если при давлении 10^5 Па она кипит при $356,7^\circ\text{C}$. Использовать значение $(dp/dT)_{\text{ж-п}} = 1,84 \cdot 10^3$ Па/К. Молярная масса ртути $M = 200,6$ г/моль.

$$\text{Ответ: } L_{\text{ж-п}} = \frac{RT^2}{Mp} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{ж-п}} \approx 300 \text{ кДж/кг}.$$

Задача D11.3. Оцените давление насыщенных паров воды при комнатной температуре, полагая теплоту испарения в интервале температур $0-100^\circ\text{C}$ постоянной и равной $L = 566,9$ кал/г = $42,7$ кДж/моль.

Ответ: используя (11.40) при $T_1 = 0^\circ\text{C}$ и $T_2 = 100^\circ\text{C}$, $p_2 = 1$ атм = 10^5 Па, получаем: $p_1 = p_2 \exp \left[-\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \approx 10^5 \exp \left[-\frac{42,7 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{373} \right) \right] \approx$
 ≈ 643 Па $\approx 0,06$ атм.

Задача D11.4. Определите зависимость скорости изменения объема насыщенного пара с ростом давления $\left(\frac{dV}{dp} \right)_{\text{ж-п}}$ как функцию давления и объе-

ма. Изменение давления происходит вдали от критической точки, и пар все время остается насыщенным.

Ответ: $\left(\frac{dV}{dp}\right)_{\text{ж-п}} = \frac{V^2}{L_{\text{ж-п}}} - \frac{V}{p}$, где $L_{\text{ж-п}}$ и V — молярные значения теплоты парообразования и объема.

Задача D11.5. В каком случае изменение энтропии моля воды больше: при испарении при 100°C или при плавлении льда при 0°C ? Давление в обоих случаях атмосферное, $L_{\text{кип}} = 539$ кал/г, $L_{\text{пл}} = 80$ кал/г.

Ответ: $\Delta S_{\text{кип}} = \frac{L_{\text{кип}}}{T} = 539 \cdot \frac{4,18}{373,15} = 6,04 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} = 108,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;
 $\Delta S_{\text{пл}} = \frac{L_{\text{пл}}}{T} = 80 \cdot \frac{4,18}{273,15} = 1,22 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} = 22,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Задача D11.6. При атмосферном давлении в теплоизолированном сосуде к $m_1 = 200$ г воды, имеющей температуру $T_1 = 90^\circ\text{C}$, добавляют $m_2 = 100$ г льда, имеющего температуру $T_2 = 0^\circ\text{C}$. Определите изменение энтропии системы. Теплоемкость воды $C_p = 75,5$ Дж/(моль·К), теплота плавления льда $\Delta H_{\text{пл}} = 6,009$ кДж/моль.

Ответ: установившаяся температура:

$$T_0 = \frac{C_p(T_1 m_1 + T_2 m_2) - m_2 \Delta H_{\text{пл}}}{C_p(m_1 + m_2)} \approx 306,5 \text{ К},$$

изменение энтропии:

$$\Delta S = \frac{m_2}{M} \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_2} + C_p \frac{m_1}{M} \ln \frac{T_0}{T_1} + C_p \frac{m_2}{M} \ln \frac{T_0}{T_2} \approx 33,3 \text{ кДж/К}.$$

Задача D11.7. В закрытом теплоизолированном котле при $T_1 = 10^\circ\text{C}$ находится вода в парообразном и жидком состоянии. Общая масса воды $m = 1$ кг, объем котла $V = 15$ л. Какое количество теплоты следует подвести, чтобы нагреть содержимое котла до $T_2 = 210^\circ\text{C}$? Параметры воды при температурах T_1 и T_2 представлены в таблице. Водяной пар можно считать идеальным газом.

$T, ^\circ\text{C}$	Удельная теплота парообразования, кДж/кг	Давление насыщенных паров, кПа	Удельный объем, м ³ /кг, в состоянии	
			жидком	пара
10	$\bar{L}_1 = 2472,9$	$p_1 = 1,27$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	106,4
210	$\bar{L}_2 = 1937,4$	$p_2 = 1607$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	0,127

Указание: представьте нагревание в виде последовательности четырех процессов:

- 1) изотермическое (T_1) сжатие пара до полного его ожиджения;
- 2) изотермическое (T_1) сжатие жидкой воды от давления p_1 до давления p_2 (среднее значение коэффициента теплового расширения $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$);
- 3) нагревание воды при постоянном давлении p_2 от температуры T_1 до температуры T_2 (теплоемкость воды $C_p = 1$ кал/(г·К));
- 4) изотермическое (T_2) испарение части воды.

Решение. Для определения массы пара при температурах T_1 и T_2 можно записать уравнения:

$$\begin{aligned} m_{\text{п1}}\bar{V}_{\text{п1}} + (m - m_{\text{п1}})\bar{V}_{\text{ж1}} &= V; \\ m_{\text{п2}}\bar{V}_{\text{п2}} + (m - m_{\text{п2}})\bar{V}_{\text{ж2}} &= V, \end{aligned}$$

из которых следует

$$\begin{aligned} m_{\text{п1}} &= \frac{V - m\bar{V}_{\text{ж1}}}{\bar{V}_{\text{п1}} - \bar{V}_{\text{ж1}}} = \frac{15 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}}{106,4 - 0,127} \approx 0,131 \text{ г}; \\ m_{\text{п2}} &= \frac{V - m\bar{V}_{\text{ж2}}}{\bar{V}_{\text{п2}} - \bar{V}_{\text{ж2}}} = \frac{15 \cdot 10^{-3} - 1,16 \cdot 10^{-3}}{0,127 - 1,16 \cdot 10^{-3}} \approx 82,0 \text{ г}. \end{aligned}$$

Процесс 1. При изотермическом сжатии идеального газа $\Delta U = 0$ и теплота ΔQ_1 связана только с работой по сжатию пара и теплотой, выделяемой при ожигении пара:

$$\begin{aligned} \Delta Q_1 &= p_1(\bar{V}_{\text{ж1}} - \bar{V}_{\text{п1}})m_{\text{п1}} - L_1 m_{\text{п1}} = [p_1(\bar{V}_{\text{ж1}} - \bar{V}_{\text{п1}}) - L_1] \frac{V - m\bar{V}_{\text{ж1}}}{\bar{V}_{\text{п1}} - \bar{V}_{\text{ж1}}} = \\ &= [1,27 \cdot 10^3 \cdot (1 \cdot 10^{-3} - 106,4) - 2472,9] \cdot 0,131 \cdot 10^{-3} \approx -342 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Процесс 2. Используем результат задачи 8.7:

$$\begin{aligned} \Delta Q_2 &= -\langle V \rangle T_1 \alpha_p (p_2 - p_1) = -m \langle \bar{V}_{\text{ж}} \rangle T_1 \alpha_p (p_2 - p_1) = -m \frac{(\bar{V}_{\text{ж1}} + \bar{V}_{\text{ж2}})}{2} T_1 \alpha_p (p_2 - p_1) = \\ &= -1 \cdot 1,08 \cdot 10^{-3} \cdot 283 \cdot 2 \cdot 10^{-4} (1607 - 1,27) \cdot 10^3 \approx -98 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Процесс 3. $\Delta Q_3 = C_p(T_2 - T_1)m = 4,18 \cdot 10^3(210 - 10) \cdot 1 = 836\,000 \text{ Дж}$.

Процесс 4. Аналогично процессу 1

$$\begin{aligned} \Delta Q_4 &= p_2(\bar{V}_{\text{п2}} - \bar{V}_{\text{ж2}})m_{\text{п2}} + L_2 m_{\text{п2}} = [p_2(\bar{V}_{\text{п2}} - \bar{V}_{\text{ж2}}) + L_2] \frac{V - m\bar{V}_{\text{ж2}}}{\bar{V}_{\text{п2}} - \bar{V}_{\text{ж2}}} = \\ &= [1607 \cdot 10^3 \cdot (0,127 - 1,16 \cdot 10^{-3}) + 1937,4] \cdot 82 \cdot 10^{-3} \approx 16\,700 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Результирующее количество теплоты, подводимое к системе:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3 + \Delta Q_4 = \\ &= -342 - 98 + 836\,000 + 16\,700 = 852\,260 \text{ Дж} \approx 852 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Основная теплота требуется на нагревание воды (процесс 3), приблизительно в 50 раз меньше требуется на превращение $m_{\text{п2}}$ нагретой воды в пар и его расширение (процесс 4). Остальные процессы дают значительно меньший вклад.

Ответ: $\Delta Q \approx 852 \text{ кДж}$.

Задача D11.8. Измеренные давления насыщенных паров ртути в зависимости от температуры представлены в таблице.

	$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{Па}$
1	50	1,69
2	60	3,37
3	300	32 900
4	310	40 630

Используя для паров модель идеального газа, вычислите теплоту парообразования L в интервалах $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и $300\text{--}310^\circ\text{C}$, полагая ее значение неизменным внутри каждого интервала. Между интервалами зависимость $L(T)$ можно считать линейной.

Определите аналитическую зависимость $L(T)$ и зависимость $p_{\text{нп}}(T)$ при данных предположениях. Удельным объемом жидкости по сравнению с объемом пара можно пренебречь.

Ответ:

$$L_1 = \frac{T_1 T_2 \ln p_2 / p_1}{T_2 - T_1} R \approx 62 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$L_2 = \frac{T_3 T_4 \ln p_4 / p_3}{T_4 - T_3} R \approx 59 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$L(T) \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right] = \frac{L_1 \langle T_2 \rangle - L_2 \langle T_1 \rangle}{\langle T_2 \rangle - \langle T_1 \rangle} - \frac{L_1 - L_2}{\langle T_2 \rangle - \langle T_1 \rangle} T \approx 65940 - 12 \cdot T [\text{К}];$$

$$p(T) [\text{Па}] \approx \langle p_1 \rangle \left[\frac{\langle T_1 \rangle}{T} \right]^{1,5} \times \exp \left[\frac{[L_1 \langle T_2 \rangle - L_2 \langle T_1 \rangle]}{R [\langle T_2 \rangle - \langle T_1 \rangle]} \left(\frac{1}{\langle T_1 \rangle} - \frac{1}{T} \right) \right] = 2,53 \left[\frac{328}{T} \right]^{1,5} \exp \left[7935 \left(\frac{1}{328} - \frac{1}{T [\text{К}]} \right) \right].$$

На рис. D11.1 представлены зависимости $L(T)$ (а) и $p(T)$ (б).

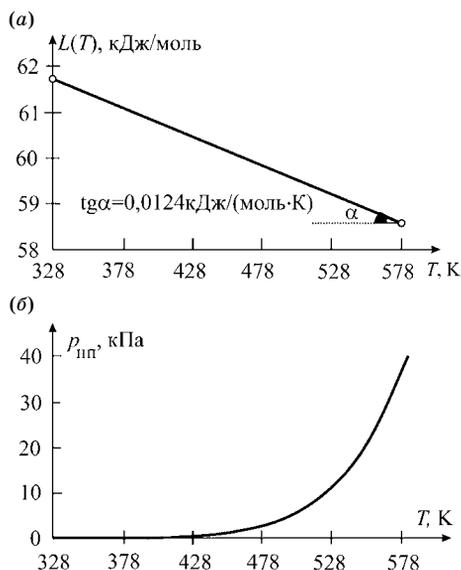


Рис. D11.1

Задача D11.9. Экспериментальные значения давления насыщенных паров метана CH_4 в зависимости от температуры представлены в таблице.

T [К]	100	108	110	112	114	120
P [кПа]	34	74	88	104	122	192

Изобразите графически линию фазового равновесия «жидкость — газ». Определите температуру кипения и энтальпию испарения метана при атмосферном давлении. Молярный объем жидкого и газообразного метана в этой точке кипения $V_{\text{мж}} = 3,8 \cdot 10^{-2}$ л/моль, $V_{\text{мгаз}} = 8,89$ л/моль.

Ответ: $T_{\text{кип}} \approx 112$ К при $p_{\text{атм}}$, $dp/dT = 8,5$ кПа/К, $\Delta H_{\text{исп}} = 8,4$ кДж/моль.

ГЛАВА 12 ЭЛЕМЕНТЫ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. РАСТВОРЫ. ОСМОС

Подыскивать приходится причины
Всему, что совершается на свете.

Уильям Шекспир

Под иерархическими подразумеваются сложные биологические многокомпонентные системы, открытые для обмена энергией и веществом с окружающей средой.

12.1. ВВЕДЕНИЕ

Компонент — химически однородное вещество, которое может быть выделено из системы и количество которого в системе не зависит от содержания других веществ в системе. В химии компонентами системы называются вещества, изменения масс которых независимы и выражают всевозможные изменения в составе системы.

Молярная доля i -компонента — отношение числа молей v_i i -компонента к общему числу молей $\sum_{i=1}^N v_i = v_0$ всех N компонентов в системе:

$$x_i = \frac{v_i}{\sum_{i=1}^N v_i} = \frac{v_i}{v_0}, \quad (12.1)$$

причем

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1. \quad (12.2)$$

Молярная концентрация c_i — число молей компонента v_i , деленное на объем V раствора:

$$c_i = \frac{v_i}{V}. \quad (12.3)$$

Часто молярную концентрацию выражают числом молей в одном литре раствора.

Задача 12.1. Определите количество фаз и количество компонентов в следующих системах:

- 1) чистая вода;
- 2) лед, вода и водяной пар в закрытом объеме в равновесном состоянии;
- 3) смесь газов как модель атмосферного воздуха;
- 4) система, состоящая из химически реагирующих веществ в соответствии с уравнением



5) туман.

Ответ.

1. Каждая молекула воды состоит из кислорода и водорода, которые не являются компонентами воды, так как количество атомов водорода в воде произвольно, но ровно в два раза превышает количество атомов кислорода. В чистой воде только один компонент и одна фаза.

2. Лед, вода и водяной пар — три агрегатных состояния воды. Поэтому во второй системе один компонент (H_2O) и три фазы (твёрдая, жидкая и газообразная).

3. Атмосферный воздух состоит из азота N_2 (~70%) кислорода O_2 (~20%) и других газов, на долю которых приходится ~10%. Поэтому он представляет собой многокомпонентную смесь, все компоненты которой находятся в одной фазе.

4. Наличие в уравнении стрелок \Leftrightarrow означает, что реакция является обратимой и идет как в прямом направлении (разложение углекислого кальция), так и в обратном (образование углекислого кальция из окиси кальция и углекислого газа). В системе одновременно имеются три составные части: CaCO_3 , CaO и CO_2 . Однако компонентов в системе только два, так как количество третьей составной части не является произвольным, а зависит от количества первых двух составных частей. Поэтому данная система является двухкомпонентной и трехфазной (CaCO_3 и CaO — две твёрдые фазы, CO_2 — газовая фаза).

5. Туман является дисперсной системой. **Дисперсные системы** представляют собой большое число мелких частиц одной **дисперсной фазы**, находящихся в **дисперсионной среде** другой фазы. В отличие от **истинных растворов**, в которых растворенное вещество раздроблено до молекул и между растворенным веществом и растворителем отсутствует граница раздела, дисперсионные системы характеризуются большим избытком поверхностной энергии дисперсной фазы.

Поскольку фазовое состояние может быть газообразным (г), жидким (ж) и твердым (т), в дисперсных системах могут реализовываться 8 различных комбинаций «дисперсная фаза — дисперсионная среда»: «г-ж», «ж-г», «г-т», «т-г», «ж-ж», «ж-т», «т-ж», «т-т».

Туман — дисперсная система, в которой дисперсионной средой является смесь газов, а дисперсной фазой — капельки воды. Таким образом, туман — двухфазная многокомпонентная система.

В действительности и атмосферный воздух также представляет собой не смесь газов, а дисперсную систему, в которой дисперсионной средой является газ, а дисперсной фазой — твёрдые и жидкие частицы: «(т, ж)-г».

12.2. ИДЕАЛЬНЫЙ РАСТВОР ГАЗОВ

Рассмотрим *самопроизвольное* смешение идеальных газов, не реагирующих химически друг с другом. Получаемая смесь идеальных газов называется *идеальным раствором газов*.



Рис. 12.1
Самопроизвольное смешение v_1 молей азота и v_2 молей кислорода, находящихся в теплоизолированном сосуде

Задача 12.2. Адиабатически изолированный сосуд разделен перегородкой на две части (рис. 12.1), имеющие объемы V_1 и V_2 ($V_1 + V_2 = V$). В первой части сосуда находится v_1 молей азота N_2 , во второй — v_2 молей кислорода O_2 . Температура газов одинакова и равна T .

Перегородка удаляется, происходит самопроизвольное смешение газов (диффузия). Определить изменение свободной энергии Гельмгольца и энергии Гиббса системы при смешении. Газы считать идеальными.

Решение. При смешении внутренняя энергия идеальных газов не изменяется (задача 6.17): $\Delta U = 0$, а следовательно, остается неизменной температура. Используя (6.35), для изменения энтропии азота и кислорода получаем:

$$\Delta S_1 = v_1 R \ln \frac{V}{V_1}, \quad \Delta S_2 = v_2 R \ln \frac{V}{V_2}. \quad (12.4)$$

Так как энтропия обладает свойством аддитивности, для полного изменения энтропии имеем:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = v_1 R \ln \frac{V}{V_1} + v_2 R \ln \frac{V}{V_2} = -R \sum_i v_i \ln \frac{V_i}{V} > 0. \quad (12.5)$$

Поскольку внутренняя энергия и температура не меняются, изменение свободной энергии $F = U - TS$ определяется только изменением энтропии $\Delta F = \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S$:

$$\begin{aligned} \Delta F_1 &= -v_1 T \Delta S_1 = -v_1 R T \ln \frac{V}{V_1}, \\ \Delta F_2 &= -v_2 T \Delta S_2 = -v_2 R T \ln \frac{V}{V_2}. \end{aligned} \quad (12.6)$$

В связи с тем, что для идеальных газов энергия взаимодействия молекул равна нулю, свободная энергия смеси также является аддитивной:

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 = -v_1 R T \ln \frac{V}{V_1} - v_2 R T \ln \frac{V}{V_2}. \quad (12.7)$$

А так как $V > V_i$, свободная энергия при смешении убывает (при неизменной внутренней энергии!).

Процесс смешения является спонтанным и должен соответствовать уменьшению химического потенциала. Потенциал Гиббса выражается через химические компоненты смеси газов:

$$G = \sum_i v_i \mu_i.$$

Для определения потенциала Гиббса смеси воспользуемся соотношением (8.106), определяющим потенциал Гиббса для одного моля газа. Тогда для энергии Гиббса газов до смешения имеем:

$$G_{\text{до}}(p, T) = \nu_1 T \left[C_p - S^\circ + R \ln \frac{p_1}{p^\circ} - C_p \ln \frac{T}{T^\circ} \right] + \nu_2 T \left[C_p - S^\circ + R \ln \frac{p_2}{p^\circ} - C_p \ln \frac{T}{T^\circ} \right]. \quad (12.8)$$

В (12.8) учтено, что температуры газов до изотермического смешения одинаковые.

После смешения потенциал Гиббса записывается аналогично:

$$G_{\text{после}}(p, T) = \nu_1 T \left[C_p - S^\circ + R \ln \frac{p'_1}{p^\circ} - C_p \ln \frac{T}{T^\circ} \right] + \nu_2 T \left[C_p - S^\circ + R \ln \frac{p'_2}{p^\circ} - C_p \ln \frac{T}{T^\circ} \right]. \quad (12.9)$$

Обратим внимание на то, что p' и p'_2 — это *парциальные давления каждого газа в смеси*. Они находятся из уравнений состояния: $p'_1(V_1 + V_2) = \nu_1 RT$ и $p'_2(V_1 + V_2) = \nu_2 RT$.

Изменение потенциала ΔG в результате изотермического смешения:

$$\Delta G = G_{\text{после}} - G_{\text{до}} = \nu_1 RT \ln \frac{p'_1}{p_1} + \nu_2 RT \ln \frac{p'_2}{p_2}. \quad (12.10)$$

Учтем, что $p_1 = \nu_1 RT / V_1$ и $p_2 = \nu_2 RT / V_2$, тогда $\frac{p'_1}{p_1} = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$ и $\frac{p'_2}{p_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$, и окончательно для ΔG получаем:

$$\Delta G = \nu_1 RT \ln \frac{V_1}{V} + \nu_2 RT \ln \frac{V_2}{V}. \quad (12.11)$$

Из (12.11) следует, что изменение потенциала Гиббса ΔG при смешении не зависит от давления и линейно изменяется с температурой.

Сравнивая (12.11) и (12.5), имеем:

$$\Delta G = -T\Delta S,$$

а это означает, что при смешении (при условии $\Delta T = 0$) изменение энтальпии равно нулю:

$$H = \Delta G + T\Delta S = 0.$$

Причина того, что $\Delta H = 0$, заключается в отсутствии взаимодействия между молекулами в идеальном газе.

Замечания.

1. При смешении реальных газов энтропия возрастает, потенциал Гиббса уменьшается, но более сложно зависит от давления, температуры и концентрации смешивающихся газов, чем в случае идеальных газов (12.9). Из-за наличия взаимодействия между молекулами энтальпия смешения $\Delta H \neq 0$.

2. Если в двух частях сосуда одинаковые и температура, и давление, то соотношения (12.4)–(12.7) остаются справедливыми. Положим теперь, что в обеих частях сосуда находится один и тот же газ. Тогда после удаления

перегородки никакого видимого процесса смешения не происходит и свободная энергия и энтропия системы остаются неизменными из-за отсутствия *термодинамического процесса смешения*. Этот вывод называется **парадоксом Гиббса**. Даже при малейшем отличии газов друг от друга появляются конечные изменения энтропии и свободной энергии. В основе разрешения парадокса Гиббса лежит тот факт, что различия в свойствах всегда являются конечными. Планк в своей работе «Теория теплоты» пишет, что «...химическое различие двух газов и вообще всяких двух веществ не может быть представлено с помощью некоторой непрерывно изменяющейся величины; здесь можно говорить только о равенстве или неравенстве, подобно тому как это делают при сравнении двух целых чисел».

Ответ: $\Delta G = \Delta F = \nu_1 RT \ln V_1/V + \nu_2 RT \ln V_2/V$.

Вопрос для самопроверки. В чем термодинамическая причина процесса смешения газов?

Ответ: причина — рост энтропии.

Задача 12.3. Полагая, что в состав сухого воздуха входят (по массе) 75,5% N_2 , 23% O_2 и 1,5% Ar , определите молярную долю и парциальное давление каждого компонента, а также изменение энтропии при их смешении.

Решение. Если взять $m = 100$ г воздуха, то его молярный состав следующий:

$$\nu_1 = \nu(N_2) = m_1/M_1 = 75,5/28 = 2,70 \text{ моль};$$

$$\nu_2 = \nu(O_2) = m_2/M_2 = 23/32 = 0,72 \text{ моль};$$

$$\nu_3 = \nu(Ar) = m_3/M_3 = 1,5/39,9 \approx 0,04 \text{ моль}.$$

Полное число молей:

$$\nu_0 = \sum \nu_i = 2,70 + 0,72 + 0,04 \approx 3,46 \text{ моль}.$$

Молярные доли каждого компонента:

$$x_1 = \nu_1/\nu_0 = 2,70/3,46 = 0,780;$$

$$x_2 = \nu_2/\nu_0 = 0,72/3,46 = 0,208;$$

$$x_3 = \nu_3/\nu_0 = 0,04/3,46 = 0,012.$$

Согласно закону Дальтона атмосферное давление p_0 складывается из парциальных давлений p_i отдельных компонентов и определяется полным числом молей ν_0 :

$$p_0 = \sum p_i = \sum \nu_i RT/V = \nu_0 RT/V,$$

где V — объем, занимаемый воздухом ($m = 100$ г).

Парциальное давление каждого компонента можно связать с его молярной долей в смеси:

$$p_i = \nu_i RT/V = \frac{\nu_i}{\nu_0} \nu_0 RT/V = x_i p_0.$$

Парциальные давления компонентов смеси: $p(N_2) = 0,78$ атм, $p(O_2) = 0,208$ атм, $p(Ar) = 0,012$ атм.

Пусть до смешения каждый компонент находился в некотором объеме. Температура всех газов одинакова, давление атмосферное. В этом случае по-

сле соединения объемов и смешения компонентов давление и температура не изменяются. Воспользуемся полученным в задаче 12.2 выражением (12.5). Учитывая, что $V_i/V = v_i/v_0 = x_i$, для молярной энтропии имеем:

$$\Delta S = -R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3] = -8,31 \cdot [0,78 \ln 0,78 + 0,208 \ln 0,208 + 0,012 \ln 0,012] \approx 4,77 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: $x_1(\text{N}_2) = 0,780$, $x_2(\text{O}_2) = 0,208$, $x_3(\text{Ar}) = 0,012$, $p(\text{N}_2) = 0,78 \text{ атм}$, $p(\text{O}_2) = 0,208 \text{ атм}$, $p(\text{Ar}) = 0,012 \text{ атм}$, $\Delta S \approx 4,77 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

12.3. ВЛАЖНОСТЬ

Влажный воздух можно рассматривать как механическую смесь идеальных газов: сухого воздуха и паров воды. В технике с влажным воздухом имеют дело при расчетах процессов вентиляции, горения топлива, сушки (например, керамических изделий, угля, строительных материалов: песка и глины) в сушильных установках. В процессе сушки в сушильной камере количество сухого воздуха остается неизменным, а влажность воздуха непрерывно увеличивается. Поэтому удельные величины рассчитываются на 1 кг сухого воздуха. *Влагосодержанием* влажного воздуха называется отношение массы паров воды к массе сухого воздуха:

$$\chi = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{в}}}.$$

Задача 12.4. Найти аналитическую зависимость энтальпии влажного воздуха от его влагосодержания и температуры. За начало отсчета энтальпии выбрать значение энтальпии жидкой воды при 0°C : $\bar{H}_{\text{ж, H}_2\text{O}}(0^\circ\text{C}) = 0$. Считать известными измеряемые параметры: давление влажного воздуха p , температуру T , относительную влажность φ (12.12) и табличные значения давления насыщенного пара $p_{\text{нп}}(T)$ при различных температурах. Удельная изобарическая теплоемкость сухого воздуха $\bar{C}_{\text{в}} = 1,0048 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, паров воды $\bar{C}_{\text{п}} = 1,96 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, удельная теплота парообразования при 0°C $\bar{L} = 2500 \text{ кДж}/\text{кг}$.

Решение. *Абсолютной влажностью* воздуха называется плотность водяных паров $\rho_{\text{п}}$ в воздухе (т. е. масса водяного пара в 1 м^3 влажного воздуха); *относительной влажностью* — отношение абсолютной влажности к плотности насыщенных паров при той же температуре:

$$\varphi = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{нп}}} = \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{нп}}}. \quad (12.12)$$

В (12.12) учтено, что отношение давлений $p_{\text{п}}/p_{\text{нп}}$ и плотностей $\rho_{\text{п}}/\rho_{\text{нп}}$ водяного пара и насыщенного пара (при той же температуре) одинаково, если пары описывать в рамках модели идеальных газов.

Согласно закону Дальтона давление p влажного воздуха, измеряемое по барометру, равно сумме давлений сухого воздуха $p_{\text{в}}$ и паров $p_{\text{п}}$:

$$p = p_{\text{в}} + p_{\text{п}}. \quad (12.13)$$

Учитывая, что для идеальных газов $m_i = M_i \frac{RT}{pV}$, и используя (12.12), (12.13), получаем зависимость влагосодержания от давления и относительной влажности:

$$\chi = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{в}}} = \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} \cdot \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{в}}} = \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} \cdot \frac{p_{\text{п}}}{p - p_{\text{п}}} = \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} \cdot \frac{\phi p_{\text{пп}}}{p - \phi p_{\text{пп}}}, \quad (12.14)$$

где $M_{\text{в}} = 28,95$ г/моль — молярная масса сухого воздуха; $M_{\text{п}} = 18$ г/моль — молярная масса водяных паров.

Максимальное значение влагосодержания $\chi_{\text{max}} = \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} \cdot \frac{p_{\text{пп}}}{p - p_{\text{пп}}}$ влажный воздух имеет при его насыщении ($\phi = 1$).

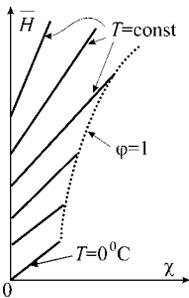


Рис. 12.2

Зависимость удельной энтальпии от влагосодержания в области $\chi < \chi_{\text{max}}$ при давлении $p = 98$ кПа и различных фиксированных температурах является линейной. Пунктирная линия соединяет точки, находящиеся на различных изотермах и соответствующие максимальным значениям влагосодержания (при $\phi = 1$)

Энтальпия влажного воздуха складывается из энтальпии сухого воздуха и паров воды:

$$H = H_{\text{в}} + H_{\text{п}}.$$

Используя значение влагосодержания, для энтальпии в расчете на единицу массы сухого воздуха имеем:

$$\bar{H} \equiv \frac{H}{m_{\text{в}}} = \bar{H}_{\text{в}} + \frac{H_{\text{п}}}{m_{\text{в}}} = \bar{H}_{\text{в}} + \chi \frac{H_{\text{п}}}{m_{\text{п}}} = \bar{H}_{\text{в}} + \chi \bar{H}_{\text{п}}. \quad (12.15)$$

Поскольку $\Delta H = C_p \Delta T$, учитывая выбор начала отсчета энтальпии $\bar{H}_{\text{ж,Н}_2\text{O}}(0^\circ\text{C}) = 0$, для удельных энтальпий сухого воздуха, паров и влажного воздуха имеем:

$$\bar{H}_{\text{в}}(T) = \bar{C}_{\text{в}}[T[^\circ\text{C}] - 0^\circ\text{C}] = \bar{C}_{\text{в}}T[^\circ\text{C}]; \quad (12.16)$$

$$\bar{H}_{\text{п}} = \bar{L}[0^\circ\text{C}] + \bar{C}_{\text{п}}T[^\circ\text{C}]; \quad (12.17)$$

$$\bar{H} = \bar{C}_{\text{в}}T[^\circ\text{C}] + \chi[\bar{L}[0^\circ\text{C}] + \bar{C}_{\text{п}}T[^\circ\text{C}]]. \quad (12.18)$$

Зависимость удельной энтальпии \bar{H} от влагосодержания в области $\chi < \chi_{\text{max}}$ при давлении $p = 98$ кПа представлена на рис. 12.2.

Используя для χ (12.14) и численные данные задачи, окончательно для удельной энтальпии влажного воздуха получаем:

$$\begin{aligned} \bar{H}[\text{кДж/кг}] &= \bar{C}_{\text{в}}T[^\circ\text{C}] + \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} \frac{\phi p_{\text{пп}}}{p - \phi p_{\text{пп}}} [\bar{L} + \bar{C}_{\text{п}}T[^\circ\text{C}]] = 1,0048 T[^\circ\text{C}] + \\ &+ 0,622 \frac{\phi p_{\text{пп}}}{p - \phi p_{\text{пп}}} [2500 + 1,96 T[^\circ\text{C}]]. \end{aligned}$$

Ответ: $\bar{H} = \bar{C}_{\text{в}}T[^\circ\text{C}] + \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} \frac{\phi p_{\text{пп}}}{p - \phi p_{\text{пп}}} [\bar{L} + \bar{C}_{\text{п}}T[^\circ\text{C}]].$

Задача 12.5. В сушильной установке используется атмосферный воздух при $T_1 = 20^\circ\text{C}$ и относительной влажности $\phi_1 = 0,6$. Сначала воздух нагревается до $T_2 = 95^\circ\text{C}$ в калорифере, а затем направляется в сушильную камеру.

Выходящий из сушильной камеры воздух имеет температуру $T_3 = 35^\circ\text{C}$. Определите влагосодержание χ_3 выходящего воздуха. Давление насыщенных паров $p_{1\text{нп}} = 2,33$ кПа при T_1 . Удельная изобарическая теплоемкость сухого воздуха $\bar{C}_в = 1,0048$ кДж/(кг·К), паров воды $\bar{C}_п = 1,96$ кДж/(кг·К), удельная теплота парообразования при 0°C $\bar{L} = 2500$ кДж/кг.

Решение. При нагревании воздуха в калорифере его влагосодержание остается неизменным:

$$\chi_2 = \chi_1. \quad (12.19)$$

Во время нахождения в сушильной камере влажность воздуха увеличивается. Этот процесс происходит при атмосферном давлении и адиабатически, поэтому энтальпия остается неизменной:

$$\bar{H}_3 = \bar{H}_2. \quad (12.20)$$

Определим сначала влагосодержание χ_1 входящего атмосферного воздуха по формуле (12.14):

$$\chi_1 = \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} \cdot \frac{\varphi p_{1\text{нп}}}{p_A - \varphi p_{1\text{нп}}} \approx 0,622 \cdot \frac{0,6 \cdot 2,33 \cdot 10^3}{10^5 - 0,6 \cdot 2,33 \cdot 10^3} \approx 0,009, \quad (12.21)$$

где $M_{\text{в}} = 28,95$ г/моль — молярная масса сухого воздуха; $M_{\text{п}} = 18$ г/моль — молярная масса водяных паров.

Теперь, учитывая для энтальпии выражение (12.15), записываем равенство (12.20) в виде

$$\bar{H}_{3\text{в}} + \chi_3 \bar{H}_{3\text{п}} = \bar{H}_{2\text{в}} + \chi_2 \bar{H}_{2\text{п}}. \quad (12.22)$$

Подставляя $\chi_2 = \chi_1$ (12.21) в (12.22), для χ_3 получаем:

$$\chi_3 = \frac{\bar{H}_{2\text{в}} - \bar{H}_{3\text{в}} + \chi_2 \bar{H}_{2\text{п}}}{\bar{H}_{3\text{п}}}. \quad (12.23)$$

Используя удельные энтальпии для сухого воздуха (12.16) и пара (12.17), окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \chi_3 &= \frac{\bar{C}_в(T_2 - T_3) + \chi_1(\bar{L} + \bar{C}_п T_2 [^\circ\text{C}])}{\bar{L} + \bar{C}_п T_3 [^\circ\text{C}]} = \\ &= \frac{1}{\bar{L} + \bar{C}_п T_3 [^\circ\text{C}]} \cdot \left[\bar{C}_в(T_2 - T_3) + \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} \cdot \frac{\varphi p_{1\text{нп}}}{p_A - \varphi p_{1\text{нп}}} (\bar{L} + \bar{C}_п T_2 [^\circ\text{C}]) \right] \approx \\ &\approx \frac{1,0048(95 - 35) + 8,8 \cdot 10^{-3} (2500 + 1,96 \cdot 95)}{2500 + 1,96 \cdot 35} \approx 0,033. \end{aligned} \quad (12.24)$$

Таким образом, влагосодержание воздуха увеличивается в $33/9 = 3,7$ раза. На практике для определения влагосодержания χ обычно используют графики $H(\chi)$, подобные приведенному на рис. 12.2.

Ответ:

$$\chi_3 = \frac{1}{\bar{L} + \bar{C}_п T_3 [^\circ\text{C}]} \cdot \left[\bar{C}_в(T_2 - T_3) + \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}} \cdot \frac{\varphi p_{1\text{нп}}}{p_A - \varphi p_{1\text{нп}}} (\bar{L} + \bar{C}_п T_2 [^\circ\text{C}]) \right] \approx 0,033.$$

12.4. ЖИДКИЕ РАСТВОРЫ

Растворение является сложным *физико-химическим процессом*. С физической точки зрения растворение — результат молекулярного движения и одновременно наличия взаимного сцепления молекул. В то же время процесс растворения относится к физико-химическим процессам, так как при растворении разрываются связи между молекулами исходных веществ и образуются новые связи между молекулами всех веществ, находящихся в растворе.

Первая количественная теория была создана для разбавленных растворов.

Жидким раствором называется однородная смесь двух или нескольких веществ, находящихся в жидком состоянии. Далее будем рассматривать только слабые идеальные растворы.

Слабым раствором называется достаточно разбавленный раствор, в котором можно не учитывать взаимодействие молекул растворенного вещества друг с другом и *описывать растворенное вещество в рамках модели идеального газа*, занимающего объем инертного растворителя.

Рассмотрение более насыщенных растворов требует учета химического фактора. Общей количественной теории пока не существует.

Теплота растворения. При разрыве связей между молекулами жидкости энергия поглощается (раствор охлаждается), а при установлении новых связей энергия выделяется (раствор нагревается). Суммарная энергия (выделяемая или поглощаемая) и называется теплотой растворения.

Растворение газов в большинстве случаев сопровождается выделением теплоты, так как между молекулами в газе взаимодействие очень слабое и энергии на разрыв связей практически не требуется. Теплота выделяется также при растворении кислот в воде.

Задача 12.6. Потенциал Гиббса для ν_b молей растворенного вещества равен химическому потенциалу вещества μ_b , умноженному на число молей ν_b :

$$G_{nb} = \nu_b \mu_b. \quad (12.25)$$

Применяя к растворенному веществу модель идеального газа и используя формулу $\mu_b = \mu^\circ + RT \ln p$ (8.111), получите выражение для химического потенциала растворенного вещества μ_b в зависимости от:

- 1) молярной концентрации $c_b = \nu_b/V$;
- 2) молярной доли $x_b = \nu_b/(\nu_b + \nu_p)$ вещества в растворе.

Решение.

1. Используя для растворенного вещества уравнение состояния идеального газа $pV = \nu_b RT$, выразим давление p через молярную концентрацию вещества $c_b = \nu_b/V$ (число молей в единице объема): $p = c_b RT$. Подставляя полученную формулу для давления в (8.111), получаем выражение для потенциала Гиббса через молярную концентрацию растворенного вещества:

$$\mu_b = \mu_b^* + RT \ln c_b, \quad (12.26)$$

где μ_b^* — часть химического потенциала, не зависящая от концентрации вещества в растворе.

2. Выразим молярную концентрацию c_b через *молярную долю* растворенного вещества в растворе:

$$x_b = \frac{v_b}{v_b + v_p}. \quad (12.27)$$

Пусть масса раствора равна $m_0 = m_b + m_p = \rho V$, где ρ — плотность раствора, V — объем, занимаемый раствором.

С учетом того, что $m_0 = v_b M_b + v_p M_p$, где M_b и M_p — молярные массы вещества и растворителя, молярную концентрацию растворенного вещества

$$c_b = \frac{v_b}{V} = \frac{v_b}{m_0 / \rho} = \frac{v_b \rho}{m_0}$$

можно записать в виде:

$$c_b = \frac{v_b \rho}{v_b M_b + v_p M_p}. \quad (12.28)$$

Деля числитель и знаменатель (12.28) на $v_b + v_p$ и учитывая, что

$$\frac{v_p}{v_b + v_p} = 1 - \frac{v_b}{v_b + v_p} = 1 - x_b,$$

получаем:

$$c_b = \frac{x_b \rho}{x_b M_b + (1 - x_b) M_p} = \frac{x_b \rho}{x_b (M_b - M_p) + M_p}. \quad (12.29)$$

Для слабых растворов можно воспользоваться приближением:

$$c_b \approx \frac{x_b \rho}{M_p}. \quad (12.30)$$

Подставляя (12.30) в (12.26), получаем зависимость химического потенциала растворенного вещества от его молярной доли:

$$\mu_b = \mu_b^{**} + RT \ln x_b, \quad (12.31)$$

где μ^{**} — часть химического потенциала, не зависящая от молярной доли вещества в растворе.

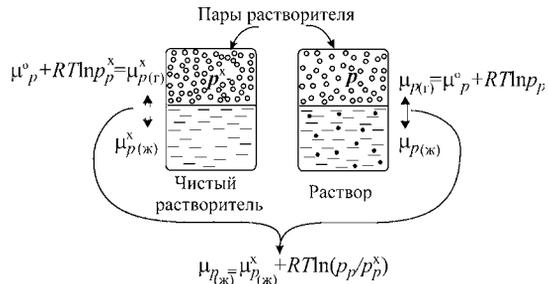
Ответ: $\mu_b = \mu_b^* + RT \ln c_b$, $\mu_b = \mu_b^{**} + RT \ln x_b$.

12.5. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. ЗАКОН РАУЛЯ

При любых процессах (химических превращениях, фазовых переходах, растворении и т. п.) после установления термодинамического равновесия химические потенциалы каждого компонента (1 и 2) в разных фазах (I и II) одинаковы: $\mu_1^I = \mu_1^{II}$ и $\mu_2^I = \mu_2^{II}$.

Рис. 12.3

Чистый растворитель и слабый раствор находятся в закрытых сосудах. Давление паров растворителя над чистым растворителем p_p^x больше, чем давление над раствором p_p : $p_p^x > p_p$. Для чистого растворителя химический потенциал в газовой фазе $\mu_{p(g)}^x$ равен химическому потенциалу в жидкой фазе $\mu_{p(жк)}^x$: $\mu_{p(жк)}^x = \mu_{p(g)}^x$. Аналогичное равенство имеется для растворителя в растворе: $\mu_{p(жк)} = \mu_{p(g)}$. Из двух равенств следует соотношение



Заметим, что *в ходе процесса* фазового превращения (например, при химической реакции) разность химических потенциалов отлична от нуля и стремится к нулю при переходе системы к равновесному состоянию.

Рассмотрим сначала ситуацию, когда *чистый жидкий растворитель* находится в термодинамическом равновесии со своим паром в закрытом контейнере (см. рис. 12.3). В равновесном состоянии химические потенциалы жидкости и пара одинаковы $\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{г}}$. Используя для химического потенциала пара выражение (8.111), имеем

$$\mu_{\text{ж}}^{\times} = \mu_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln p^{\times} \quad (12.32)$$

или

$$\boxed{\mu_{p(\text{ж})}^{\times} = \mu_p^{\circ} + RT \ln p_p^{\times}} \quad (12.33)$$

где $\mu_{p(\text{ж})}^{\times}$ — химический потенциал жидкого растворителя, μ_p° — часть химического потенциала паров растворителя, не зависящая от давления $p_p^{\times} = p^{\times}$ — давление насыщенных паров над чистым жидким растворителем. Значок « \times » означает отсутствие растворенных веществ.

Если в растворителе находится несколько компонентов растворенных веществ, то химический потенциал растворителя по-прежнему равен химическому потенциалу паров растворителя, иначе растворитель не был бы в равновесии:

$$\mu_{p(\text{ж})} = \mu_p^{\circ} + RT \ln p_p. \quad (12.34)$$

Исключая стандартный химический потенциал из уравнений (12.33) и (12.34), получаем:

$$\mu_{p(\text{ж})} = \mu_{p(\text{ж})}^{\times} + RT \ln(p_p / p_p^{\times}). \quad (12.35)$$

На основании экспериментальных данных Рауль предположил, что имеет место следующее соотношение:

$$\boxed{\frac{p_p}{p_p^{\times}} = \frac{v_p}{v_p + v_b} = x_p} \quad (12.36)$$

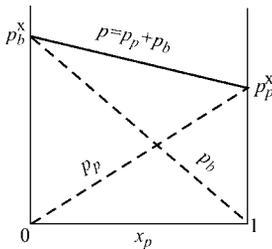


Рис. 12.4

Зависимость давления насыщенного пара растворителя p_p , давления паров растворенного вещества p_b и суммарного давления $p = p_p + p_b$ над идеальным раствором в зависимости от молярной доли растворителя x_p

Соотношение (12.36) называется **законом Рауля**: у идеальных растворов отношение давления насыщенного пара растворителя p_p над раствором к давлению насыщенных паров p_p^{\times} в отсутствие растворенных веществ равно молярной доле растворителя $x_p = \frac{v_p}{v_p + v_b}$ в растворе.

Действительно, для чистого растворителя $x_p = 1$, а при отсутствии растворителя в растворе ($x_p = 0$) и наличии только компонента b $p_p = 0$ (рис. 12.4).

Согласно закону Рауля давление над раствором $p = p_p + p_b$ меняется линейно при переходе от компонента b к чистому растворителю, т. е. с ростом молярной доли растворителя в растворе (рис. 12.4). Раство-

ры, которые подчиняются закону Рауля во всем интервале возможного состава, называются **идеальными**.

Если в воде растворено вещество b , то с ростом числа молей v_b растворенного вещества (пока раствор еще остается слабым) давление насыщенных паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$ согласно закону Рауля уменьшается.

С учетом (12.36) соотношение (12.35) принимает вид

$$\boxed{\mu_{p(\text{ж})} = \mu_{p(\text{ж})}^{\times} + RT \ln x_p} \quad (12.37)$$

и определяет связь химического потенциала $\mu_{p(\text{ж})}$ компонента жидкого раствора с молярной долей x_p данного компонента в растворе. Химический потенциал растворителя $\mu_{p(\text{ж})}$ уменьшается ($\mu_{p(\text{ж})} < \mu_{p(\text{ж})}^{\times}$) при растворении в нем какого-либо вещества, поскольку $x_p < 1$. Причем чем больше концентрация растворяемого вещества x_b , тем меньше x_p и меньше химический потенциал растворителя $\mu_{p(\text{ж})}$. Уменьшение химического потенциала $\mu = G = H - TS$ связано главным образом с увеличением энтропии за счет появления дополнительной разупорядоченности при введении примесей. Изменение энтальпии ΔH (за счет изменения химических связей) играет меньшую роль. А для идеальных растворов теплота растворения ΔH равна нулю.

Полная энергия Гиббса раствора:

$$G_n = \mu_b v_b + \mu_p v_p,$$

где μ_b и μ_p — химические потенциалы (энергия Гиббса в расчете на один моль) растворенного вещества и растворителя соответственно.

При изобарно-изотермическом введении dv_b молей вещества энергия Гиббса изменяется на следующую величину:

$$dG_n = \mu_b dv_b.$$

Задача 12.7. Определите изменение потенциала Гиббса при смешении v_p молей растворителя и v_b молей жидкости b .

Решение. До смешения потенциал Гиббса системы был равен

$$G_{\text{до}} = v_p \mu_{p(\text{ж})}^{\times} + v_b \mu_{b(\text{ж})}^{\times}.$$

После смешения, используя (12.37) для каждого компонента смеси, находим

$$G_{\text{после}} = v_p [\mu_{p(\text{ж})}^{\times} + RT \ln x_p] + v_b [\mu_{b(\text{ж})}^{\times} + RT \ln x_b]$$

и для функции Гиббса смешения получаем выражение

$$\boxed{\Delta G = G_{\text{после}} - G_{\text{до}} = vRT [x_p \ln x_p + x_b \ln x_b]} \quad (12.38)$$

которое совпадает с (12.11) при смешении идеальных газов. Так как молярная доля (молярная доля) никогда не бывает больше единицы, *всегда* $\Delta G < 0$, т. е. *процесс смешения в идеальном растворе идет самопроизвольно*.

Все результаты задач 12.6 и 12.7 справедливы для случая смешения жидкостей при образовании ими идеальных растворов. В отличие от газовой смеси идеальных газов, между молекулами которых полностью отсутствует

взаимодействие, в жидком растворе присутствует взаимодействие между молекулами, но оно считается *одинаковым* между молекулами растворителя $p-p$, растворенного вещества $b-b$ и между разными молекулами $p-b$.

В *реальных жидких растворах* взаимодействия $p-p$, $b-b$ и $p-b$ различны, и при смешении разрываются некоторые связи $p-p$ и $b-b$ и устанавливаются $p-b$ связи. Этот процесс сопровождается изменением энтальпии, которое для идеальных растворов равно нулю. Если $\Delta H > 0$ и превышает $T\Delta S > 0$, то должно быть $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$. Но в этом случае смешение жидкостей невозможно, и они будут расслаиваться.

Задача 12.8. В закрытый объем помещаются два закрытых сосуда с растворами. В первом сосуде в одном моле воды $v_p = 1$ моль растворено $m_x = 0,025$ г вещества с неизвестной молярной массой. Во втором сосуде в таком же количестве воды $v_p = 1$ моль растворено $m_{gl} = 0,018$ г глюкозы, молярная масса которой $M_{gl} = 180$ г/моль. Сосуды открывают и после установления термодинамического равновесия взвешивают. При этом оказывается, что часть $\Delta m = 2,805$ г растворителя перешла из первого сосуда во второй. Определите молярную массу неизвестного вещества.

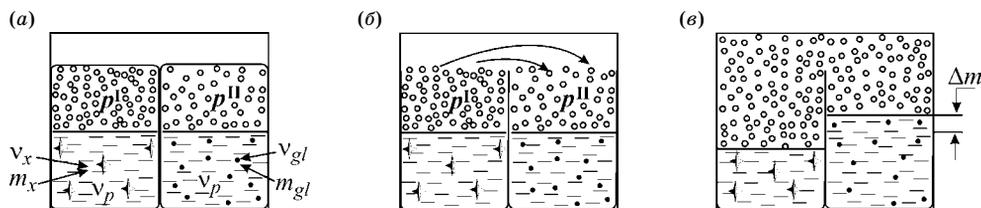


Рис. 12.5

В закрытом объеме находятся два сосуда с водными растворами. В первом сосуде растворено m_x граммов (v_x молей) вещества с неизвестной молярной массой. Во втором сосуде в таком же количестве воды растворено m_{gl} (v_{gl}) глюкозы (v_{gl}). Сосуды открывают — и устанавливается равновесное давление (б). В результате часть Δm растворителя переходит из первого сосуда во второй (в)

Решение. Если в растворах не совпадают молярные доли растворенных веществ (неизвестного вещества в одном сосуде и глюкозы — в другом), то, как следует из закона Рауля $\frac{p_p}{p_p^x} = 1 - \frac{v_b}{v_p + v_b}$, давление паров воды в этих сосудах разное (рис. 12.5а). Чтобы установилось одинаковое равновесное давление (рис. 12.5б), должны выравняться молярные доли растворенных веществ в обоих сосудах:

$$\frac{v_x}{v'_{H_2O} + v_x} = \frac{v_{gl}}{v''_{H_2O} + v_{gl}}, \quad (12.39)$$

где v_{gl} — число молей глюкозы во втором сосуде; v_x — число молей неизвестного вещества в первом сосуде; v'_{H_2O} , v''_{H_2O} — число молей растворителя (воды) после установления термодинамического равновесия в первом сосуде и во втором сосуде, соответственно. Таким образом, для обеспечения равновесия $\Delta m / M_{H_2O}$ молей воды должны испариться из первого сосуда и конденсироваться во втором сосуде:

$$v_{\text{H}_2\text{O}}'' = v_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta m / M_{\text{H}_2\text{O}} = v_p + \Delta m / M_p; \quad (12.40)$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}}' = v_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta m / M_{\text{H}_2\text{O}} = v_p - \Delta m / M_p. \quad (12.41)$$

Из (12.39) с учетом (12.40) и (12.41) для v_x получаем:

$$v_x = v_{gl} \frac{v_p - \Delta m / M_p}{v_p + \Delta m / M_p} = \frac{m_{gl}}{M_{gl}} \cdot \frac{v_p - \Delta m / M_p}{v_p + \Delta m / M_p}. \quad (12.42)$$

Зная число молей неизвестного вещества (12.42) и его массу m_x , определяем молярную массу:

$$M_x = \frac{m_x}{v_x} = M_{gl} \frac{m_x}{m_{gl}} \cdot \frac{v_p + \Delta m / M_p}{v_p - \Delta m / M_p} = 180 \frac{0,025}{0,018} \cdot \frac{1 + 2,805/18}{1 - 2,805/18} \approx 342,3 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Такую молярную массу имеет сахароза (тростниковый сахар).

$$\text{Ответ: } M_x = M_{gl} \frac{m_x}{m_{gl}} \cdot \frac{v_p + \Delta m / M_p}{v_p - \Delta m / M_p} \approx 342,3 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

12.6. ОСМОС. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

В основе широкого круга осмотических явлений (от греч. *ôsmós* — давление) лежит понижение химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества (12.37). В любых системах, в которых концентрация растворенного вещества различна в разных ее частях, возникает самопроизвольный переход растворителя из областей с меньшей концентрацией растворенного вещества в области, где концентрация растворенного вещества выше (химический потенциал меньше). Самопроизвольный переход растворителя приводит к выравниванию химических потенциалов во всех частях системы и переходу всей системы в состояние с более низким уровнем свободной энергии.

Пока существуют области раствора с разной концентрацией растворителя, между ними существует разность давлений. Эта разность давлений называется **осмотическим давлением**, которое, в общем случае, не является стационарным.

Наиболее наглядной статической моделью осмоса является процесс проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку из объема с чистым растворителем в раствор. В результате между раствором и чистым растворителем, разделенными полупроницаемой перегородкой (мембраной), возникает осмотическое давление.

Если взять животный пузырек, обладающий свойствами полупроницаемой перегородки, заполнить его, например, спиртом, завязать и опустить в воду, то молекулы воды, проникая в пузырек, раздуют его. Этот опыт можно проделать самостоятельно.

Рисунок 12.6 иллюстрирует возникновение осмотического давления. Трубку, заполненную водным раствором вещества и имеющую мембрану, проницаемую для молекул воды и не проницаемую для молекул растворенного вещества, помещают в сосуд с водой (см. рис. 12.6а). В качестве мембраны

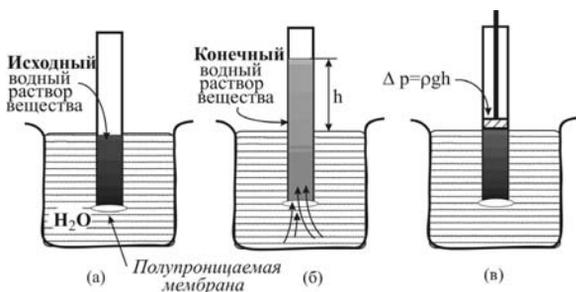


Рис. 12.6
Иллюстрация действия осмотического давления

используется пленка растительного или животного происхождения. Поскольку концентрация воды вне трубки больше, чем внутри, возникающий в результате диффузии поток молекул воды в трубку приводит к разбавлению раствора и увеличению его объема (рис. 12.6б). В состоянии равновесия гидростатическое давление столба раствора $\Delta p = \rho gh$ уравнивает осмотическое давление воды. Осмотическое давление воды можно уравновесить внешним давлением с помощью поршня (рис. 12.6в). В результате объем и концентрация водного раствора вещества вернуться к исходным значениям.

Термодинамика осмоса. Химический потенциал чистого растворителя выше, чем его потенциал в растворе. Так как в состоянии термодинамического равновесия химический потенциал растворителя с обеих сторон перегородки должен быть одинаков, растворитель перетекает туда, где его потенциал ниже, пока потенциалы не выравняются (рис. 12.6б). С другой стороны, так как химический потенциал возрастает с давлением, выравнивания химических потенциалов можно достичь, увеличивая давление в растворе (рис. 12.6в).

Задача 12.9. Покажите, что для разбавленных растворов осмотическое давление равно давлению идеального газа растворенного вещества:

$$p_{\text{ос}} = nk_{\text{B}}T \quad \text{или} \quad p_{\text{ос}} = \frac{\nu_b}{V} RT \quad (\text{закон Вант-Гоффа}), \quad (12.43)$$

где n и ν_b — концентрация молекул и число молей растворенного вещества в объеме V ; R — универсальная газовая постоянная. Растворенное вещество нелетучее, т. е. его нет в паровой фазе.

Решение. В отличие от процесса диффузии, который протекает неравномерно и не сопровождается совершением какой-либо работы, возникновение осмотического давления можно представить как равновесный процесс. Рассмотрим систему, изображенную на рис. 12.6. Для осуществления равновесного процесса перехода молекул из чистого растворителя в раствор приложим к поршню внешнюю силу, уравнивающую осмотическое давление. При равновесном изобарно-изотермическом процессе перехода молекул растворителя *полезная работа*, совершаемая системой, максимальна и равна взятому с обратным знаком изменению потенциала Гиббса (8.16):

$$\delta A' = -dG, \quad (12.44)$$

где полезная работа $\delta A'$ — это работа осмотического давления p_{oc} :

$$\delta A' = p_{oc} dV. \quad (12.45)$$

До начала перехода молекул растворителя энергия Гиббса для чистого растворителя, находящегося в сосуде:

$$G_{1p} = v_1 \mu_p^{**}, \quad (12.46)$$

а для растворителя в растворе, находящемся в трубке:

$$G_{2p} = v_2 \mu_p^{**} + v_2 RT \ln(1 - x_b). \quad (12.47)$$

После перехода dv молей растворителя из чистого растворителя в раствор и установления равновесия энергия Гиббса для чистого растворителя:

$$dG'_{1p} = (v_1 - dv) \mu_p^{**}, \quad (12.48)$$

для растворителя в растворе:

$$dG'_{2p} = (v_2 + dv) [\mu_p^{**} + RT \ln(1 - x_b)]. \quad (12.49)$$

Поскольку раствор слабый, в соотношении (12.49) не учитывалось изменение молярной доли растворенного вещества x_b .

Изменение энергии Гиббса системы «раствор — чистый растворитель»

$$dG = dG'_{2p} + dG'_{1p} - (dG_{2p} + dG_{1p})$$

с учетом (12.46)–(12.49) и условия $x_b \ll 1$ равно

$$dG = dv \cdot RT \ln(1 - x_b) \approx -dv \cdot RT \cdot x_b. \quad (12.50)$$

В формуле (12.45) изменение объема растворителя связано с переходом dv молей растворителя:

$$dV = dv \cdot \varpi_p = dv \cdot \frac{V}{v_p}, \quad (12.51)$$

где $\varpi_p = V/v_p$ — молярный объем растворителя.

Подставляя в (12.44) изменение энергии Гиббса (12.50) и выражение для работы (12.45) с учетом (12.51), получаем уравнение:

$$dv \cdot RT \cdot x_b = p_{oc} \cdot dv \frac{V}{v_p}. \quad (12.52)$$

Используя приближение

$$x_b = \frac{v_b}{v_b + v_p} \approx \frac{v_b}{v_p},$$

из (12.52) находим осмотическое давление:

$$p_{oc} = v_b \frac{RT}{V} \text{ (закон Вант-Гоффа),}$$

что и требовалось доказать.

Осмоз играет важное значение в процессе метаболизма клеток, при транспорте веществ через клеточную мембрану.



Рис. 12.7

Каракатица: придонный обитатель тропических и субтропических морей. Изменяет свой вес, используя явление осмоса

Благодаря осмосу подводный моллюск *каракатица* (длина туловища от 1 до 50 см, масса — до 12 кг) может изменять свой вес и тем самым — подъемную силу при погружении или всплытии. Гидростатический аппарат каракатицы представляет собой полость с жесткими стенками и с отверстием, затянутым полупроницаемой мембраной. Изменяя концентрацию солей в полости, каракатица вызывает или приток, или отток молекул воды из полости, что приводит к изменению ее веса.

Вопрос для самопроверки. Почему вымытые листья салата рекомендуют солить непосредственно перед самым употреблением?

Ответ: иначе листья быстро увянут из-за осмотического оттока воды.

12.7. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Температура замерзания, температура кипения, давление пара, осмотическое давление (см. рис. 12.6) — это четыре основных параметра растворов, которые называются *коллигативными* (взаимосвязанными) *свойствами*, зависящими только от количества растворенного вещества, но не от его природы. Под влиянием растворенных веществ коллигативные свойства раствора меняются *взаимосвязанно* и предсказуемо.

Задача 12.10. В жидком растворителе растворяется нелетучее (его нет в парах над растворителем) вещество b , молярная доля которого в растворе очень мала $x_b \ll 1$. Определите качественно, как изменяются температуры кипения и затвердевания раствора. Можно считать, что нелетучее растворенное вещество не растворяется в твердом растворителе. Насколько изменится температура кипения бензола при молярной доле растворенного вещества $x_b = 0,1$? При атмосферном давлении для чистого бензола температура кипения $T^* = 353,1$ К, энтальпия испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 30,8$ кДж/моль. Используйте уравнение Гиббса — Гельмгольца (8.48).

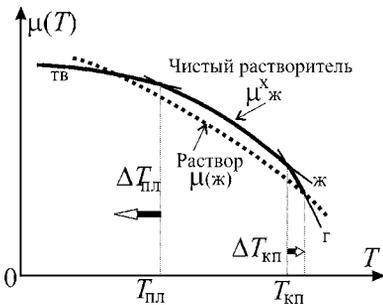


Рис. 12.8

Зависимость химического потенциала от температуры для чистого растворителя (сплошная линия) и для жидкого раствора (пунктирная линия). Температура плавления понижается, а температура кипения возрастает

Решение. В присутствии растворенного вещества химический потенциал жидкого растворителя уменьшается (12.37) $\Delta\mu_{p(\text{ж})} = \mu_{p(\text{ж})} - \mu_{p(\text{ж})}^* = RT \ln x_p$. Так как по условию задачи в газовой и твердой фазе растворителя вещество b отсутствует, можно считать, что в этих состояниях химический потенциал раствора равен химическому потенциалу чистого растворителя в соответствующей фазе. При этом температуры плавления и кипения раствора находятся как точки пересечения химического потенциала раствора (пунктирная кривая на рис. 12.8) и химического потенциала соответствующей фазы чистого растворителя (сплошная кривая). На рис. 12.8 представлены зависимости химического потенциала растворителя от температу-

ры при постоянном давлении для трех агрегатных состояний: сплошной линией — для чистого растворителя и пунктирной — для раствора.

Из рис. 12.8 следует, что у растворителя в присутствии растворенного вещества температура кипения повышается, а замерзания — понижается.

Равновесие между паром растворителя и растворителем в растворе описывается выражением $\mu_{p(r)}^\times = \mu_{p(ж)}$ или

$$\mu_{p(r)}^\times = \mu_{p(ж)}^\times + RT \ln x_p, \quad (12.53)$$

где индекс « \times » относится к чистому растворителю (в любой фазе).

Учитывая, что $x_p = 1 - x_b$, перепишем (12.53) в виде

$$\ln(1 - x_b) = \frac{\mu_{p(r)}^\times - \mu_{p(ж)}^\times}{RT},$$

или

$$\ln(1 - x_b) = \Delta G_{\text{исп}}(T)/(RT), \quad (12.54)$$

где $\Delta G_{\text{исп}}$ — изменение потенциала Гиббса при испарении одного моля.

На основании уравнения Гиббса — Гельмгольца (8.48) производная от правой части уравнения $\left. \frac{d(\Delta G_{\text{исп}}/T)}{dT} \right|_p = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T^2}$ и (12.54) записывается в виде дифференциального уравнения:

$$d[\ln(1 - x_b)] = -[\Delta H_{\text{исп}}/(RT^2)]dT. \quad (12.55)$$

Интегрируя (12.55) от состояния $x_b = 0$ при T^\times до x_b при $T = T^\times + \Delta T$ в приближении $\Delta H_{\text{исп}} \approx \text{const}$, получаем:

$$\begin{aligned} \ln(1 - x_b) &= [\Delta H_{\text{исп}}/R](1/T - 1/T^\times) \approx \\ &\approx -(\Delta T/T^2)\Delta H_{\text{исп}}/R. \end{aligned}$$

Так как $\ln(1 - x_b) \approx -x_b$ при $x_b \ll 1$, имеем $x_b \approx (\Delta T/T^2)\Delta H_{\text{исп}}/R$ и

$$\Delta T \approx \frac{R(T^\times)^2}{\Delta H_{\text{исп}}} x_b. \quad (12.56)$$

Используя (12.56) для бензола, находим

$$\Delta T \approx \frac{R(T^\times)^2}{\Delta H_{\text{исп}}} x_b = \frac{8,31 \cdot (353)^2}{30,8 \cdot 10^3} x_b = 33,6 \cdot x_b \text{ [K]}.$$

При молярной доле $x_b = 0,1$ любой нелетучей примеси температура кипения бензола повышается на $\Delta T \approx 3,4$ К.

Замечание. Возрастание температуры кипения раствора можно объяснить качественно. Так как давление насыщенных паров над раствором ниже, чем над чистым растворителем, кривая фазового равновесия смещается вниз по давлению (рис. 12.9). Таким образом, при фиксированном давлении температура кипения оказывается выше у раствора, чем у чистого растворителя.

Ответ: $\Delta T \approx \frac{R(T^\times)^2}{\Delta H_{\text{исп}}} x_b = 33,6 \cdot x_b = 3,4$ К.

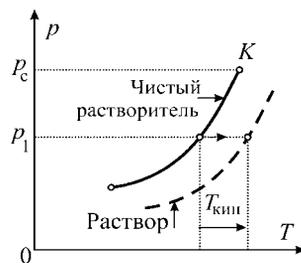


Рис. 12.9

Смещение вниз кривой фазового равновесия «жидкость — пар» для раствора относительно чистого растворителя приводит к повышению температуры кипения раствора (при фиксированном давлении)

12.8. ВОДА — УНИВЕРСАЛЬНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

Жизнь на Земле основана на соединениях углерода, и основные биологические процессы протекают в водной среде. Вода — универсальный растворитель, облегчающий протекание многих химических реакций. В качестве растворителя вода присутствует как вне клеток, так и внутри них. Свойства воды изменяются при растворении в ней других веществ. Для всех живых клеток характерно неравномерное и неравновесное распределение веществ и ионов между клеткой и окружающей средой. Среди этих распределений особое место занимают несимметричные распределения неорганических катионов — натрия и калия, магния и кальция.

Задача 12.11. В 1 л воды растворяется 1,00 моль идеального (не претерпевающего ни диссоциации, ни ассоциации) вещества (например, глицерина или глюкозы). Такой раствор называется **одномолярным** (1,00 М) водным раствором. При атмосферном давлении 760 мм рт. ст. температура заморозания одномолярного (1 М) водного раствора $-1,86^\circ\text{C}$ (0°C для чистой воды); температура кипения $10,0543^\circ\text{C}$ (100°C для чистой воды), а осмотическое давление достигает 22,4 атм.

Оцените по закону Вант-Гоффа величину осмотического давления при температуре раствора 27°C . Какое давление следовало бы создать, чтобы изменить температуру заморозания чистой воды на ту же величину $\Delta T = -1,86^\circ\text{C}$? Используйте полученные в задаче 11.11 данные по фазовому переходу «вода — лед».

Решение. Оценка осмотического давления по закону Вант-Гоффа (12.43) дает значение:

$$P_{\text{ос}} = \frac{\nu_b}{V} RT = \frac{1}{10^{-3}} \cdot 8,31 \cdot 300 \text{ Па} \approx 25 \cdot 10^5 \text{ Па} \sim 25 \text{ атм.}$$

С учетом ответа задачи 11.11 $\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\text{т-ж}} = \frac{T\Delta V_{\text{т-ж}}}{L_{\text{т-ж}}} = 7,45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{К}}{\text{Па}}$ получаем, что понижение температуры заморозания воды на $\Delta T = -1,86^\circ\text{C}$ происходит при увеличении давления на

$$\Delta p = \frac{\Delta T}{(dT/dp)_{\text{т-ж}}} = \frac{1,86}{7,45 \cdot 10^{-8}} = 2,5 \cdot 10^7 \text{ Па} \approx 250 \text{ атм.}$$

Таким образом, одинаковое изменение температуры заморозания на $-1,86^\circ\text{C}$ происходит или под давлением 250 атм, или при растворении одного моля идеального вещества в одном литре воды.

Еще раз обратим внимание на то, что изменения коллигативных свойств не зависят от химического строения молекул растворенного вещества, а определяются только количеством растворенных молекул, т. е. молярной концентрацией. Это означает, что при атмосферном давлении для 0,1 М раствора все изменения коллигативных свойств будут в 10 раз меньше, чем для 1 М: температура заморозания $-0,186^\circ\text{C}$, температура кипения $10,0543^\circ\text{C}$, а осмотическое давление 2,24 атм.

Ответ: $P_{\text{ос}} = \nu_b \frac{RT}{M} \approx 25 \text{ атм}$, $p = p_A + \Delta p = p_A + \frac{\Delta T}{(dT/dp)_{\text{т-ж}}} \approx 250 \text{ атм}$.

Способность воды изменять свои свойства под влиянием растворенных в ней веществ имеет важное *биологическое значение*. Так, например, благодаря двум причинам: 1) наличию в крови растворенных веществ, не способных проходить сквозь капиллярные мембраны (например, белков), и 2) диффузии воды из межклеточной жидкости в кровеносные капилляры, в крови создается более высокое осмотическое давление, что способствует заполнению сосудистой системы и предохраняет ее от коллапса. Кроме того, из-за наличия у рыб в крови растворенных веществ температура замерзания крови понижена, что позволяет пресноводным рыбам сохранять активность в воде при температуре, близкой к ее замерзанию.

Благодаря осмотическому давлению в растительных клетках жидкость из почвы поднимается по стволу деревьев на большую высоту. Соки *растений* представляют собой водные растворы различных солей, поэтому растворы замерзают при температуре ниже 0°C , и осенью после морозов при $-1-2^{\circ}\text{C}$ многие растения остаются зелеными. Зимой концентрация солей в соках растений возрастает за счет удаления лишней влаги, температура замерзания соков еще более понижается, что предохраняет растения от зимних морозов.

Задача 12.12. В стакане воды ($m_p = 200$ г) растворено $m_b = 5$ г соли NaCl. При какой температуре раствор будет кипеть, а при какой замерзнет? Считать, что молекулы соли полностью диссоциируют на ионы. Теплота испарения воды $\Delta H_{\text{исп}} = 40,66$ кДж/моль, теплота плавления льда $\Delta H_{\text{пл}} = 6,01$ кДж/моль. Давление атмосферное.

Решение. В полярных растворителях, каковым является вода, может происходить **электролитическая диссоциация** (от лат. *dissociatio* — разделение, разъединение) растворяемого вещества — полный или частичный обратимый распад молекул растворенного вещества на катионы и анионы. В водных растворах ионы разрушают водородные связи между молекулами воды и за счет ион-дипольного взаимодействия окружаются «прочными» гидратными оболочками из молекул воды.

Вследствие электролитической диссоциации увеличивается общее число частиц в растворе, что также приводит к *увеличению осмотического давления* раствора электролита по сравнению с растворами неэлектролитов, *понижению давления пара растворителя над раствором, изменению температуры кипения и замерзания.*

Молярная масса соли $M(\text{NaCl}) = 22,99 + 535,45 = 58,44$ г/моль, количество растворенных молей: $\nu(\text{NaCl}) = \frac{5}{58,44} = 0,086$ моль. В разбавленном растворе NaCl происходит полная диссоциация всех молекул на ионы, что приводит к увеличению числа растворенных частиц в два раза: $\nu_b = 2\nu(\text{NaCl}) = 0,172$ моль.

Число молей растворителя (воды) $\nu(\text{H}_2\text{O}) = \nu_p = 200/18 = 11,11$ моль, полное число молей в растворе $\nu_0 = \nu_p + \nu_b = 11,28$ моль, молярная доля примеси:

$$x_b = \frac{0,172}{11,28} \approx 0,015.$$

Используя уравнение (12.56) и данные: $\Delta H_{\text{исп}} = 40,66$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{пл}} = 6,01$ кДж/моль, находим:

$$\Delta T_{\text{кип}} \approx \frac{R(T_{\text{кип}}^{\times})^2}{\Delta H_{\text{исп}}} x_b = \frac{8,31 \cdot (373)^2}{40,66 \cdot 10^3} \cdot 0,015 \approx +0,43^{\circ}\text{C};$$

$$T_{\text{кип}} \approx 100,43^{\circ}\text{C};$$

$$\Delta T_{\text{пл}} \approx \frac{R(T_{\text{пл}}^{\times})^2}{\Delta H_{\text{пл}}} x_b = \frac{8,31 \cdot (273)^2}{6,01 \cdot 10^3} \cdot 0,015 = -1,55^{\circ}\text{C};$$

$$T_{\text{пл}} \approx -1,55^{\circ}\text{C}.$$

Концентрация данного раствора соответствует растворению 25 г соли в 1 л воды, т. е. молярность раствора $25/58,44 = 0,43$ М.

В пересчете для 0,1 М раствора температура замерзания составляет $-0,372^{\circ}\text{C}$, температура кипения $\sim 100,109^{\circ}\text{C}$.

Ответ: $T_{\text{кип}} \approx 100,43^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}} \approx -1,55^{\circ}\text{C}$.

Приложение 12.1.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ВЫВОД ЗАКОНА РАУЛЯ

Энергия Гиббса паров растворителя над раствором:

$$G_p = G_p^{\circ} + \nu RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (12.57)$$

в условиях термодинамического равновесия паров растворителя с растворителем равна химическому потенциалу *растворителя (жидкого)* (12.53), (рис. 12.10):

$$G_p^{\circ} + RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_p^{**} + RT \ln x_p. \quad (12.58)$$

Для *чистого растворителя*, находящегося в равновесии со своими насыщенными парами, условие равновесия — равенство энергии Гиббса пара G_p химическому потенциалу растворителя μ_p — записывается аналогично:

$$G_p^{\circ} + RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}^{\times} = \mu_p^{**}, \quad (12.59)$$

где $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\times}$ — давление насыщенных паров над чистым растворителем; G_p° — стандартная молярная энергия Гиббса для пара, не зависящая от давления пара; μ_p^{**} — часть химического потенциала растворителя, не зависящая от состава раствора.

Исключая μ_p^{**} из уравнений (12.58) и (12.59), получаем:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)}} = x_p. \quad (12.60)$$

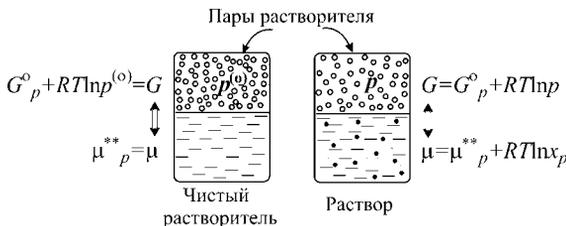


Рис. 12.10
К термодинамическому выводу закона Рауля

Так как $x_p = 1 - x_b$, (12.60) можно переписать в виде:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)}} = x_b. \quad (12.61)$$

Из соотношения (12.61) следует, что относительное изменение давления паров растворителя (воды) над раствором равно молярной доле растворенного вещества $x_b = \frac{v_b}{v_b + v_p}$. И с ростом числа молей v_b растворенного вещества (пока раствор еще остается слабым) давление насыщенных паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$ уменьшается согласно закону Рауля (ср. (12.60) и (12.36)).

Приложение 12.2. АДСОРБЦИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ РАСТВОРА

Задача 12.13. При температуре T в воде растворяется малое количество недиссоциирующего органического вещества (например, спирта или эфира). Масса растворенного вещества m , объем раствора V . В равновесном состоянии часть растворенного вещества находится в объеме раствора, часть — в поверхностном слое, площадь поверхности Σ . Пусть молярная концентрация вещества в объеме равна $c = \frac{v_b}{V}$, где v_b — число молей растворенного вещества. С помощью термодинамического метода выведите формулу Гиббса $\Omega = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_\Sigma$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения раствора, Ω [кг/м²] — избыток растворенного вещества, приходящийся на единицу площади поверхности, который называется **величиной адсорбции** (приложение 10.1).

Решение. При разной концентрации растворенного вещества в объеме и в поверхностном слое, т. е. при $\Omega \neq 0$, между поверхностным слоем и объемом раствора существует осмотическое давление, которое может изменяться с изменением параметров поверхностного слоя. Поэтому при изотермическом изменении состояния раствора следует учитывать работу осмотического давления $p_{\text{ос}}$ и работу сил поверхностного натяжения по изменению площади поверхности раствора:

$$\delta A_T = -\sigma d\Sigma + p_{\text{ос}} dV. \quad (12.62)$$

Поскольку изотермическая работа равна убыли свободной энергии $\delta A_T = -dF_T$, для дифференциала свободной энергии имеем:

$$dF_T = \sigma d\Sigma - p_{\text{ос}} dV. \quad (12.63)$$

Сравнивая (12.63) с дифференциалом свободной энергии (как функции площади поверхности и объема):

$$dF_T = \left(\frac{\partial F}{\partial \Sigma} \right)_V d\Sigma + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\Sigma dV, \quad (12.64)$$

находим:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \Sigma} \right)_V \quad \text{и} \quad -p_{\text{ос}} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\Sigma. \quad (12.65)$$

Дифференцируя (12.65) по перекрестным переменным:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \Sigma \partial V} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{\Sigma} \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 F}{dV \partial \Sigma} = - \left(\frac{\partial p_{oc}}{\partial \Sigma} \right)_V \quad (12.66)$$

и приравнявая смешанные производные, получаем:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{\Sigma} = - \left(\frac{\partial p_{oc}}{\partial \Sigma} \right)_V. \quad (12.67)$$

Массу растворенного вещества представим в виде

$$m = cV + \Omega \Sigma.$$

Отсюда выражаем концентрацию как функцию объема и площади поверхности:

$$c = \frac{m - \Omega \Sigma}{V}. \quad (12.68)$$

Запишем производные в равенстве (12.67) через производные по концентрации:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{\Sigma} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{\Sigma} \left(\frac{\partial c}{\partial V} \right)_{\Sigma} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial p_{oc}}{\partial \Sigma} \right)_V = \left(\frac{\partial p_{oc}}{\partial c} \right)_V \left(\frac{\partial c}{\partial \Sigma} \right)_V. \quad (12.69)$$

На основании (12.68)

$$\left(\frac{\partial c}{\partial V} \right)_{\Sigma} = - \frac{c}{V} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial c}{\partial \Sigma} \right)_V = - \frac{\Omega}{V}. \quad (12.70)$$

Подставляя (12.70) в (12.69), а затем в уравнение (12.67), получаем:

$$- \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{\Sigma} = \frac{\Omega}{c} \left(\frac{\partial p_{oc}}{\partial c} \right)_V. \quad (12.71)$$

По закону Вант-Гоффа $p_{oc} = \frac{v_b}{V} RT$ или $p_{oc} = cRT$ и

$$\left(\frac{\partial p_{oc}}{\partial c} \right)_T = RT. \quad (12.72)$$

Подставляя (12.72) в (12.71), имеем уравнение

$$- \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{\Sigma} = \frac{\Omega}{c} RT,$$

из которого находим величину адсорбции:

$$\Omega = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{\Sigma}. \quad (12.73)$$

Соотношение (12.73) называется **формулой Гиббса**.

Из нее следует, что накопление растворенного вещества в поверхностном слое $\Omega > 0$ (*адсорбция*) имеет место при уменьшении поверхностного натяжения с ростом концентрации $(\partial \sigma / \partial c)_{\Sigma} < 0$, и наоборот, поверхностный слой обеднен растворенным веществом $\Omega < 0$ (*десорбция*), если поверхностное натяжение растет с ростом концентрации $(\partial \sigma / \partial c)_{\Sigma} > 0$ (приложение 10.1).

Поверхностно-активные вещества накапливаются (адсорбируются) на поверхности раздела, т. е. как бы уплотняются в тонком слое.

Адсорбироваться могут не только растворенные в жидкости вещества, но и газы на поверхности твердых тел.

$$\text{Ответ: } \Omega = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{\Sigma}.$$

Приложение 12.3. ПОЛИМЕРЫ

Полимерная молекула имеет цепное строение и состоит из одинаковых или различных структурных единиц, называемых звеньями (мономерами, от моно и греч. *méros* — часть) цепи.

На рис. 12.11а в качестве примера изображена структура макромолекулы полиэтилена, химическая формула которой может быть записана в виде $(-\text{CH}_2-)_N$, где N — число звеньев в полимере. **Звено цепи** (в полиэтилене CH_2 -группа) — это группа атомов, соединенных друг с другом ковалентными связями. Число звеньев в макромолекулах синтетических полимеров может быть от сотен до десятков тысяч $N \sim 10^2 \div 10^4$ (короткие цепи полиэтилена с $N < 20$ могут служить пищей для некоторых микроорганизмов). Самые длинные биологические макромолекулы ДНК содержат миллиард звеньев ($N \sim 10^9$).

На рис. 12.11б приведен пример жесткоцепного полимера, который даже при высоких температурах стремится сохранить прямолинейную направленность.

Если в синтезе полимера участвуют только мономеры (у полиэтилена — это CH_2 -группы), обладающие двумя функциональными группами (т. е. группами, способными установить ковалентные связи с другими мономерами), то образуется линейная молекула (рис. 12.11). Число функциональных групп у звеньев определяет их валентность. Если же мономеры обладают тремя и более функциональными группами, то макромолекулы имеют разветвленное строение. Предельным случаем разветвленной макромолекулы является макроскопическая полимерная сетка.

Химическое строение звеньев и их взаимное расположение в цепи характеризуют **первичную структуру** макромолекул. Полимерные цепи в растворе представляют собой длинные нити, хаотически свернутые в пространстве и постоянно меняющие свою форму и размеры под действием тепловых хаотических воздействий молекул растворителя.

Расположение звеньев в пространстве, а также пространственное движение отдельных атомов или групп атомов определяют

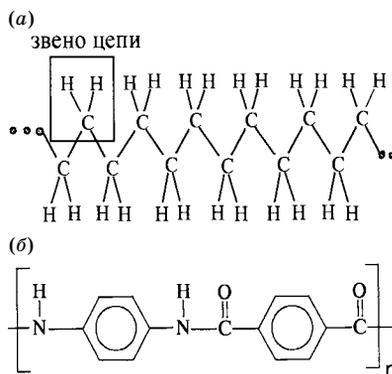


Рис. 12.11
Химическое строение гибкоцепного полимера — полиэтилена (а), звеньями которого являются CH_2 -группы; и жесткоцепного полимера — кевлара (б)

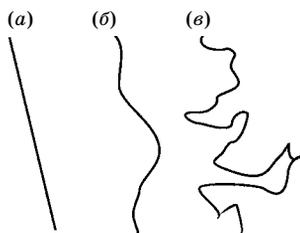


Рис. 12.12

Схематическое изображение жесткоцепной (а), полужесткоцепной (б) и гибкой (гибкоцепной) (в) макромолекул

конформационные свойства полимерных макромолекул и их **конформационную энтропию**, связанную с числом различных способов взаимного расположения звеньев. Вероятность перехода из одной конформации в другую характеризуется **термодинамической (статической) гибкостью** макромолекул. Схематическое изображение молекул с различной степенью гибкости представлено на рис. 12.12. Конформационные свойства обуславливают основные особенности биологических и синтетических полимеров.

Полимерные молекулы обладают большими размерами, большим набором конформаций, способностью к конформационным перестройкам при изменении температуры, растворителя и т. п., широким диапазоном гибкости.

Биологические макромолекулы в нормальных условиях обладают по крайней мере одной стабильной и прочной конформацией, имеющей наименьшую свободную энергию и называемой **нативной конформацией**. Различные конформации в органических молекулах могут возникать благодаря свободному вращению вокруг одинарных $C-C$ связей. При *изменении конформации* перемещения фрагментов имеют самосогласованный характер, так как смещение одного фрагмента зависит от смещения соседних. Таким образом, локальные перемещения фрагментов в определенной степени детерминированы силами взаимодействия с ближайшим окружением и наличием определенных степеней свободы у системы в целом. Поэтому *конформационная перестройка органических макромолекул осуществляется по определенной программе и представляет собой совокупность взаимосвязанных, самосогласованных перемещений отдельных фрагментов*.

В водной среде *конформация полипептидной цепи* определяется водородными связями (внутри- и межцепочечными), размером, формой, полярностью боковых групп и таким расположением молекул воды, которое обеспечивало бы максимальное значение энтропии для всей системы. Таким образом, *нативная структура устанавливается в результате действия энергетических и энтропийных факторов*.

Звенья цепи совершают тепловое движение. Особенно сильны колебания длинных поверхностных боковых групп (R-групп).

В растворах молекулярные глобулы совершают **броуновское движение**, а молекулы воды, адсорбированные на их поверхности, участвуют в двух видах движения: в броуновском (вместе с глобулой) и в поверхностном, характерном для молекул, находящихся в адсорбционном слое. При этом молекулы воды в адсорбционном слое непрерывно обмениваются местами с молекулами воды из объема раствора. Все виды молекулярного движения в растворах связаны между собой и оказывают взаимное влияние друг на друга.

Задача 12.14. Определите конформационную энтропию идеальной (отсутствуют взаимодействия между сегментами цепи) полимерной цепочки, описанной в задаче 1.18.

Решение. Термодинамическая вероятность состояния полимерной цепи с размером \mathbf{R} пропорциональна вероятности $\Gamma_G(\mathbf{R})$ (задача 1.18), описываемой распределением Гаусса:

$$\Gamma_{\tau/d}(\mathbf{R}) = Z\Gamma_G(\mathbf{R}), \quad (12.74)$$

где Z — некоторая функция, не зависящая от \mathbf{R} . Поэтому энтропия полимерной цепи с размером \mathbf{R} будет равна

$$S = k_B \ln \Gamma_{\tau/d}(\mathbf{R}) = k_B \ln Z + k_B \ln \Gamma_G(\mathbf{R}).$$

Используя для $\Gamma_G(\mathbf{R})$ соотношение (1.87), для энтропии полимерной цепочки получаем:

$$S(\mathbf{R}) = \text{const} - k_B \frac{3\mathbf{R}^2}{2L\ell}. \quad (12.75)$$

Часть свободной энергии $F = U - TS$, которая связана с энтропией системы, принимает вид:

$$F_S(\mathbf{R}) = -TS = -k_B T \ln \Gamma_{\tau/d}(\mathbf{R}) = k_B T \ln Z + k_B T \ln \Gamma_G(\mathbf{R}).$$

Таким образом, при увеличении \mathbf{R} (при растяжении полимерной цепочки) энтропия цепочки уменьшается (в пределе при полном вытягивании цепочки в отрезок прямой, $S \rightarrow 0$), а свободная энергия системы возрастает. Рост свободной энергии означает, что растяжению препятствует сила

$$f = -\frac{\partial F_S(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = -\frac{3k_B T}{L\ell} \mathbf{R} \quad (12.76)$$

— сила упругости цепочки, которая для полимерной цепочки связана с энтропией и имеет энтропийную природу. Этот же результат был получен в задаче 2.7 другим способом.

Заметим, что свободную энергию $F_S(\mathbf{R})$ (12.75) имеет цепочка, размер которой не ограничен внешними условиями (например, стенками сосуда).

Ответ: $S(\mathbf{R}) = \text{const} - k_B \frac{3\mathbf{R}^2}{2L\ell}.$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача D12.1. В одной части сосуда, описанного в задаче 12.2, находится один моль $v_1 = 1$ азота N_2 , а в другой — $v_2 = 3$ кислорода O_2 . В обеих частях сосуда температура $T = 25^\circ\text{C}$, давление $p = 1$ атм. Определите энтропию смешения и изменение потенциала Гиббса после открытия крана.

Ответ: так как начальные значения давления и температуры одинаковы, формула (12.5) может быть переписана в виде:

$$\Delta S = -R \left[v_1 \ln \frac{v_1}{v_1 + v_2} + v_2 \ln \frac{v_2}{v_1 + v_2} \right] = -Rv[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2], \quad (12.77)$$

а формула (12.11) в виде:

$$\Delta G = RT \left[v_1 \ln \frac{v_1}{v_1 + v_2} + v_2 \ln \frac{v_2}{v_1 + v_2} \right] = vRT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] = -T\Delta S, \quad (12.78)$$

где $x_i = v_i/v$ — молярная доля i -го компонента, а $v = v_1 + v_2$. Численные значения:

$$\Delta S = -R \left[v_1 \ln \frac{v_1}{v_1 + v_2} + v_2 \ln \frac{v_2}{v_1 + v_2} \right] = -R \left[\ln \frac{1}{4} + 3 \ln \frac{3}{4} \right] = 18,7 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G = RT \left[v_1 \ln \frac{v_1}{v_1 + v_2} + v_2 \ln \frac{v_2}{v_1 + v_2} \right] = -T \Delta S = -5570 \text{ Дж.}$$

Задача D12.2. Влажный воздух, имеющий температуру $T = 20^\circ\text{C}$, давление $p = 98 \text{ кПа}$ и относительную влажность $\varphi = 60\%$, находится в помещении, объем которого $V = 300 \text{ м}^3$. Определите массу водяных паров в помещении. Давление насыщенных паров при данной температуре $p_{\text{нп}} = 2,33 \text{ кПа}$.

Ответ: $m_{\text{п}} = \frac{\varphi p_{\text{нп}} V M_{\text{п}}}{RT} \approx \frac{0,6 \cdot 2,33 \cdot 10^3 \cdot 300 \cdot 18 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 293} \approx 3,1 \text{ кг.}$

Задача D12.3. Одно колено сообщающихся сосудов, между которыми поставлена полупроницаемая перегородка, заполнено одним литром воды, другое — литром раствора $m_b = 5 \text{ мг}$ метилового спирта CH_3OH в воде. Перегородка проницаема для молекул воды и непроницаема для молекул спирта. Первоначально уровни в обоих коленах были одинаковы. Определить разность уровней в коленах после установления равновесия. Сравнить с принципом сообщающихся сосудов. Температура комнатная.

Ответ: $\left. \begin{aligned} \rho_p g h = v_b \frac{RT}{V} \\ v_b = m_b / M_b \end{aligned} \right\} \Rightarrow h = \frac{m_b RT}{(\rho_{\text{H}_2\text{O}} + m_b / V) V M_b g} \approx \frac{m_b RT}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} V M_b g} = 3,9 \text{ см.}$

Задача D12.4. В одном литре воды растворили $m_b = 10 \text{ мг}$ вещества. Осмотическое давление измерялось по высоте h (рис. 12.6б): $h = 7,8 \text{ см}$. Определить молярную массу M_b растворенного вещества.

Ответ: $\left. \begin{aligned} \rho_p g h = v_b \frac{RT}{V} \\ v_b = m_b / M_b \end{aligned} \right\} \Rightarrow M_b = \frac{m_b RT}{V(\rho_{\text{H}_2\text{O}} + m_b / V) g h} \approx \frac{m_b RT}{V \rho_{\text{H}_2\text{O}} g h} = 32 \text{ г/моль.}$

Задача D12.5. В жидкости, для которой известны $\Delta H_{\text{исп}}$ и температура кипения T^* при атмосферном давлении, растворили нелетучее вещество. Температура кипения увеличилась на ΔT . Масса растворителя m_p , молярная масса M_p , масса растворенного вещества m_b . Определите молярную массу M_b растворенного вещества.

Ответ: молярная доля растворенного вещества определяется по изменению температуры кипения: $x_b \approx \frac{\Delta H_{\text{исп}} \cdot \Delta T}{R(T^*)^2}$ (12.56). Из $x_b = \frac{v_b}{v_p + v_b}$ следует

$$\frac{v_p}{v_b} = \frac{1}{x_b} - 1 \text{ и } \frac{M_b}{M_p} = \frac{m_b / v_b}{m_p / v_p} = \frac{m_b}{m_p} \left(\frac{1}{x_b} - 1 \right) = \frac{m_b}{m_p} \left[\frac{R(T^*)^2}{\Delta H_{\text{исп}} \cdot \Delta T} - 1 \right].$$

Задача D12.6. Какими станут температура кипения и замерзания воды ($m_p = 200$ г), если в ней растворить пять кусочков сахара ($M_b(\text{сахароза}) = 342,303$ г/моль, $m_b = 7,5$ г)? Давление атмосферное. Энтальпия испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 40,66$ кДж/моль и плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 6,01$ кДж/моль.

Ответ: количество растворенных молей: $\nu_b = \frac{5 \cdot 7,5}{342,303} \approx 0,022$ моль. Чис-

ло молей растворителя (воды) $\nu(\text{H}_2\text{O}) = \nu_p = 200/18 = 11,11$ моль, полное число молей в растворе $\nu_0 = \nu_p + \nu_b = 11,13$ моль, молярная доля примеси: $x_b = \frac{0,022}{11,13} \approx 2,0 \cdot 10^{-3}$.

Используя (12.56), получаем

$$\Delta T_{\text{кип}} \approx \frac{R(T_{\text{кип}}^{\times})^2}{\Delta H_{\text{исп}}} x_b = \frac{8,31 \cdot (373)^2}{40,66 \cdot 10^3} \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} \approx +0,06^{\circ}\text{C}, \quad T_{\text{кип}} \approx 100,06^{\circ}\text{C};$$

$$\Delta T_3 \approx \frac{R(T_3^{\times})^2}{\Delta H_3} x_b = \frac{8,31 \cdot (273)^2}{6,01 \cdot 10^3} \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} = -0,21^{\circ}\text{C}, \quad T_3 \approx -0,21^{\circ}\text{C}.$$

Задача D12.7. Требуется понизить температуру замерзания воды от нуля до -1°C . Это достигается двумя способами:

- 1) путем изменения давления на Δp_1 ;
- 2) путем растворения в воде сахарозы.

Определить, какое нужно создать Δp_1 в первом опыте, а также молярную долю сахарозы в растворе и возникающее осмотическое давление во втором опыте. Теплота плавления льда $L = 3,3 \cdot 10^5$ Дж/кг = 6,01 кДж/моль, удельный объем льда $\bar{V}_i = 1,09 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

Ответ: 1) давление увеличивается на

$$\Delta p_1 = \frac{\bar{L}}{T \Delta \bar{V}} = \frac{3,3 \cdot 10^5}{273 \cdot (1,09 - 1,00) \cdot 10^{-3}} \approx 134 \cdot 10^5 \text{ Па} = 134 \text{ атм};$$

2) молярная доля раствора $x_b = \frac{L \Delta T}{RT^2} = \frac{6,01 \cdot 10^3 \cdot (1 - 0)}{8,31 \cdot 273^2} \approx 0,010$. Пусть вода

взята в количестве 1 л, тогда число молей воды $\nu_p = 1/(18 \cdot 10^{-3}) \approx 55,6$. Из

$x_b = \frac{\nu_b}{\nu_p + \nu_b}$ находим $\nu_b = \frac{x_b \nu_p}{1 - x_b} = \frac{0,01 \cdot 55,6}{1 - 0,01} \approx 0,56$ и $p_{\text{ос}} = \frac{\nu_b}{V} RT = \frac{0,56}{10^{-3}} \cdot 8,31 \times 273 \approx 12,7$ атм.

Эксперимент не может подтвердить теорию, он может лишь опровергнуть ее.

А. Эйнштейн

13.1. ТЕРМОДИНАМИКА ЛАМИНАРНОГО ТЕЧЕНИЯ ГАЗА ПО ТРУБЕ

Задача 13.1. Рассмотрим стационарное ламинарное течение газа по трубе с уменьшающимся сечением (рис. 13.1а). Пусть скорость упорядоченного движения молекул газа в потоке не изменяется вдоль диаметра трубы, т. е. вся труба может считаться трубкой тока (п. 14.5). Рассмотрим малый объем газа I между сечениями трубы, скорость упорядоченного движения (скорость течения) в которых изменяется от u до $u + du$ (на рис. 13.1 сечения обозначены Σ_1 и Σ_2). Газ получает теплоту от внешнего источника. Удельное количество теплоты, поступающее к выделенному объему газа за время dt , равно δQ . Определите изменение удельной энтальпии $d\bar{H}$ данного объема газа за то же время dt . Трением газа о стенки трубки пренебrecь.

Решение. Выделенный объем газа, находящийся между сечениями Σ_1 и Σ_2 , за время dt переместится из состояния I (горизонтально заштрихованный объем) в состояние II (вертикальная штриховка) (рис. 13.1б).

Работу газа в данной задаче можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\delta A = \delta A' + \delta A'', \quad (13.1)$$

где $\delta A'$ — работа газа, идущая на увеличение кинетической энергии выделенной массы газа; $\delta A''$ — работа газа против сил статического давления (**работа проталкивания**).

Средняя часть выделенного объема газа V_c не изменяет своего состояния. В состоянии I газ занимает объем $V_1 + V_c$, в состоянии II — объем $V_2 + V_c$. Работа газа $\delta A'$ равна разности кинетических энергий объемов газа V_2 и V_1 :

$$\delta A' = \frac{1}{2} \Delta m_2 u_2^2 - \frac{1}{2} \Delta m_1 u_1^2, \quad (13.2)$$

где скорость в сечении Σ_1 равна u , а в сечении Σ_2 — $u_2 = u + du$.

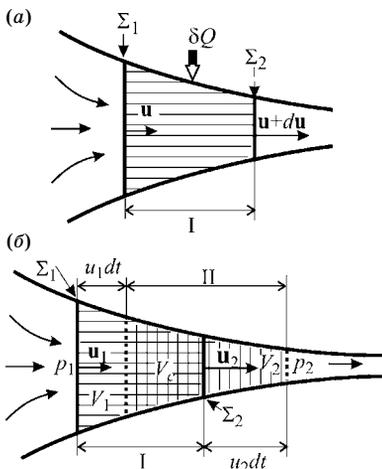


Рис. 13.1
Стационарное течение газа по трубе (к задаче 13.1)

Из-за неразрывности потока масса газа в объемах V_1 и V_2 одинакова $\Delta m_1 = \Delta m_2$, т. е. поток массы постоянен $\Delta m/dt = \text{const}$:

$$\Delta m_1 = \rho_1 V_1 = \rho_2 V_2 = \Delta m_2 = \Delta m, \quad (13.3)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности газов в объемах V_1 и V_2 , соответственно.

С учетом (13.3) элементарная работа (13.2) по увеличению кинетической энергии может быть записана в виде:

$$\delta A' = \Delta m \cdot u du. \quad (13.4)$$

Эта часть работы газа может быть использована и переведена в другие виды энергии, например, газовый поток может вращать колесо турбины, совершая **техническую работу** $\delta A_{\text{тех}} = \delta A' = \Delta m \cdot u du$.

Работа газа против сил статического давления (работа проталкивания) равна произведению силы давления ($p\Sigma$) на перемещение $u dt$ в обоих сечениях (с учетом знаков):

$$\delta A'' = -(p_1 \Sigma_1) u_1 dt + (p_2 \Sigma_2) u_2 dt = -p_1 V_1 + p_2 V_2,$$

где p_1 — статическое давление газа в сечении Σ_1 ; p_2 — статическое давление в сечении Σ_2 .

Таким образом, элементарная работа по проталкиванию:

$$\delta A'' = d(pV). \quad (13.5)$$

Подставляя выражения (13.4) и (13.5) в (13.1), получаем:

$$\delta A = d(pV) + \Delta m \cdot u du. \quad (13.6)$$

Из I начала термодинамики для δQ имеем:

$$\delta Q = dU + d(pV) + \Delta m \cdot u du,$$

и учитывая, что $U + pV = H$,

$$\delta Q = dH + \Delta m \cdot u du.$$

Разделив полученное выражение на Δm , получаем значение удельной теплоты и удельной энтальпии:

$$\begin{aligned} \delta \bar{Q} &= d\bar{H} + u du, \\ d\bar{H} &= \delta \bar{Q} - u du. \end{aligned} \quad (13.7)$$

Таким образом, количество теплоты, подводимое к движущемуся газу, идет на увеличение его энтальпии и кинетической энергии направленного движения потока.

Замечания.

1. Если процесс истечения газа является адиабатическим $\delta Q = 0$, то техническая работа $\delta \bar{A}_{\text{тех}} = u du$ совершается за счет уменьшения энтальпии газа (13.7):

$$u du = -d\bar{H}.$$

2. Учитывая, что $\delta A = p dV$, запишем (13.6) в виде

$$p dV = d(pV) + \Delta m \cdot u du. \quad (13.8)$$

Отсюда для технической работы находим:

$$\delta \bar{A}_{\text{тех}} = u du = p d\bar{V} - d(p\bar{V}), \quad \Delta \bar{A}_{\text{тех}} = \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} p d\bar{V} - (p_2 \bar{V}_2 - p_1 \bar{V}_1).$$

Используя (13.8), элементарную техническую работу можно также записать в виде:

$$u du = -\bar{V} dp, \quad (13.9)$$

где \bar{V} — объем единицы массы. Из (13.9) следует, что знаки du и dp всегда противоположны, так как скорость увеличивается там, где падает давление.

Ответ: $d\bar{H} = \delta \bar{Q} - u du$.

13.2. ДЕТАНДИРОВАНИЕ И ДРОССЕЛИРОВАНИЕ

Для решения практической задачи **сжижения газов** следует сблизить молекулы и уменьшить скорость их движения. Первая задача решается путем сжатия газа с помощью компрессоров. Сжатие может привести к ожижению только в том случае, если оно проводится при температуре ниже критической (гл. 9).

Для понижения температуры газа его заставляют совершать работу при адиабатическом расширении. Обратимое адиабатическое расширение в холодильных машинах производится в **детандерах** (расширительных цилиндрах) и называется **детандированием**.

Необратимое адиабатическое расширение происходит при дросселировании. **Дросселирование** (от нем. *drosseln* — душить) (мятие, торможение) — понижение давления газа или жидкости при их прохождении через гидродинамическое сопротивление (кран, вентиль, задвижка, клапан) без совершения работы и подвода теплоты (адиабатически). Путем дросселирования пара регулируется мощность подачи его в паровые турбины. Аналогичная дроссельная заслонка для регулирования мощности имеется в карбюраторах двигателей внутреннего сгорания. Путем многократного дросселирования достигается сжижение газов. Процесс дросселирования, вообще говоря, является необратимым процессом. Однако для изучения основных особенностей этого процесса можно использовать приближение медленного обратимого процесса.

Задача 13.2. Определите дифференциальное изменение температуры газа с ростом давления $(\partial T / \partial p)_S$ при детандировании. Считать известными теплоемкость газа C_p , коэффициент теплового расширения α_p и начальные

$$dH = T dS + V dp = V dp.$$

Используя для дифференциала энтальпии dH выражение в переменных (p, T) : $dH = C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp$ (8.70), получаем:

$$C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp = V dp. \quad (13.10)$$

Из (13.10) окончательно находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T(\partial V/\partial T)_p}{C_p} = TV \frac{\alpha_p}{C_p}. \quad (13.11)$$

Так как для любого газа $(\partial V/\partial T)_p > 0$, любой газ при адиабатическом обратимом расширении ($dp < 0$) всегда охлаждается ($dT < 0$).

Замечание. Для решения задачи можно было непосредственно использовать выражение для дифференциала энтропии в (p, T) параметрах $dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$ (8.71) при $dS = 0$.

Ответ: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = TV \frac{\alpha_p}{C_p}$.

13.3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ — ТОМСОНА. ТЕМПЕРАТУРА ИНВЕРСИИ

Задача 13.3. Пусть имеется теплоизолированный цилиндр, разделенный пористой перегородкой A (рис. 13.2) с достаточно низкой теплопроводностью. Пористой перегородкой может служить пробка из ваты. По разные стороны перегородки один и тот же газ занимает объемы V_1 и V_2 и находится под разными, но постоянными давлениями p_1 и p_2 , соответственно. Если $p_1 = p_2 + \Delta p$, то газ медленно просачивается через пористую перегородку из объема V_1 в объем V_2 . Процесс просачивания газа является дросселированием. Для поддержания давлений p_1 и p_2 постоянными по мере просачивания газа поршень Π_1 вдвигается в цилиндр, объем V_1 уменьшается и над газом совершается работа, а поршень Π_2 — выдвигается из цилиндра, благодаря чему сам газ совершает работу. Данный процесс расширения газа называется **процессом Джоуля — Томсона**. При этом выполняются одновременно два условия: 1) *адиабатическая изоляция* цилиндра и 2) *поддержание постоянными давлений* в обеих частях цилиндра.

1. Покажите, что, в отличие от процесса Гей-Люссака, для которого неизменной остается внутренняя энергия $U = \text{const}$, процесс Джоуля — Томсона является *изоэнтальпическим*.

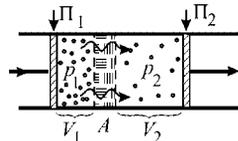
2. Найдите дифференциальное изменение температуры газа в процессе дросселирования при малом изменении его давления dT/dp .

3. **Температурой инверсии** называется такая исходная температура газа (до дросселирования), которая не меняется в процессе дросселирования. Получите формулу для вычисления температуры инверсии.

Решение. 1. Рассмотрим процесс дросселирования некоторого количества газа, который в первой части цилиндра занимает объем V_1 и находится под

Рис. 13.2

В теплоизолированной трубке между медными сетками помещена пробка из ваты (1). Между пробкой и первым поршнем Π_1 находится газ под постоянным давлением p_1 , а между пробкой и поршнем Π_2 — газ под постоянным давлением $p_2 < p_1$



давлением p_1 , а когда проникает во вторую часть цилиндра, занимает объем V_2 под давлением p_2 . Работа газа в процессе дросселирования, пока он еще находится в первой части цилиндра, имеет отрицательное значение (работа совершается над газом): $\Delta A_1 = -p_1 V_1$, а при переходе во вторую часть — положительное (работу совершает сам газ): $\Delta A_2 = p_2 V_2$. Поскольку процесс расширения производится адиабатически ($\Delta Q = 0$), согласно I началу термодинамики $\Delta U = -\Delta A$, где $\Delta U = U_2 - U_1$ — изменение внутренней энергии этого газа, а $\Delta A = \Delta A_1 + \Delta A_2$. Таким образом, получаем: $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$ или $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$, т. е. в процессе дросселирования *энтальпия газа остается постоянной*:

$$H = \text{const.} \quad (13.12)$$

Заметим, что условие постоянства энтальпии можно было получить, основываясь на результате задачи 13.1 $\delta \bar{Q} = d\bar{H} + u du$ (13.7), где для адиабатического процесса $\delta \bar{Q} = 0$, а изменением скорости при медленном протекании газа можно пренебречь $du \approx 0$.

2. Изменение температуры dT при малом изменении давления dp называется **дифференциальным эффектом Джоуля — Томсона**. Для вычисления дифференциального эффекта воспользуемся формулой (8.70) для дифференциала энтальпии в переменных T и p :

$$dH = C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp,$$

из которой при $dH = 0$ (13.2) получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - 1 \right]. \quad (13.13)$$

$(\partial T / \partial p)_H$ называется **коэффициентом Джоуля — Томсона**. Поскольку $(\partial V / \partial T)_p / V = \alpha_p$ — изобарический коэффициент теплового расширения, окончательно для дифференциального эффекта находим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} [T \alpha_p - 1]. \quad (13.14)$$

3. Из дифференциального эффекта Джоуля — Томсона (13.14) можно вычислить **температуру инверсии** по следующей формуле:

$$T_i = 1 / \alpha_p, \quad (13.15)$$

при которой $(\partial T / \partial p)_H = 0$.

Примечания. 1. При атмосферном давлении большинство газов (табл. 13.1) имеет достаточно высокую температуру инверсии (около 600°C). Исключение составляют водород ($T_{\text{инв}} = -80^\circ\text{C}$) и гелий ($T_{\text{инв}} = -222,5^\circ\text{C}$).

2. Процесс дросселирования используется как для охлаждения газов, так и для их ожижения. Поэтому информация о температуре инверсии является очень важной. Например, чтобы при дросселировании температура водорода снижалась, его необходимо сначала охладить (например, жидким воздухом) до температуры ниже 200 K .

Температуры инверсии и критические температуры
некоторых газов при 760 мм рт. ст.

Газ	Критическая температура, К	Температура инверсии, К	Газ	Критическая температура, К	Температура инверсии, К
Гелий-4, He	5,2	50,6	Воздух (21% O ₂)	132,5	603
Водород, H ₂	33,2	193	Кислород, O ₂	154,8	893
Азот, N ₂	126,3	621	Метан, CH ₄	191,1	968

3. По экспериментально определяемому коэффициенту Джоуля — Томсона $\alpha_{D-T} = (\partial T / \partial p)_H$ и известной также из опытов теплоемкости C_p вычисляется одна из важнейших характеристик реальных газов — энтальпия. Из (8.70):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] = -V(T\alpha_p - 1),$$

а используя (13.14), имеем:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\alpha_{D-T} C_p.$$

$$\text{Ответ: } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - 1 \right], \quad T_i = 1/\alpha_p.$$

Задача 13.4. Получить формулу дифференциального эффекта Джоуля — Томсона для газа Ван-дер-Ваальса, пренебрегая квадратами и более высокими степенями постоянных a и b уравнения Ван-дер-Ваальса.

Решение. Используя для коэффициента Джоуля — Томсона формулу $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1)$ (13.14) и выражение для коэффициента изобарического расширения газа Ван-дер-Ваальса (9.17), имеем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\frac{2a}{RT}(1-b/V)^2 - b}{C_p \left[1 - \frac{2a}{RTV}(1-b/V)^2 \right]}. \quad (13.16)$$

Знак изменения температуры в процессе Джоуля — Томсона (в отличие от процесса Гей-Люссака и детандирования) зависит от соотношения сил отталкивания и притяжения в газе, т. е. для конкретного газа (a и b заданы) — от его объема (плотности) и температуры.

Из (13.16) (или (13.15)) находим температуру инверсии, при которой эффект Джоуля — Томсона для газа Ван-дер-Ваальса равен нулю:

$$T_i = \frac{2a(V-b)^2}{RbV^2}. \quad (13.17)$$

Для достаточно высоких температур можно получить зависимость давления от температуры инверсии для газа Ван-дер-Ваальса (сплошная линия на рис. 13.3а):

$$p = \frac{2}{3b} RT_i - \frac{1}{3a} RT_i^2.$$

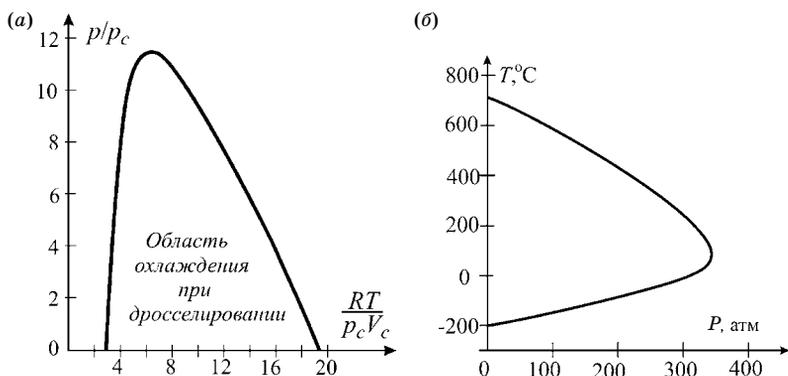


Рис. 13.3

Кривая инверсии (зависимость давления от температуры) в приведенных координатах: p/p_c , и $RT/(p_c V_c)$ (а). Инверсионная кривая для воздуха, рассчитанная по уравнению Ван-дер-Ваальса (б)

Кривая инверсии (зависимость давления от температуры инверсии), представленная на рис. 13.3а в приведенных координатах: p/p_c , и $RT/(p_c V_c)$, где p_c — критическое давление, V_c — молярный критический объем, совпадает для большинства газов. Она отклоняется от изображенной на рис. 13.3а только для легких газов: гелия и водорода. На рис. 13.3б изображена инверсионная кривая для воздуха, рассчитанная по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Пренебрежение квадратичными членами по a и b означает выполнение условий:

$$\frac{b}{V} \ll 1 \text{ и } \frac{2a}{RTV} \ll 1. \quad (13.18)$$

Это возможно при не очень больших давлениях, до $(10^7 - 10^8)$ Па. При указанных приближениях (13.18) уравнение (13.16) приобретает вид:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \approx \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right). \quad (13.19)$$

Из (13.19) находим температуру инверсии, при которой дифференциальный эффект Джоуля — Томсона для газа Ван-дер-Ваальса при указанных приближениях равен нулю:

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (13.20)$$

При температуре опыта $T < T_i$ дифференциальный эффект положительный $(\partial T/\partial p)_H > 0$, т. е. при просачивании в область с меньшим давлением температура понижается — **положительный эффект Джоуля — Томсона**. И наоборот, при температуре опыта $T > T_i$ эффект Джоуля — Томсона отрицательный, $(\partial T/\partial p)_H < 0$, т. е. в процессе дросселирования температура газа повышается.

Замечание. При приближениях (13.18) зависимость температуры инверсии от объема отсутствует. Другими словами, температура инверсии в виде (13.20) — предельное значение при $V \rightarrow \infty$.

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

Задача 13.5. Определить, при каких температурах гелий в опыте Джоуля — Томсона охлаждается при дросселировании, если критическая температура гелия $T_c = 5,2 \text{ К}$, а состояние гелия описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

Решение. Критическая температура и температура инверсии газа связаны с постоянными Ван-дер-Ваальса соотношениями:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad T_i = \frac{2a}{Rb}.$$

Поделив почленно, получаем:

$$T_i = 6,75T_c = 6,75 \cdot 5,2 \approx 35 \text{ К}.$$

Следовательно, если $T < 35 \text{ К}$, то гелий при дросселировании охлаждается.

Замечание. Формула (13.19) для изменения температуры в опыте Джоуля — Томсона получена в грубом приближении, но довольно хорошо согласуется с опытом. Опыт дает $T_i = 52 \text{ К}$; более точные расчеты — $50,5 \text{ К}$.

В реальных условиях дросселирование гелия проводится при $\Delta p \approx 3 \cdot 10^6 \text{ Па}$ (интегральный эффект). Температура инверсии в этом опыте $\approx 14 \text{ К}$.

Ответ: $T < T_i = 6,75T_c \approx 35 \text{ К}$.

13.4. ИНТЕГРАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ — ТОМСОНА

Задача 13.6. Интегральный эффект Джоуля — Томсона для газа Ван-дер-Ваальса. Найти понижение температуры воздуха при его дросселировании, если разность давлений $\Delta p = 10^5 \text{ Па}$. Опыт проводится при $T = 300 \text{ К}$. Постоянные Ван-дер-Ваальса для воздуха: $a = 0,139 \text{ м}^6 \text{ Па/моль}^2$, $b = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$. Теплоемкость воздуха $C_p = 29,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

Решение. Поскольку давления по разные стороны перегородки отличаются на конечное значение, процесс Джоуля — Томсона можно представить в виде последовательности квазистатических процессов, в каждом из которых давление меняется на бесконечно малое значение dp . В результате интегрирования (13.19) получаем **интегральный эффект**:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right). \quad (13.21)$$

Воспользовавшись (13.21), находим изменение температуры воздуха при дросселировании:

$$\Delta T = -\frac{10^5}{29,4} \left(\frac{2 \cdot 0,139}{8,31 \cdot 300} - 3,9 \cdot 10^{-5} \right) = -0,24 \text{ К}.$$

Ответ: $\Delta T = -0,24 \text{ К}$.

Задача 13.7. Температура инверсии интегрального эффекта у газа Ван-дер-Ваальса. Предполагая, что газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, найти уравнение кривой инверсии $T_i(V)$ — зависимость температуры инверсии от начального объема для интегрального эффекта Джоуля — Томсона, т. е. уравнение такой кривой в координатной плоскости T_i-V , при переходе через которую эффект Джоуля — Томсона меняет знак.

Решение. Для вычисления интегрального эффекта Джоуля — Томсона в случае газа Ван-дер-Ваальса удобнее исходить непосредственно из условия постоянства энтальпии (13.12). Предположим, что в конечном состоянии газ достаточно разрежен и ведет себя как идеальный газ. Для внутренней энергии газа в начальном состоянии используем известное выражение (9.8). Тогда уравнение (13.12) для моля газа запишется в следующем виде:

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1 = C_V T_2 + p_2 V_2.$$

Учитывая, что для газа Ван-дер-Ваальса $p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2}$, а для идеального газа $p_2 V_2 = RT_2$, получаем:

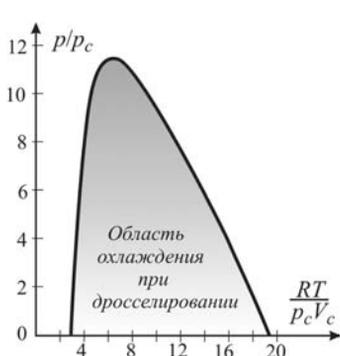


Рис. 13.4
Кривая инверсии интегрального эффекта Джоуля — Томсона

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = (C_V + R) T_2.$$

Отсюда легко найти интегральное изменение температуры:

$$(T_2 - T_1)(C_V + R) = \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1},$$

или в приближении $C_V + R = C_p$:

$$\Delta T = \frac{1}{C_p} \left[\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right].$$

Уравнение кривой инверсии получим, положив $\Delta T = 0$:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \left[1 - \frac{b}{V_1} \right]. \quad (13.22)$$

График зависимости (13.22) T_i от начального объема V_1 представлен на рис. 13.4.

Если перед дросселированием состояние газа (T_1, V_1) соответствует точке, лежащей на кривой инверсии, то в процессе дросселирования $\Delta T = 0$, если точка находится в области затемнения, то температура газа понижается ($\Delta T < 0$), если в светлой области — газ нагревается ($\Delta T > 0$). Чтобы газ, имеющий объем V_1 , охладился в процессе Джоуля — Томсона, его температура T

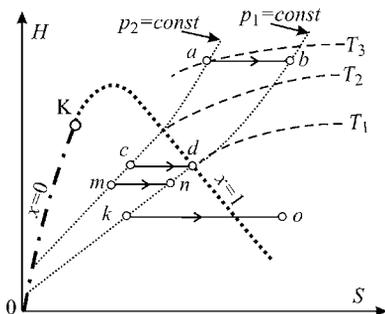


Рис. 13.5
Область насыщенного пара ограничена пограничными кривыми для степени сухости $x = 0$ (штрихпунктирная кривая) и $x = 1$ (пунктирная полужирная кривая), пересекающаяся с $x = 0$ в критической точке K). Изотермы — штриховые линии, изобары — пунктирные линии, совпадающие с изотермами в области двухфазных состояний (в области насыщенного пара)

должна быть меньше T_i (рис. 13.4). Для достаточно разреженного газа температура инверсии равна $2a/Rb$, т. е. совпадает с температурой инверсии (13.15) дифференциального эффекта Джоуля — Томсона.

$$\text{Ответ: } T_i = \frac{2a}{Rb} \left[1 - \frac{b}{V_1} \right].$$

Примечание о дросселировании насыщенного пара. Рассмотрим процесс дросселирования водяного пара на H – S -диаграмме, где он изображается в виде отрезка горизонтальной прямой (рис. 13.5).

Ненасыщенный (перегретый) пар при дросселировании остается перегретым ($a \rightarrow b$). Насыщенный пар, в зависимости от его начальной степени сухости и разности давлений, может остаться насыщенным ($m \rightarrow n$) или стать сухим ($c \rightarrow d$), или ненасыщенным ($k \rightarrow o$).

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача D13.1. Покажите, что разность теплоемкостей $C_p - C_V$ при температуре инверсии T_i равна $C_p - C_V = V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$.

Ответ: используя соотношение (8.73) $C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ в точке инверсии, для которой $T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V$ (13.15), получаем искомое равенство.

Задача D13.2. Сравните понижение температуры газа при дросселировании $(dT)_H$ и адиабатическом расширении $(dT)_S$, определив их разность при одном и том же понижении давления dp .

Ответ: используя выражение $dS(T, p)$ (8.71) для адиабатического процесса (при $dS = 0$), имеем $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{TV}{C_p} \alpha_p$. Для процесса дросселирования $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1)$ (13.14). Таким образом, для разности температурных эффектов получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{TV}{C_p} \alpha_p - \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1) = \frac{V}{C_p}.$$

Полученный результат показывает, что для понижения температуры целесообразнее использовать адиабатическое расширение, а не дросселирование. Однако процесс дросселирования может регулироваться степенью открытости дроссельного вентиля. Поэтому в холодильных установках используется дросселирование, а не детандирование.

Задача D13.3. Вычислите коэффициент дифференциального эффекта Джоуля — Томсона для газа Ван-дер-Ваальса. Константы уравнения Ван-дер-Ваальса равны:

- 1) $a = 0, b \neq 0$;
- 2) $a \neq 0, b = 0$.

Ответ: подставляя значения констант в уравнение (13.16), находим, что в первом случае, когда действуют только силы отталкивания, газ при дросселировании нагревается: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{-b}{C_p} < 0$, а во втором случае $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{2a/V}{C_p[RT/V - 2a/V^2]} = \frac{2a/V}{C_p[p - a/V^2]}$ при $p > a/V^2$, когда внешнее давление p превосходит дополнительное a/V^2 , газ охлаждается.

Задача D13.4. Водяной пар дросселируется при прохождении через клапан от давления $p_1 = 3,5$ МПа до давления $p_2 = 2,5$ МПа, имея исходную температуру $T_1 = 350^\circ\text{C}$. Определить температуру пара T_2 за клапаном. Изобарическая теплоемкость пара при температуре T_1 $C_p = 19,06$ Дж/моль.

Ответ: в приближении (13.19):

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \approx \frac{(2,5 - 3,5) \cdot 10^6}{19,06} \left(\frac{2 \cdot 0,545}{8,31 \cdot 623} - 30,4 \cdot 10^{-6} \right) \approx -9,5^\circ\text{C} \text{ и}$$

$$T_2 = T_1 + \frac{\Delta p}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \approx 340,5^\circ\text{C}.$$

В мире нет ничего постоянного, кроме непостоянства.

Джонатан Свифт

Всякий существующий порядок приходится постоянно наводить.

Владислав Гжегорчик

Термодинамический поток — поток вещества, энергии, импульса, заряда и т. п. из одной части среды, находящейся в неравновесном состоянии, в другую с целью установления равновесного состояния.

Плотность потока j — количество физической величины Y , переносимое за одну секунду через единичную площадь, перпендикулярную направлению \mathbf{n} потока. Физической величиной Y может быть импульс, энергия, концентрация, заряд и др.

Полный поток величины Y , переносимой через поверхность площадью Σ за единицу времени:

$$J = \int_{\Sigma} (\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} d\Sigma) = \int_{\Sigma} j_n d\Sigma, \quad (14.1)$$

где j_n — нормальная к площадке составляющая плотности потока j ; $\mathbf{n} d\Sigma$ — вектор, направленный по нормали \mathbf{n} к элементу поверхности и по величине численно равный площади $d\Sigma$ этого элемента поверхности.

Причина возникновения термодинамического потока — наличие градиента $\text{grad } Y$ физической величины Y :

$$\text{grad } Y = \frac{\partial Y}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial Y}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial Y}{\partial z} \mathbf{e}_z. \quad (14.2)$$

Если термодинамическая система находится в состоянии, близком к равновесному, то плотность потока пропорциональна градиенту физической величины Y :

$$\mathbf{j} = -\zeta \cdot \text{grad } Y, \quad (14.3)$$

где ζ — коэффициент переноса величины Y . Знак « $-$ » означает, что плотность потока \mathbf{j} направлена противоположно градиенту Y , т. е. в сторону максимального уменьшения значения Y .

В рассматриваемых процессах переноса термодинамические функции являются функциями координат и времени.

Механизм переноса связан с наличием *теплового хаотического движения микрочастиц среды* и зависит от агрегатного состояния среды (см. ниже).

14.1. СТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА

Процессы переноса, происходящие в веществе, в каждой точке которого термодинамические параметры состояния не зависят от времени, являются **стационарными**.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Теплопроводность — перенос теплоты от более нагретых тел (или частей одного тела) к менее нагретым, т. е. он осуществляется при наличии градиента температуры. Это процесс переноса энергии, теплового хаотического движения. Он осуществляется путем непосредственной передачи энергии от частиц (молекул, атомов, электронов), обладающих большей энергией, к частицам с меньшей энергией.

Уравнение для плотности потока тепла \mathbf{j}_Q имеет вид:

$$\mathbf{j}_Q = -\lambda \cdot \text{grad } T, \quad (14.4)$$

где λ — коэффициент теплопроводности вещества.

Коэффициенты теплопроводности для некоторых материалов представлены в табл. 14.1.

Коэффициент теплопроводности зависит от структуры, плотности, влажности, температуры вещества. Так, например, *снег* — плохой проводник теплоты. Это используют птицы (рябчики, куропатки, тетерева, и др.), зарываясь в снежные сугробы во время морозов и метелей. *Лед* в 20 раз лучше проводит теплоту, чем снег. Поэтому растения зимой могут вымерзнуть под ледяной коркой, а под снегом — нет.

Воздух — плохой проводник теплоты, и воздушные прослойки в одежде задерживают отдачу теплоты телом. Так же сохраняют теплоту птицы, когда в сильные морозы нахохливаются, увеличивая слой воздуха между перьями.

Коэффициент теплопроводности наиболее высок у металлов.

Замечание. Процесс передачи тепла в общем случае может осуществляться тремя способами: теплопроводностью, конвекцией и излучением.

Таблица 14.1

Коэффициенты теплопроводности некоторых веществ

Вещество	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К)	Вещество	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К)
Газ		Жидкость	
Воздух (0–1000°C)	0,024–0,075	Вода (0–100°C)	0,5609 (при 0°C)–0,6786 (при 100°C)
He (0°C)	0,144	Твердое вещество	
Ne (0°C)	6,6·10 ⁻³	Лед	0,2346
Ar (0°C)	1,79·10 ⁻³	Серебро	418
H ₂ (0°C)	0,175	Медь	400
N ₂ (0°C)	0,0239	Дерево	0,11–0,17
O ₂ (0°C)	0,0243	Шлаковая вата	0,07
CO ₂ (0°C)	0,0142	Красный кирпич	0,55–0,8

Конвекция — перенос массы в результате макроскопического перемещения (перемешивания), происходящий благодаря наличию поля силы тяжести или механического воздействия. Конвекция играет значительную роль в процессах переноса, например, в процессе теплопередачи в воздухе. Для уменьшения вклада конвекции в перенос теплоты используются пористые теплоизоляционные материалы. В таких материалах, имеющих низкую теплопроводность, конвекция внутри микроскопических пор не возникает, и теплопередача осуществляется только за счет теплопроводности воздуха, чем и объясняется их низкая теплопроводность.

Чтобы уменьшить конвективные потоки теплоты и удержать пары влаги вблизи поверхности листьев, большинство растений пустыни (например, полынь) имеют листья, покрытые волосками.

Излучение — генерация нагретыми телами электромагнитных волн, обладающих энергией и импульсом. Распространение электромагнитных волн от нагретого тела сопровождается потоком энергии.

Самыми низкими значениями λ обладают пористые материалы. Коэффициент теплопроводности λ для них сильно зависит от размера и замкнутости пор. При увеличении размеров пор коэффициент теплопроводности λ увеличивается за счет передачи теплоты путем конвекции. Сообщающиеся между собой поры создают условия для увлажнения материала, а так как вода обладает большей теплопроводностью, чем воздух, λ у влажного пористого материала может быть значительно больше. Материал становится еще более теплопроводным, если влага замерзает, так как у льда λ примерно в 4–5 раз больше, чем у воды.

Для анизотропных материалов (таких как древесина) λ зависит от направления теплового потока: при движении теплоты вдоль волокон λ примерно в два раза выше, чем в поперечном направлении, когда требуется пересекать большое количество воздушных зазоров.

Теплообмен является предметом изучения одного из разделов теплотехники. В тепловых установках, используемых в производстве строительных материалов, в теплообменных аппаратах процессы теплообмена являются решающими, определяющими качество продукции.

Из всех процессов теплопереноса ниже будет рассмотрен только процесс теплопроводности.

ВЯЗКОСТЬ

Вязкость в газах и жидкостях — это процесс переноса импульса в направлении, перпендикулярном упорядоченному, направленному течению жидкости (или газа). Это явление переноса называется сдвиговой вязкостью и сопровождается диссипацией энергии при сдвиговой деформации среды.

Рассмотрим процесс вязкости при *ламинарном* течении жидкости (или газа). Выделим слой жидкости, ограниченный **линиями тока** (линиями, касательные к которым в каждой точке совпадают с векторами скорости упорядоченного движения жидкости в этих точках), так, чтобы скорости упорядоченного движения молекул в любом поперечном сечении слоя были одинаковы. Такой слой жидкости называется **трубкой тока**.

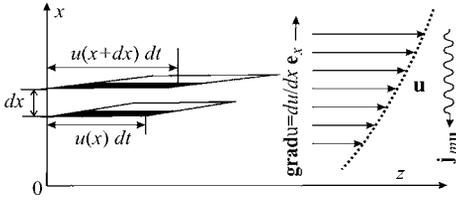


Рис. 14.1
Поток вязкой безграничной жидкости (или газа) направлен вдоль оси OZ . Градиент скорости потока жидкости параллелен оси OX . Поток импульса противоположен по направлению $\text{grad } u$

Таблица 14.2

Коэффициенты динамической вязкости некоторых веществ

Вещество	Температура, °C	η , мкПа·с	Вещество	Температура, °C	η , мкПа·с
Жидкость			Газ		
Вода	0°C	1787	Воздух	0°C	18,1
	20°C	1005	He	0°C	18,7
	100°C	280	Ne	0°C	29,9
Спирт	20°C	1200	Ar	0°C	20,8
Бензол	25°C	601	H ₂	0°C	8,5
Ртуть	25°C	1530	O ₂	0°C	19,1
Глицерин	20°C	1,48·10 ⁶	N ₂	0°C	16,7
Касторовое масло	20°C	9,7·10 ⁵	CO ₂	0°C	13,8
Молоко	20°C	1800			
Рыбий жир	20°C	4,6·10 ⁴			
Кровь	20°C	5000			

Пусть имеется безграничная среда (жидкость или газ), движущаяся вдоль оси OZ (рис. 14.1), причем скорость u движения слоев жидкости, перпендикулярных оси OX , увеличивается с ростом координаты x слоя. Вдоль оси OY скорость не изменяется. В этом случае трубкой тока является бесконечно узкий слой толщиной dx , перпендикулярный оси OX . Градиент скорости направлен вдоль оси OX (в сторону возрастания модуля скорости), т. е. перпендикулярно упорядоченному движению вещества.

Наличие градиента скорости вызывает процесс переноса импульса (вязкость) в направлении, противоположном $\text{grad } u$. Плотность переносимого потока импульса пропорциональна градиенту скорости:

$$\mathbf{j}_u = -\eta \cdot \text{grad } u \quad (\text{уравнение стационарной вязкости}). \quad (14.5)$$

Коэффициент пропорциональности η называется **коэффициентом вязкости**. Для изображенного на рис. 14.1 случая плотность потока импульса:

$$\mathbf{j}_u = -\eta \frac{\partial u}{\partial x} \mathbf{e}_x \quad \text{и} \quad j_u = -\eta \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (14.6)$$

Согласно II закону Ньютона $d(mu)/dt = f$ передача импульса означает взаимодействие трубок тока с силами \mathbf{f} , касательными к поверхности трубок. Это явление называется также **внутренним трением**. Поскольку по определению

поток импульса равен $J_u = \partial(mu)/\partial t$, а по II закону Ньютона $d(mu)/dt = f$, используя (14.6) и (14.1), получаем уравнение Ньютона:

$$f_{\text{тр}} = \eta \frac{\partial u}{\partial x} \Sigma, \quad (14.7)$$

где η — коэффициент сдвиговой вязкости; Σ — площадь поверхности, на которую действует сила вязкого трения. Градиент скорости du/dx равен относительной деформации сдвига слоя толщиной dx $d\varepsilon = \frac{u_{x+dx} \cdot dt - u_x \cdot dt}{dx} = \frac{\partial u}{\partial x} \cdot dt$ (рис. 14.1), деленной на время деформации dt .

С явлением вязкости связаны силы сопротивления, действующие на тела, движущиеся в вязкой среде, и затухание звуковых волн.

Жидкости, коэффициент вязкости η которых не зависит от градиента скорости $\partial u/\partial x$, называются **ньютоновскими жидкостями**, подчиняющимися уравнению Ньютона (14.7). Жидкости, не подчиняющиеся уравнению Ньютона, называются **неньютоновскими жидкостями** (растворы полимеров, кровь и другие жидкости, состоящие из сложных и крупных молекул).

Коэффициенты вязкости для некоторых газов и жидкостей представлены в табл. 14.2.

Заметим, что вязкость крови человека в норме приблизительно в 5 раз больше, чем воды, а воды — приблизительно в 100 раз больше вязкости воздуха.

ДИФФУЗИЯ

При наличии градиента концентрации $\text{grad } n$ некоторого вещества в смеси газов (и жидкостей) происходит процесс самопроизвольного выравнивания концентрации вещества — процесс **диффузии**. Уравнение для плотности потока молекул (диффузии) этого вещества:

$$j_D = -D \cdot \text{grad } n, \quad (14.8)$$

где D — коэффициент диффузии.

В одномерном случае, когда концентрация меняется вдоль оси OX :

$$j_D = -D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (14.9)$$

Примечание. Коэффициенты переноса λ , η и D зависят от механизма (способа) переноса соответствующего физического свойства Y в веществе. Так в газах физическая величина Y передается от молекулы к молекуле во время соударений (**ударный механизм переноса**). Поэтому коэффициенты переноса λ , η и D в газах зависят от средней длины свободного пробега ℓ , как характеристики процессов рассеяния и от других кинетических характеристик: средней скорости хаотического движения молекул $\langle v \rangle$ и средней концентрации n_0 .

В жидкостях и твердых телах определяющее влияние оказывают силы взаимодействия между молекулами (и атомами), а понятие о длине свободного пробега теряет смысл.

14.2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

Газокинетические характеристики — это кинематические характеристики молекулярного движения в газах.

1. Поперечное сечение σ_v рассеяния.

Рассеяние молекулы — это взаимодействие молекулы с другими молекулами (или стенкой сосуда), при котором данная молекула выбывает из направленного потока \mathbf{j} .

Рассмотрим модель идеального газа, в которой снято приближение отсутствия размеров у молекул, а все молекулы представляются в виде абсолютно жестких шариков (**модель твердых сфер**). Рассеянием является абсолютно упругое столкновение таких молекул.

Предположим сначала, что движется только одна выделенная молекула (1 на рис. 14.2), а все молекулы-мишени, с которыми она может столкнуться, неподвижны. Столкновение с молекулой-мишенью возможно, если центр летящей молекулы попадает в круг (заштрихован на рис. 14.2), радиус которого равен диаметру d молекулы. В рассматриваемой модели этот круг и представляет собой поперечное сечение рассеяния, площадь которого $\sigma_v = \pi d^2$, а d называется **эффективным радиусом столкновения** молекулы.

Если учесть, что в реальном газе движутся все молекулы, включая и молекулы-мишени, со скоростями, описываемыми распределением Максвелла, то поперечное сечение рассеяния следует увеличить в $\sqrt{2}$ раз (Учебники, [1], с. 66). Таким образом, в модели жестких сфер площадь σ_v поперечного сечения рассеяния определяется формулой

$$\sigma_v = \sqrt{2}\pi d^2. \quad (14.10)$$

Экспериментально площадь поперечного сечения (и эффективный диаметр молекул) определяется через вероятность dP столкновения летящей частицы с частицей-мишенью в слое, имеющем толщину dx :

$$dP = \sigma_v n_0 dx, \quad (14.11)$$

где n_0 — концентрация частиц-мишеней.

Вообще говоря, эффективный диаметр молекул зависит от температуры. Эта зависимость может быть описана полуэмпирической **формулой Сезерленда**:

$$d_T = d_\infty \sqrt{1 + \frac{\Phi_0}{RT}},$$

где d_T и d_∞ — диаметры молекул при температуре T и при $T \rightarrow \infty$; $(1 + \Phi_0/(RT))$ — поправочный множитель, учитывающий взаимодействие молекул, обладаю-

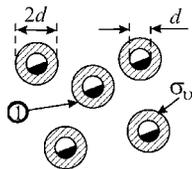


Рис. 14.2

Молекула 1 движется, все остальные молекулы неподвижны и изображены вместе с эффективными сечениями рассеяния (заштрихованными кругами)

Эффективные диаметры и постоянные φ_0/R для некоторых молекул

Молекула	$d_w \cdot 10^8$, см	φ_0/R , К	Молекула	$d_w \cdot 10^8$, см	φ_0/R , К
He	1,82	173	CO	3,23	101
Ne	2,25	128	CO ₂	3,45	213
Ar	2,99	142	NH ₃	2,47	626
H ₂	2,22	234	C ₆ H ₆	4,71	448
N ₂	3,22	105	CH ₄	3,33	162
O ₂	3,02	125	C ₂ H ₅ OH	3,95	407
H ₂ O	2,27	961	CH ₂ = CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	5,22	328

щих симметричным центральным силовым полем. Эффективные диаметры и постоянные φ_0/R для некоторых молекул и атомов представлены в табл. 14.3.

2. Средняя длина свободного пробега ℓ — это толщина слоя, при прохождении которого столкновение произойдет с вероятностью, равной единице. Из (14.11) с учетом (14.10) имеем:

$$\ell = \frac{1}{\sigma_v n_0} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0}, \quad (14.12)$$

где d — эффективный диаметр молекулы.

3. Среднее время свободного пробега — среднее время между двумя последовательными актами рассеяния выделенной молекулы:

$$\tau = \frac{\ell}{\langle v \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0 \langle v \rangle}, \quad (14.13)$$

где средняя скорость молекул (по распределению Максвелла) равна

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (14.14)$$

4. Средняя частота столкновений (актов рассеяния) для выделенной молекулы:

$$\langle \omega \rangle = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2}\pi d^2 n_0 \langle v \rangle. \quad (14.15)$$

Далее газокINETические параметры ℓ (14.12), τ (14.13) и $\langle \omega \rangle$ (14.15) представлены как функции температуры и давления, полученные после подстановки (14.14) и $n_0 = p/(k_B T)$ (уравнение состояния идеального газа).

Средняя скорость хаотического движения:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8R}{\pi M}} \cdot \sqrt{T}.$$

Средняя длина свободного пробега:

$$\ell = \left[\frac{k_B}{\sqrt{2}\pi d^2} \right] \cdot \frac{T}{p}. \quad (14.16)$$

Среднее время свободного пробега:

$$\tau = \left[\frac{\sqrt{k_B m}}{4\sqrt{\pi} d^2} \right] \cdot \frac{\sqrt{T}}{p}. \quad (14.17)$$

Средняя частота столкновений:

$$\langle \omega \rangle = \left[\frac{4\sqrt{\pi} d^2}{\sqrt{k_B m}} \right] \cdot \frac{p}{\sqrt{T}}. \quad (14.18)$$

Задача 14.1. Большой круг химических реакций может быть объяснен на основе столкновений. Скорость химической реакции пропорциональна частоте столкновений. Определите число Z столкновений, происходящих в 1 см^3 за 1 с между молекулами идеального газа при температуре T . Концентрация молекул n , масса m , эффективный диаметр d .

Решение. За время Δt одна выделенная молекула испытывает $\Delta t/\tau$ столкновений. В 1 см^3 находится n молекул, поэтому число столкновений за время Δt :

$$Z_{\Delta t} = \frac{1}{2} n \cdot \frac{\Delta t}{\tau},$$

где множитель $1/2$ учитывает, что в каждом столкновении участвуют две молекулы. Таким образом, число столкновений молекул газа за одну секунду в 1 см^3 :

$$Z = \frac{1}{2} \cdot \frac{n}{\tau} = \frac{1}{2} n \frac{\langle v \rangle}{\ell} = \frac{1}{2} n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} [\sqrt{2} n \pi d^2] 2n^2 d^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}}.$$

Замечание. Если нас интересует частота столкновений атомов разных веществ A и B , то полученная формула трансформируется в следующую:

$$Z_{AB} = 2n_A n_B d^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m_{\text{пр}}}},$$

где эффективный диаметр рассеяния молекул $d = (d_A + d_B)/2$, а приведенная масса $m_{\text{пр}}$ определяется соотношением $\frac{1}{m_{\text{пр}}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$.

Ответ: $Z = 2n^2 d^2 \sqrt{\pi k_B T / m}$.

Задача 14.2. Считая газокINETический диаметр молекулы углекислого газа равным $d = 3,5 \text{ \AA}$, определить среднюю длину свободного пробега этих молекул при температуре 50°C и давлении $133,3 \text{ Па}$.

Решение. Учитывая, что $n_0 = p/(k_B T)$, для длины свободного пробега (14.12) получаем:

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \approx \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 323}{\sqrt{2} \pi (3,5 \cdot 10^{-10}) \cdot 133,3} \approx 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ м} \approx 1,8 \cdot 10^5 d.$$

При нормальных условиях ($p = 1 \text{ атм}$, $T = 0^\circ\text{C}$)

$$\ell \approx 300d = 1050 \text{ \AA},$$

т. е. длина свободного пробега молекул углекислого газа в триста раз превышает их диаметр.

Ответ: $\ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \approx 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$

Задача 14.3. Одноатомный идеальный газ сжимается в политропическом процессе. Показатель политропы n . Найти зависимость средней длины и среднего времени свободного пробега, а также средней частоты столкновений от давления в процессе сжатия. Изобразить графически эти зависимости для изотермического и адиабатического процессов. Считать эффективное сечение постоянным.

Решение. Связь исследуемых кинетических характеристик с термодинамическими параметрами p и T задается соотношениями (14.16)–(14.18) и (14.14).

Из уравнения политропического процесса в (p, T) переменных находим зависимость температуры от давления: $T(p) = A \cdot p^{(n-1)/n}$, где $A = \text{const}$ (5.34). Подставляя $T(p)$ в (14.14) и (14.16)–(14.18), получаем следующие зависимости газокинетических характеристик от давления:

$$\langle v \rangle \sim p^{(n-1)/(2n)}, \quad \ell \sim p^{-1/n}, \\ \tau \sim p^{-(n+1)/(2n)}, \quad \langle \omega \rangle \sim p^{(n+1)/(2n)}.$$

В частном случае изотермического процесса с $n = 1$ (рис. 14.3)

$$\langle v \rangle_T \sim \text{const}, \quad \ell_T \sim 1/p, \quad \tau_T \sim 1/p, \quad \langle \omega \rangle_T \sim p.$$

Для адиабатического процесса $n = \gamma = 5/3$ (при числе степеней свободы молекул $i = 3$):

$$\langle v \rangle_S \sim p^{1/5}, \quad \ell_S \sim p^{-3/5}, \quad \tau_S \sim p^{-4/5}, \quad \langle \omega \rangle_S \sim p^{4/5}.$$

Ответ: см. рис. 14.3; $\langle v \rangle \sim p^{(n-1)/(2n)}$, $\ell \sim p^{-1/n}$, $\tau \sim p^{-(n+1)/(2n)}$, $\langle \omega \rangle \sim p^{(n+1)/(2n)}$.

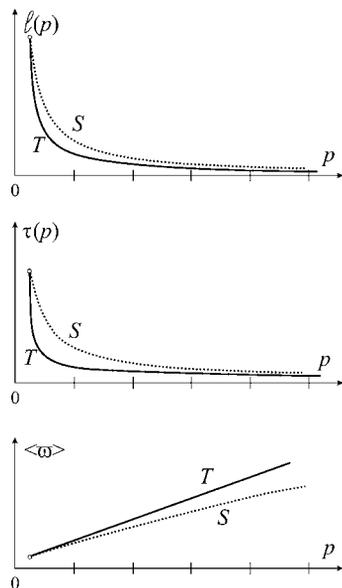


Рис. 14.3 Зависимость от давления средней длины ℓ , среднего времени τ свободного пробега и средней частоты соударений $\langle \omega \rangle$ молекул идеального газа для изотермического (сплошные линии) и адиабатического (пунктирные линии) процессов

14.3. ОДНОМЕРНЫЕ СТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ

Рассмотрим безграничный объем, заполненный идеальным газом со средней концентрацией молекул n_0 . Средняя скорость молекул газа — $\langle v \rangle$, средняя длина свободного пробега молекул — ℓ .

Вдоль оси OX поддерживается не зависящее от времени неоднородное распределение физической величины Y , так что градиент Y направлен вдоль оси OX (см. рис. 14.4).

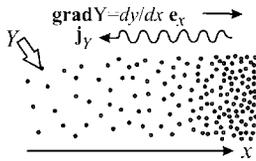


Рис. 14.4
Физическая величина Y , символически обозначенная точкой, неоднородно распределена вдоль оси OX . Направление потока Y противоположно $\text{grad } Y$

Пусть Y — величина, *приходящаяся на одну микрочастицу среды*.

Поток физической величины Y направлен противоположно направлению градиента Y и характеризуется плотностью потока (Учебники, [1], с. 321):

$$j_Y = -\frac{1}{3}\langle v \rangle n_0 \ell \frac{\partial Y}{\partial x}. \quad (14.19)$$

Конкретный вид уравнения (14.19) зависит от того, что именно подразумевается под физической величиной Y , и приводится ниже для различных процессов переноса.

ДИФФУЗИЯ В ГАЗАХ

Пусть имеется смесь газов с общей концентрацией молекул $n_0 = n(x) + n'(x)$, где $n(x)$ — концентрация первого газа, а $n'(x)$ — концентрация второго газа в точке с координатой x . При наличии градиента концентраций в смеси газов происходит процесс самопроизвольного выравнивания концентраций веществ — процесс **диффузии**. Принимая за физическую величину Y относительную концентрацию первого газа $Y = n(x)/n_0$, на основании (14.19) получаем уравнение для плотности потока молекул (диффузии) первого газа:

$$j_n = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \frac{\partial n}{\partial x} \text{ — уравнение Фика}, \quad (14.20)$$

где коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \ell. \quad (14.21)$$

Учитывая (14.14) и (14.16), получаем зависимость D от температуры и давления:

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n_0}} = \left[\frac{2k_B}{3d^2} \sqrt{\frac{R}{\pi^3 M}} \right] \cdot \frac{T^{3/2}}{p}. \quad (14.22)$$

Примечание. Формула (14.20) для диффузии первого газа применима в тех случаях, когда концентрация первого газа мала по сравнению с концентрацией второго газа. В этом случае можно считать, что молекулы первого газа сталкиваются только с молекулами второго газа, и эти столкновения определяют длину свободного пробега молекул первого газа.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ

Пусть переносимой физической величиной Y является энергия теплового движения $Y = \frac{i}{2} k_B T(x)$ (5.21). Учтем, что

$$\frac{i}{2} k_B n_0 = \left(\frac{i}{2} R \right) \frac{(n_0 m)}{(N_A m)} = C_V \frac{\rho}{M} = \bar{C}_V \rho,$$

где i — число степеней свободы; C_V — молярная, \bar{C}_V — удельная теплоемкость газа в изохорическом процессе; ρ — плотность газа; m — масса одной

молекулы. Тогда уравнение (14.19) описывает *процесс теплопроводности* (переноса энергии теплового хаотического движения молекул путем соударений):

$$j_Q = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \bar{C}_V \rho \frac{\partial T}{\partial x} \quad (14.23)$$

и называется **уравнением Фурье**.

Коэффициент пропорциональности в (14.23):

$$\lambda = \frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \bar{C}_V \rho \quad (14.24)$$

называется **коэффициентом теплопроводности** газа. Уравнение справедливо, если изменение температуры на длине свободного пробега молекул мало.

Зависимость коэффициента теплопроводности от давления и температуры получаем, используя зависимости от p и T всех газокинетических характеристик — $\langle v \rangle$ (14.14), ℓ (14.16), $\rho = \frac{Mp}{RT}$, $\bar{C}_V = C_V / M$:

$$\lambda = \left[\frac{2k_B C_V}{3d^2 \sqrt{\pi^3 R M}} \right] \sqrt{T}. \quad (14.25)$$

Как следует из (14.25), коэффициент теплопроводности не зависит от давления и плотности газа (*закон Максвелла*) и растет с температурой пропорционально \sqrt{T} .

Вопрос для самопроверки. Сравните представленные в табл. 14.1 коэффициенты теплопроводности для газов, определенные при одинаковых температурах и давлениях. Чем можно объяснить причину, по которой отличаются коэффициенты теплопроводности? Считать, что размеры молекул примерно одинаковы.

Ответ: основной причиной является различие в массах молекул. Легкие газы имеют коэффициенты теплопроводности больше, чем тяжелые.

ВЯЗКОСТЬ В ГАЗАХ

Если в газе имеется направленный вдоль оси OZ поток молекул со скоростью u , зависящей от x : $u(x)$, то имеет место перенос импульса $Y = tu(x)$ в направлении, противоположном $\text{grad } u(x)$ (на рис. 14.1 $\text{grad } u$ направлен по оси OX). В этом случае уравнение (14.19) описывает **процесс вязкости** (переноса импульса упорядоченного движения молекул):

$$j_u = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \rho \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{или} \quad j_u = -\eta \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (14.26)$$

где **коэффициент вязкости**:

$$\eta = -\frac{1}{3}\langle v \rangle \ell \rho. \quad (14.27)$$

Используя зависимость газокинетических характеристик от давления и температуры (14.14) и (14.16), можно получить зависимость коэффициента вязкости от p и T :

$$\eta = \left[\frac{2k_B}{3d^2} \sqrt{\frac{M}{\pi^3 R}} \right] \sqrt{T}. \quad (14.28)$$

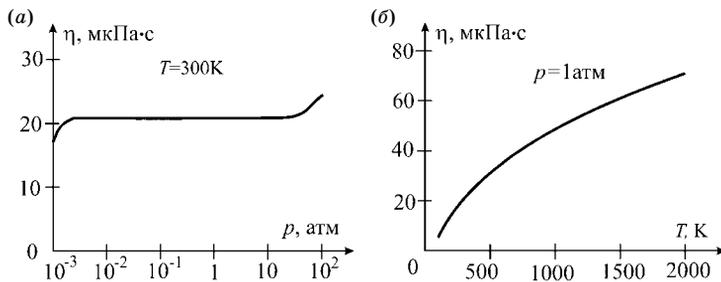


Рис. 14.5
Зависимости коэффициента вязкости аргона от давления (а) и температуры (б)

На рис. 14.5 в качестве примера приведены экспериментальные зависимости коэффициента вязкости аргона от давления при постоянной температуре (а) и от температуры при постоянном давлении (б). Как следует из экспериментов, коэффициент вязкости газов, как и коэффициент теплопроводности, не зависит от давления в широких пределах (а) и изменяется $\eta \sim \sqrt{T}$ (б).

14.4. КОЭФФИЦИЕНТ ВЯЗКОСТИ В ЖИДКОСТЯХ

Процесс переноса импульса (*вязкость*) в жидкости осуществляется *путем перескока* молекулы из трубки тока с большей скоростью в соседнюю трубку тока с меньшей скоростью. При перескоке молекула переносит с собой и физическое свойство — импульс. Для осуществления перескока необходима энергия активации E_a (Приложение 9.2, п. 9.2.3). Таким образом, *механизм переноса импульса* (и концентрации в процессе диффузии) *в жидкостях носит активационный характер*, в отличие от газов, для которых характерен ударный механизм переносов.

Коэффициент сдвиговой вязкости η , согласно эмпирической **формуле Бачинского**, обратно пропорционален свободному объему:

$$\eta = \frac{B}{V - V_0}, \quad (14.29)$$

где V — объем жидкости; V_0 — минимальный объем жидкости, который она занимала бы при максимальном сжатии; $(V - V_0)$ — свободный объем; B — константа (при не слишком высоких давлениях, когда еще не проявляется температурная зависимость коэффициента η).

Коэффициент вязкости жидкости характеризует подвижность молекул. Чем выше вязкость, тем меньше подвижность молекул. При повышении температуры кинетическая энергия движения молекул увеличивается, молекулы с большей вероятностью преодолевают потенциальные барьеры и перескакивают в новое положение равновесия (п. 9.2.3), в результате чего вязкость всех жидкостей уменьшается с ростом температуры.

Чтобы найти зависимость коэффициента вязкости от температуры, воспользуемся полученным в гл. 9 уравнением состояния (9.44), где в числителе экспоненты стоит энергия активации $u_0 + pw_0 = E_a$:

$$V - V_0 = Nw_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right]. \quad (14.30)$$

Подставляя выражение (14.30) для свободного объема в формулу Бачинского (14.29), получаем температурную зависимость коэффициента вязкости:

$$\eta = B_0 \exp \left[+ \frac{E_a}{k_B T} \right], \quad (14.31)$$

где $B_0 = \frac{B}{Nw_0}$ — в первом приближении константа.

Таким образом, коэффициент вязкости жидкостей характеризуется *экспоненциальной зависимостью от температуры*. Для примера на рис. 14.6 приведена температурная зависимость коэффициента вязкости для воды. Сравните с вязкостью в газах (рис. 14.5).

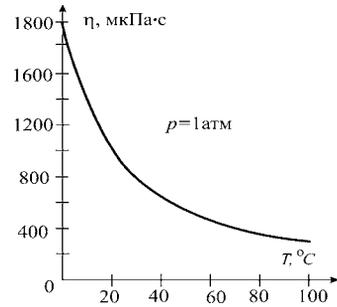


Рис. 14.6
Температурная зависимость коэффициента вязкости для воды при атмосферном давлении

Вязкость жидкостей зависит также и от давления. При повышении давления коэффициент вязкости увеличивается. С зависимостью вязкости от давления непосредственно связана проблема смазки вращающихся деталей, в частности подшипников. При увеличении скорости вращения подшипников между шариками (или роликами) и опорными кольцами возникает ударное сжатие смазки, в результате чего давление в местах контактов резко возрастает и соответственно возрастает вязкость. Поэтому оптимальные смазочные материалы должны обладать не только низкой статической вязкостью, но, что более важно, слабой зависимостью вязкости от давления, чтобы вязкость смазки оставалась низкой при высоких скоростях вращения.

14.5. ВАКУУМ

Состояние газа, при котором длина свободного пробега молекул ℓ , рассчитанная по формуле (14.12), становится сравнимой с характерным размером сосуда L , называется **вакуумом**:

- $\ell < L$ — низкий вакуум;
- $\ell \approx L$ — средний вакуум;
- $\ell \gg L$ — высокий вакуум.

В условиях среднего и высокого вакуума молекулы газа чаще сталкиваются со стенками сосуда, чем друг с другом, и можно считать, что средняя длина свободного пробега сравнима с характерным размером сосуда $\ell \approx L$, т. е. перестает зависеть от концентрации. Для состояния вакуума

- коэффициент диффузии:

$$D = \left[\frac{L}{3} \sqrt{\frac{8R}{\pi M}} \right] \sqrt{T};$$

- коэффициент теплопроводности: $\bar{C}_V = C_V / M = iR / (2M) = 5R / (2M)$,

$$\lambda = \left[\frac{L \bar{C}_V}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi R}} \right] \frac{p}{\sqrt{T}}.$$

В частности, при нормальном атмосферном давлении воздух в небольших порах дерева или почвы может находиться в состоянии вакуума.

14.6. ЗАДАЧИ НА СТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА

В табл. 14.4 сведены все формулы для рассмотренных выше процессов переноса в газах (обозначения см. п. 14.2).

Т а б л и ц а 14.4

Формулы для процессов переноса в газах

Процесс переноса		
Диффузия	Теплопроводность	Вязкость
Переносимая физическая величина Y		
Относительная концентрация: $Y = \frac{n(x)}{n_0}$	Энергия теплового движения: $Y = \frac{i}{2} k_B T(x)$	Импульс упорядоченного движения вдоль оси z : $Y = \tau u(x)$
Плотность потока j_Y		
$j_n = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \ell \frac{dn}{dx}$	$j_Q = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \ell \bar{C}_V \rho \frac{dT}{dx}$	$j_u = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \ell \rho \frac{du}{dx}$
Коэффициент переноса в зависимости от p и T		
Коэффициент диффузии: $D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \ell$	Коэффициент теплопроводности: $\lambda = \frac{1}{3} \langle v \rangle \ell \bar{C}_V \rho$	Коэффициент вязкости: $\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \ell \rho$
$D = \left[\frac{2k_B}{3d^2} \sqrt{\frac{R}{\pi^3 M}} \right] \frac{T^{3/2}}{p}$	$\lambda = \left[\frac{2k_B C_V}{3d^2 \sqrt{\pi^3 R M}} \right] \sqrt{T}$	$\eta = \left[\frac{2k_B}{3d^2} \sqrt{\frac{M}{\pi^3 R}} \right] \sqrt{T}$
Связь коэффициентов переноса: $\lambda = \eta \bar{C}_V = D \rho \bar{C}_V$, где $\bar{C}_V = C_V / M$		
Поток J_Y через поверхность площадью Σ :		
$J_n = -D \frac{dn}{dx} \Sigma$	$j_Q = -\lambda \frac{dT}{dx} \Sigma$	$J_u = -\eta \frac{du}{dx} \Sigma$

ПРОЦЕСС ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В ГАЗАХ

Задача 14.4. По результатам измерений при температуре $T = 0^\circ\text{C}$ коэффициент теплопроводности азота равен $\lambda = 0,0134$ Вт/(м·К). Оцените размер молекул азота в рамках модели абсолютно твердых сфер.

Решение. В приближении идеального газа плотность $\rho = n_0 M / N_A$, удельная теплоемкость $\bar{C}_V = C_V / M = iR / (2M) = 5R / 2M$, где $M = 28$ г/моль — молярная масса, $i = 5$ — число степеней свободы молекулы азота (3 поступательные и 2 вращательные степени свободы).

Подставляя полученные соотношения для плотности и удельной теплоемкости, а также (14.14) и (14.16) в выражение (14.24), для коэффициента теплопроводности получаем:

$$\lambda = \frac{1}{3} \left(n_0 \frac{M}{N_A} \right) \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n_0}} \right) \frac{5R}{2M} = \frac{5k_B}{3d^2} \sqrt{\frac{RT}{\pi^3 M}}. \quad (14.32)$$

Из (14.32) определяем эффективный диаметр молекулы азота в модели твердых сфер:

$$d^2 = \frac{5k_B}{3\lambda} \sqrt{\frac{RT}{\pi^3 M}} = 9,04 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2, \quad d \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3 \text{ \AA}.$$

Ответ: $d = \sqrt{\frac{5k_B}{3\lambda} \sqrt{\frac{RT}{\pi^3 M}}} \approx 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$

Задача 14.5. Коэффициент теплопроводности воздуха при температуре $T_0 = 0^\circ\text{C}$ и нормальном давлении равен $\lambda_0 = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ кал}/(\text{см}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$. Найти температурную зависимость коэффициента теплопроводности и его значение при $T_1 = 40^\circ\text{C}$.

Решение. Полагая $d = 1 \text{ \AA}$, оценим длину свободного пробега молекул по формуле (14.16):

$$\ell = \left[\frac{k_B}{\sqrt{2}\pi d^2} \right] \cdot \frac{T}{p} \approx \left[\frac{1,38 \cdot 10^{-23}}{\sqrt{2}\pi 10^{-20}} \right] \cdot \frac{273}{10^5} \approx 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 0,85 \text{ мкм}.$$

Если размеры сосуда, в котором находится газ, значительно превосходят длину свободного пробега молекул, то справедливы все вышеприведенные формулы. Полагая в рамках классической теории $C_V = \text{const}$ и используя $\lambda \sim \sqrt{T}$ (14.25), для коэффициента теплопроводности при 40°C получаем:

$$\lambda_{40} = \lambda_0 \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} = 5,2 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{313}{273}} \approx 5,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{кал}}{\text{см}\cdot\text{с}\cdot\text{К}} \approx 0,023 \frac{\text{Дж}}{\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{К}}.$$

Ответ: $\lambda_{40} = \lambda_0 \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} \approx 5,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{кал}}{\text{см}\cdot\text{с}\cdot\text{К}}.$

Задача 14.6. Зная время свободного пробега τ электронов и их концентрацию n в металле, определите температурную зависимость коэффициента электронной теплопроводности металла.

Решение. В процессе электронной теплопроводности принимают участие только фермиевские электроны, т. е. электроны, находящиеся в узком ($\sim 4k_B T$) слое энергий вблизи поверхности Ферми (задача 5.18). Рассматривая газ фермиевских электронов как идеальный (число фермиевских электронов мало по сравнению с общим числом электронов), можно воспользоваться известной формулой для коэффициента теплопроводности идеального газа (14.24):

$$\lambda = \frac{1}{3} \langle v \rangle \ell \bar{C}_V \rho.$$

Учтем, что у всех фермиевских электронов скорость приблизительно одинакова и равна

$$V_F = p_F/m, \tag{14.33}$$

где p_F — радиус сферической поверхности Ферми (импульс Ферми); m — масса электрона.

Длина свободного пробега и время свободного пробега связаны соотношением:

$$\ell = v_F \tau = p_F \tau / m. \tag{14.34}$$

Удельная теплоемкость \bar{C}_V может быть выражена через молярную теплоемкость C_V , значение которой (5.70) было получено в задаче 5.18:

$$\bar{C}_V = \frac{1}{mN_A} C_V = \frac{1}{mN_A} 6R \frac{k_B T}{E_F} = 12k_B^2 \frac{T}{p_F^2}, \quad (14.35)$$

где N_A — число Авогадро; $E_F = p_F^2 / (2m)$ — энергия фермиевского электрона. Плотность электронов связана с концентрацией:

$$\rho = m \cdot n. \quad (14.36)$$

С учетом соотношений (14.34)–(14.36) для коэффициента теплопроводности (14.24) электронов в металле получаем линейную зависимость от концентрации и температуры:

$$\lambda = \frac{1}{3} \langle v \rangle \ell \bar{C}_V \rho = \frac{1}{3} \left(\frac{p_F}{m} \right) \left(\frac{p_F}{m} \tau \right) \left(\frac{12k_B^2 T}{p_F^2} T \right) (mn) = 4 \frac{k_B^2}{m} \cdot n \cdot \tau \cdot T.$$

В теплопроводность металлов вносит вклад и решетка, но для большинства металлов вклад электронной теплопроводности является определяющим. *Ответ:* $\lambda = 4k_B^2 \cdot n \cdot \tau \cdot T / m$.

Задача 14.7. Пространство между двумя очень длинными коаксиальными цилиндрами, радиусы которых R_1 и R_2 ($R_2 > R_1$, рис. 14.7), заполнено однородным идеальным газом, коэффициент теплопроводности которого равен λ . Температуры цилиндров поддерживаются постоянными: $T(R_1) = T_1$, $T(R_2) = T_2$, причем $T_1 > T_2$. В указанном интервале температур можно пренебречь зависимостью λ от температуры. Считать, что конвекция отсутствует, а длина свободного пробега много меньше зазора между цилиндрами. Найти в пространстве между цилиндрами: $T(r)$, dT/dr , поток теплоты J_Q в расчете на единицу длины цилиндров и скорость возрастания энтропии газа (производство энтропии).

Решение. Так как температуры внутреннего и внешнего цилиндров поддерживаются постоянными, в пространстве между ними устанавливаются постоянный поток теплоты и постоянное распределение температуры, которое в силу симметрии задачи зависит только от r . Стационарный поток теплоты через цилиндрическую поверхность радиуса $R_1 < r < R_2$ и длины h найдем по закону Фурье (14.23) (табл. 14.4):

$$J_Q = j_Q \Sigma = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \cdot 2\pi r h = \text{const.}$$

Интегрируя, имеем (при $h = 1$):

$$-\lambda 2\pi T = J_Q \ln r + A_1. \quad (14.37)$$

Используя два граничных условия для температуры $T(R_1) = T_1$ и $T(R_2) = T_2$, вычисляем значение константы интегрирования:

$$A_1 = 2\pi\lambda \frac{T_2 \ln R_1 - T_1 \ln R_2}{\ln(R_2 / R_1)}$$

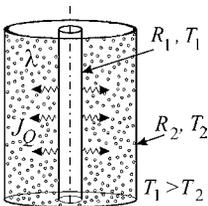


Рис. 14.7
Пространство между коаксиальными цилиндрами (радиусы R_1 и R_2) заполнено идеальным газом. Температуры цилиндров постоянны

и величину потока теплоты J_Q , приходящегося на единицу длины цилиндров:

$$J_Q = \frac{2\pi\lambda}{\ln(R_2/R_1)}(T_1 - T_2). \quad (14.38)$$

По форме уравнение (14.38) аналогично закону Ома. Разность температур $(T_1 - T_2)$ называется **температурным напором**, а $2\pi\lambda/\ln(R_2/R_1)$ — **тепловой проводимостью** единицы длины цилиндрической стенки, обратная величина $R_T = \frac{1}{2\pi\lambda} \ln(R_2/R_1)$ — **тепловым (термическим) сопротивлением** единицы длины цилиндрической стенки.

Подставляя в (14.37) значения A_1 и J_Q , находим функциональную зависимость температуры и градиента температуры от радиуса r (рис. 14.8):

$$T(r) = \frac{T_2 \ln(r/R_1) - T_1 \ln(r/R_2)}{\ln(R_2/R_1)} = T_1 - (T_1 - T_2) \frac{\ln(r/R_1)}{\ln(R_2/R_1)}; \quad (14.39)$$

$$\frac{dT}{dr} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(R_2/R_1)} \cdot \frac{1}{r} < 0.$$

Заметим, что распределение температуры вдоль радиуса (14.39) не зависит от коэффициента теплопроводности газа, т. е. одинаково для всех газов. Скорость изменения энтропии

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\delta S_+ + \delta S_-}{dt}$$

связана с ростом энтропии δS_+ за счет подвода теплоты δQ_1 к газу от внутреннего цилиндра и понижением энтропии δS_- за счет отвода теплоты δQ_2 от внешнего цилиндра за время dt . На основании термодинамического определения энтропии $\delta S_+ = \delta Q_1/T_1$ и $\delta S_- = -\delta Q_2/T_2$.

Для стационарного процесса $\delta Q_1 = \delta Q_2 = J_Q dt$, где J_Q описывается формулой (14.38). Таким образом,

$$\frac{dS}{dt} = J_Q \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] = -\frac{2\pi\lambda(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2 \ln(R_2/R_1)}.$$

Энтропия газа со временем уменьшается, так как газ получает и отдает одно и то же количество теплоты, но отдает при меньшей температуре, а получает при большей температуре. Это означает, что «входит» энтропии меньше, чем «выходит».

Ответ:

$$T(r) = T_1 - (T_1 - T_2) \frac{\ln(r/R_1)}{\ln(R_2/R_1)}, \quad \frac{dT}{dr} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(R_2/R_1)} \cdot \frac{1}{r},$$

$$J_Q = \frac{2\pi\lambda}{\ln(R_2/R_1)}(T_1 - T_2), \quad \frac{dS}{dt} = -\frac{2\pi\lambda(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2 \ln(R_2/R_1)}.$$

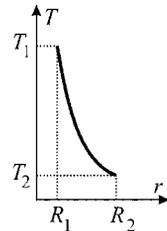


Рис. 14.8
Пространственное распределение температуры в системе, изображенной на рис. 14.7

**ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ
В ЖИДКОСТЯХ И ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

Задача 14.8. Ледяной шар, имеющий температуру $T_0 = 0^\circ\text{C}$ и радиус $R_0 = 5$ см, помещается в большой бассейн с водой при температуре $T_b = 20^\circ\text{C}$. Коэффициент теплопроводности воды $\lambda = 0,584$ Вт/(м·К), удельная теплота плавления льда $\bar{L} = 332,4$ Дж/г. Один килограмм льда занимает объем 1090 см³. Считать, что температура в объеме льда неизменна, лед плавится с поверхности, а теплопередача в воде осуществляется только путем теплопроводности. Определить, за какое время ледяной шарик расплавится.

Решение. Чем меньше радиус шарика, тем быстрее происходит выравнивание температур. Запас тепловой энергии пропорционален объему $\sim R^3$, а тепловые потери происходят с поверхности, площадь которой $\sim R^2$. Поэтому энергетически экономичными являются более крупные объекты. Так и у живых организмов: чем мельче живой организм, тем больше он нуждается в защите от тепловых потерь.

То обстоятельство, что температура льда неизменна, а бассейн воды большой, позволяет считать процесс теплопроводности в воде стационарным.

Аналогично задаче 14.7 записываем уравнение стационарной теплопроводности $J_Q = -\lambda(dT/dr)4\pi r^2$, где $J_Q = \text{const}$, а r — расстояние от центра ледяного шара. Решая уравнение (проделайте самостоятельно, по аналогии с решением уравнения теплопроводности в задаче 14.7) при следующих граничных условиях: температура T_1 при r_1 и температура T_2 при r_2 , получаем распределение температуры в воде:

$$T(r) = T_1 + \frac{(T_2 - T_1)}{(1/r_2 - 1/r_1)}(1/r - 1/r_1).$$

Пусть $r_1 = R(t)$ — изменяющийся со временем радиус ледяного шара, температура которого $T_1 = T_0$. При $r_2 \rightarrow \infty$ температура воды равна исходной температуре воды в бассейне: $T_2 = T_b$. Тогда распределение температуры принимает вид:

$$T(r) = T_b - (T_b - T_0)R/r.$$

Приток теплоты к шару за время dt равен

$$\delta Q = j_Q 4\pi R^2 dt,$$

где плотность потока теплоты j_Q пропорциональна градиенту температуры вблизи поверхности шарика:

$$j_Q = -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = -\lambda \frac{1}{R} (T_b - T_0).$$

Таким образом, для теплоты получаем:

$$\delta Q = -4\pi\lambda R(T_b - T_0)dt. \tag{14.40}$$

Эта теплота идет на плавление поверхностного слоя льда толщиной dR и объемом $4\pi R^2 dR$:

$$\delta Q = \rho \bar{L} (4\pi R^2 dR).$$

Приравнивая полученное выражение для δQ и (14.40), получаем уравнение

$$dt = \frac{-\rho \bar{L}}{\lambda(T_B - T_0)} R dR,$$

интегрируя которое $\int_0^{\Delta t} dt = \int_{R_0}^0 \frac{-\rho \bar{L}}{\lambda(T_B - T_0)} R dR$ находим

$$\int_0^{\Delta t} dt = \int_{R_0}^0 \frac{-\rho \bar{L}}{\lambda(T_B - T_0)} R dR.$$

Замечание. Рассмотренный процесс, строго говоря, не является стационарным, так как распределение температуры $T(r)$ изменяется со временем при уменьшении радиуса ледяного шарика.

Ответ: $\Delta t = \frac{\rho \bar{L}}{2\lambda(T_B - T_0)} R_0^2 \approx 9 \text{ ч.}$

Задача 14.9. Плоская стена туннельной печи для обжига глиняного кирпича состоит из трех слоев кирпича (рис. 14.9): шамотного (толщина $h_1 = 23$ см, коэффициент теплопроводности $\lambda_1 = 1,1$ Вт/(м·К)); изоляционного ($h_2 = 23$ см, $\lambda_2 = 0,28$ Вт/(м·К)) и красного ($h_3 = 25$ см, $\lambda_3 = 0,56$ Вт/(м·К)). Температура газов внутри печи $T_{in} = 1000^\circ\text{C}$, снаружи — $T_{ex} = 30^\circ\text{C}$. Коэффициент теплоотдачи внутренней поверхности печи $\alpha_1 = 15$ Вт/(м²·К), наружной поверхности $\alpha_2 = 8$ Вт/(м²·К). Определить потери теплоты с одного 1 м² поверхности стены печи и температуры на поверхностях раздела слоев.

Решение. Процесс теплообмена между движущимся газом (или жидкостью) и твердой стенкой называется **конвективным теплообменом**. Конвективный теплообмен — сложный процесс, включающий как конвекцию, так и теплопроводность. На этот процесс влияют многие факторы: причина движения газа (движение может быть как свободным, так и вынужденным); тип движения (ламинарное или турбулентное); физические свойства газа (плотность, коэффициент теплопроводности, теплоемкость, коэффициент вязкости); форма, размеры и состояние поверхности омываемой газом стенки.

Для расчета плотности потока в случае конвективного теплообмена применяется уравнение Ньютона:

$$j_Q = \alpha \Delta T,$$

в котором **коэффициент теплоотдачи** α , определяемый чаще всего экспериментально, учитывает все вышеуказанные факторы, $\Delta T = T_{ст} - T_{г}$ — разность температур поверхности стенки $T_{ст}$ и движущегося газа $T_{г}$.

Поскольку процесс передачи тепла является стационарным, количество теплоты, поглощенное внутренней стенкой за счет конвективного теплообмена, равно теплоте, передаваемой многослойной стенкой путем теплопроводности, и также равно теплоте, передаваемой

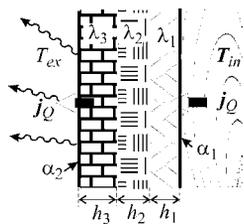


Рис. 14.9
Плоская стенка туннельной печи (к задаче 14.9)

наружной поверхностью печи окружающей среде путем конвективного теплообмена:

$$j_Q = \alpha_1(T_{\text{in}} - T_1) = \frac{\Delta T}{R_T} = \alpha_2(T_2 - T_{\text{ex}}), \quad (14.41)$$

где T_1 — температура внутренней поверхности печи; T_2 — температура наружной поверхности печи; $\Delta T = T_1 - T_2$, R_T — тепловое сопротивление единицы поверхности многослойной стенки, по аналогии с законом Ома (задача 14.7). Так как тепловые сопротивления h_i/λ_i отдельных слоев соединены последовательно, суммарное сопротивление многослойной стенки равно

$$R_T = \sum_{i=1}^3 \frac{h_i}{\lambda_i} = \frac{0,23}{1,1} + \frac{0,23}{0,28} + \frac{0,25}{0,56} \approx 1,48 \frac{\text{м}^2 \cdot \text{К}}{\text{Вт}}.$$

Из (14.41) имеем систему из двух уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1(T_{\text{in}} - T_1) &= \alpha_2(T_2 - T_{\text{ex}}) \\ \alpha_1(T_{\text{in}} - T_1) &= (T_1 - T_2)/R_T \end{aligned} \right\}$$

решая которую получаем:

$$T_1 = \frac{\alpha_1 T_{\text{in}} (\alpha_2 R_T + 1) / \alpha_2 + T_{\text{ex}}}{1 + R_T \alpha_1 + \alpha_1 / \alpha_2} \approx 1230 \text{ К} \approx 960^\circ \text{C};$$

$$T_2 = \frac{(T_{\text{in}} - T_1) \alpha_1 + T_{\text{ex}}}{\alpha_2} = \frac{(1 + R_T \alpha_1)(T_{\text{ex}} + T_{\text{in}} \alpha_1 / \alpha_2) - T_{\text{in}} \alpha_1^2 R_T / \alpha_2}{1 + R_T \alpha_1 + \alpha_1 / \alpha_2} \approx 375 \text{ К} = 102^\circ \text{C};$$

$$j_Q = \frac{(T_2 - T_1)}{R_T} \approx 580 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}.$$

Температуры на поверхности разделов слоев могут быть найдены, например, по следующим формулам теплопроводности для отдельных слоев:

$$T_3 = T_1 - j_Q \frac{h_1}{\lambda_1} \approx 1110 \text{ К} \approx 840^\circ \text{C};$$

$$T_4 = T_2 + j_Q \frac{h_3}{\lambda_3} \approx 630 \text{ К} \approx 360^\circ \text{C}.$$

Ответ: $j_Q = (T_2 - T_1)/R_T \approx 580 \text{ Вт/м}^2$, $T_3 = T_1 - j_Q h_1/\lambda_1 \approx 840^\circ \text{C}$, $T_4 = T_2 + j_Q h_3/\lambda_3 \approx 360^\circ \text{C}$.

ДИФФУЗИЯ В ГАЗАХ

Задача 14.10. Открытый сосуд с теплоизолированными стенками частично заполнен водой, которая понемногу испаряется. Температура воды постоянна и на $\Delta T = 4^\circ$ ниже температуры окружающего воздуха. Оценить разность концентраций Δl пара над поверхностью воды и на уровне верхней границы сосуда, считая, что разность концентраций определяется только диффузией. Среднюю длину свободного пробега молекул водяного пара и воздуха считать одинаковой. Удельная теплота парообразования $\bar{L}_1 = 2,4 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$.

Решение. Пусть индекс 1 относится к пару H_2O , 2 — к воздуху.

Непрерывное испарение воды и диффузия испарившихся молекул воды (рис. 14.10, правая сторона) должны были бы приводить к непрерывному падению температуры воды. Но она, по условию задачи, постоянна. Подвод теплоты осуществляется воздухом в процессе теплопроводности (рис. 14.10, левая сторона). Отсюда вытекают два следствия.

1. Число молекул водяных паров вблизи поверхности воды должно быть постоянным $n_1 = \text{const}$, т. е. число молекул Δn_{1D} , уносимых в процессе диффузии, должно быть равно числу молекул воды Δn_{1L} , испарившихся с поверхности воды за то же время Δt :

$$\Delta n_{1D} = \Delta n_{1L}. \quad (14.42)$$

2. Теплота q_{1L} , необходимая для выпаривания Δn_{1L} молекул, равная

$$\Delta q_{1L} = m_1 \Delta n_{1L} \cdot \bar{L}, \quad (14.43)$$

где m_1 — масса одной молекулы воды, должна компенсироваться теплотой $\Delta q_{2\lambda}$, приносимой воздухом в процессе теплопроводности за то же время Δt :

$$\Delta q_{1L} = \Delta q_{2\lambda}. \quad (14.44)$$

Так как $\Delta T = \text{const}$ и $\Delta n = \text{const}$, рассматриваемые процессы переноса (диффузия молекул воды и теплопроводность воздуха) являются стационарными (не зависящими от времени) и к ним применимы уравнения Фурье (14.23) и Фика (14.20). Предположим, что градиенты концентрации и температуры постоянны и равны соответственно $dn/dz \approx \Delta n/h$ и $dT/dz = \Delta T/h$, где h — расстояние от поверхности воды до края сосуда. Тогда уравнения диффузии молекул воды и теплопроводности воздуха принимают вид:

$$j_n = \frac{\Delta n_{1D}}{\Delta t} = -D \frac{\Delta n}{h}; \quad (14.45)$$

$$j_q = \frac{\Delta q_{2\lambda}}{\Delta t} = -\lambda \frac{\Delta T}{h}. \quad (14.46)$$

Используя (14.42)–(14.44), запишем систему уравнений (14.45) и (14.46) относительно Δn_{1L} :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta n_{1L}}{\Delta t} &= -D \frac{\Delta n}{h} \\ \frac{m_1 \Delta n_{1L} \cdot \bar{L}_1}{\Delta t} &= -\lambda \frac{\Delta T}{h} \end{aligned} \right\}. \quad (14.47)$$

Деля одно уравнение системы (14.47) на другое, получаем:

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta T}{m_1 \bar{L}_1 D}. \quad (14.48)$$

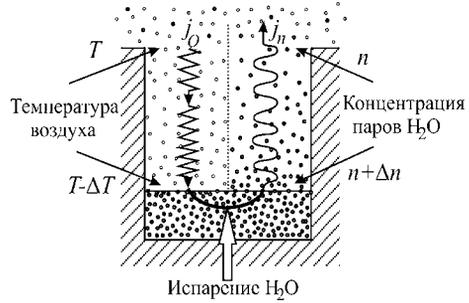


Рис. 14.10
Схематическое изображение процессов теплопроводности воздуха (слева) и диффузии паров воды (справа)

Здесь $\lambda = \frac{1}{3} \ell_2 \langle v_2 \rangle \rho_2 \bar{C}_V$ — коэффициент теплопроводности воздуха, $D = \frac{1}{3} \ell_1 \langle v_1 \rangle$ — коэффициент диффузии паров воды. Подставляя выражения для коэффициентов переноса в (14.48) и учитывая условие задачи $\ell_1 = \ell_2$, имеем:

$$\Delta n = \frac{\langle v_2 \rangle \rho_2 \bar{C}_V}{\langle v_1 \rangle m_1 \bar{L}_1} \Delta T.$$

При вычислении отношения средних скоростей молекул воздуха $\langle v_2 \rangle$ и паров воды $\langle v_1 \rangle$ можно положить температуры одинаковыми: $\langle v_2 \rangle / \langle v_1 \rangle = \sqrt{M_1 / M_2}$. Воздух можно считать двухатомным газом с числом степеней свободы, равным пяти, удельной теплоемкостью $\bar{C}_V = \frac{5R}{2M_2}$, плотностью $\rho_2 \approx 1,29 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. Окончательно получаем:

$$\Delta n = \frac{5R\rho_2 N_A \Delta T}{2\bar{L}_1 M_2 \sqrt{M_1 M_2}} \approx \frac{5 \cdot 8,31 \cdot 1,29 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 4}{2 \cdot 2,4 \cdot 10^6 \cdot 29 \cdot 10^{-3} \sqrt{18 \cdot 29 \cdot 10^{-6}}} \approx 4,04 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}.$$

Ответ: $\Delta n = \frac{5R\rho_2 N_A \Delta T}{2\bar{L}_1 M_2 \sqrt{M_1 M_2}} \approx 4,04 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}.$

ВЯЗКОСТЬ В ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ

Задача 14.11. Пространство между двумя коаксиальными цилиндрами заполнено водородом (рис. 14.11). Высота внутреннего цилиндра $h = 20$ см, его радиус $R_1 = 4$ см, высота внешнего цилиндра $h_2 \gg h_1$ и радиус $R_2 = 4,1$ см. Внешний цилиндр вращается с угловой скоростью $\omega_0 = 30$ рад/с. Чтобы внутренний цилиндр оставался неподвижным, к нему прикладывается момент механических сил, равный $M_0 = 2,22 \cdot 10^{-5}$ Н·м. Пренебрегая краевыми эффектами, определить коэффициент внутреннего трения водорода и найти распределение скорости упорядоченного движения молекул газа в пространстве между цилиндрами в зависимости от расстояния до оси цилиндров. Этот метод определения коэффициента вязкости называется **ротационным**. Ротационный метод используется для определения вязкости жидкостей, смазочных масел, высоковязких лаков, клеев и т. п.

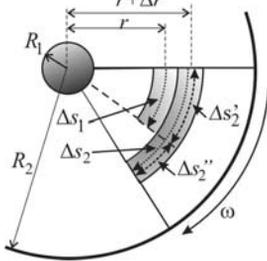


Рис. 14.11
Пространство между двумя коаксиальными цилиндрами заполнено водородом (вид сверху, со стороны торцов цилиндров)

Решение. Сила внутреннего трения, которая увлекает во вращение концентрические слои газа, связана с *различием угловых скоростей соседних слоев*, т. е. с зависимостью $\omega(r)$. При отсутствии вязкого трения угловые скорости всех слоев газа были бы одинаковыми, а различались бы только линейные скорости $u(r) = \omega r$.

Рассмотрим поперечное сечение цилиндров и движение слоев, отстоящих друг от друга на расстоянии Δr (рис. 14.11). За время Δt частицы в соседних слоях 1 и 2 проходят по дугам расстояния $\Delta s_1 = r\omega(r)\Delta t$ и

$\Delta s_2 = (\omega + \Delta\omega)(r + \Delta r)\Delta t$ соответственно. Относительное смещение частиц равно (рис. 14.11):

$$\Delta s_{\text{отн}} \equiv \Delta s_2'' = \Delta s_2 - \Delta s_2' = [(\omega + \Delta\omega)(r + \Delta r) - \omega(r + \Delta r)]\Delta t \approx r\Delta\omega\Delta t.$$

Таким образом, с изменением радиуса слоя газа (радиальный градиент скорости) изменение относительной скорости имеет вид:

$$\frac{\partial s_{\text{отн}} / \partial t}{\partial r} = \frac{\partial u_{\text{отн}}}{\partial r} = r \frac{\partial \omega}{\partial r}.$$

Градиент относительной скорости приводит к появлению потока импульса (14.5), который определяет силу f вязкого трения в жидкости (формула Ньютона) (14.7):

$$f = J_{mu} = j \cdot \Sigma = -\eta \frac{\partial u_{\text{отн}}}{\partial r} \Sigma = -\eta r \frac{\partial \omega}{\partial r} (2\pi r h). \quad (14.49)$$

Условие стационарности вращения слоя жидкости можно записать в следующем виде:

$$|\mathbf{M}(r)| = |\mathbf{M}(r + dr)| = \text{const}$$

или, используя (14.49):

$$|\mathbf{M}(r)| = rf = -\eta r^2 \frac{\partial \omega}{\partial r} (2\pi r h) = \text{const}. \quad (14.50)$$

Это условие остается справедливым и для слоя, прилегающего к внутреннему цилиндру, для которого момент механических сил M_0 :

$$|\mathbf{M}(r)| = M_0. \quad (14.51)$$

Подставляя в (14.50) значение константы (14.51), получаем уравнение:

$$\frac{\partial \omega}{\partial r} = \frac{M_0}{2\pi h \eta r^3}. \quad (14.52)$$

Полагая, что скорости прилегающих к цилиндрам слоев совпадают со скоростями цилиндров, получаем граничные условия для угловой скорости:

$$\omega(R_1) = 0 \text{ и } \omega(R_2) = \omega_0. \quad (14.53)$$

Решая уравнение (14.52) с первым граничным условием (14.53), находим:

$$\omega(r) = \frac{M_0}{4\pi h \eta} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{r^2} \right). \quad (14.54)$$

Используя второе граничное условие, получаем:

$$\eta = \frac{M_0}{4\pi h \omega_0} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right). \quad (14.55)$$

Подставляя (14.55) в (14.54), окончательно получаем:

$$\omega(r) = \omega_0 \frac{1/R_1^2 - 1/r^2}{1/R_1^2 - 1/R_2^2} \quad (14.56)$$

и

$$u(r) = r\omega(r) = r\omega_0 \frac{1/R_1^2 - 1/r^2}{1/R_1^2 - 1/R_2^2}. \quad (14.57)$$

Графики полученных зависимостей (14.56) и (14.57) представлены на рис. 14.12. Поскольку расстояние между цилиндрами мало, зависимости имеют приблизительно линейный характер.

Используя данные задачи, получаем численное значение коэффициента вязкости:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{M_0}{4\pi h\omega_0} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \approx \frac{2,22 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,2 \cdot 30} \left(\frac{1}{0,04^2} - \frac{1}{0,041^2} \right) \approx \\ &\approx 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 = 8,9 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Замечания.

1. При решении задачи предполагалось, что движение слоев газа является **ламинарным**, т. е. перемешивание между соседними слоями отсутствует. Условие, при котором может происходить устойчивое ламинарное течение, связано с безразмерным **числом Рейнольдса** $Re = \rho u d / \eta$, где ρ — плотность, u — характерная скорость потока, d — характерный линейный размер (например, диаметр трубы) и η коэффициент динамической вязкости. Число Рейнольдса характеризует каждый вид течения и определяется обычно экспериментально.

Для каждого вида течения существует критическое число Рейнольдса $Re_{кр}$. Ламинарному течению соответствует $Re < Re_{кр}$, а турбулентное течение возможно при $Re > Re_{кр}$. Например, для течения вязкой несжимаемой жидкости по цилиндрической трубе с круглым сечением $Re_{кр} = 2300$.

Для проверки ламинарности течения газа в данной задаче положим $u = u_{\max} = R_2\omega_0$ и $r = r_{\max} = R_2$. Тогда число Рейнольдса равно

$$Re = \frac{\rho u_{\max} R_2}{\eta}. \quad (14.58)$$

Критическое значение для данной геометрии течения газа $Re_{кр} = 1000$. Условие ламинарности потока

$$Re < 1000$$

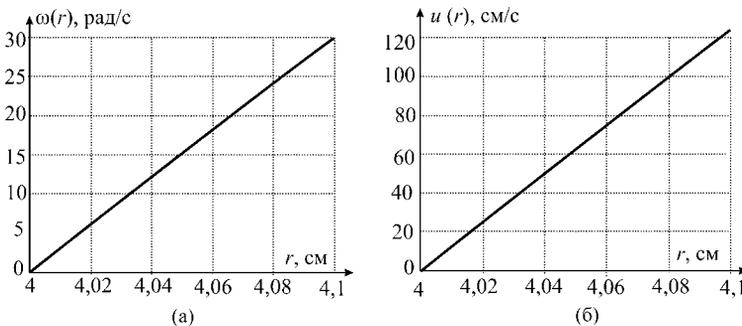


Рис. 14.12

Радиальное распределение угловой (а) и линейной (б) скоростей молекул газа между цилиндрами, изображенными на рис. 14.11

накладывает ограничение на плотность газа:

$$\rho < \rho_c = 10^3 \frac{\eta}{u \cdot r}.$$

Подставляя данные задачи, получаем:

$$\rho_c = 10^3 \frac{\eta}{\omega_0 R_2^2} = 10^3 \frac{8,4 \cdot 10^{-6}}{30 \cdot (4,1 \cdot 10^{-2})^2} \approx 0,17 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

При атмосферном давлении и температуре $T \approx 300 \text{ К}$ плотность водорода равна

$$\rho = \frac{p \cdot M_{\text{H}_2}}{RT} \approx \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5}{8,31 \cdot 300} \approx 0,080 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} < \rho_c,$$

т. е. условие ламинарности соблюдается.

2. Число Рейнольдса является критерием подобия при моделировании течения жидкостей и газов, например, при моделировании полетов воздушных кораблей, в медицине — при моделировании движения крови по кровеносной системе или течения вдыхаемого воздуха. Модель должна иметь такое же число Рейнольдса, как и изучаемый объект.

Ответ: $\eta = \frac{M_0}{4\pi h \omega_0} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right), \quad \omega(r) = \omega_0 \frac{1/R_1^2 - 1/r^2}{1/R_1^2 - 1/R_2^2}.$

Задача 14.12. Движение вязкой жидкости по трубе. Вязкая жидкость движется вдоль длинной цилиндрической трубы с круглым сечением, радиус которой R . Перепад давления на длине трубы h составляет Δp (рис. 14.13). Коэффициент вязкости жидкости η . Определите среднюю скорость потока жидкости и объем жидкости, протекающий через выделенное сечение трубы в единицу времени.

Решение. Для течения жидкости в условиях данной геометрии задачи критическое значение числа Рейнольдса $\text{Re}_{\text{кр}} \approx 2300$ (замечание 1 к задаче 14.11). При $\text{Re} = \rho u(2r)/\eta < \text{Re}_{\text{кр}}$ течение жидкости — ламинарное, при $\text{Re} = \rho u(2r)/\eta > \text{Re}_{\text{кр}}$ — турбулентное. Таким образом, ламинарное течение жидкости наблюдается при малых скоростях течения u и больших коэффициентах вязкости жидкости или в тонких капиллярных трубках. Для воды при $T = 20^\circ\text{C}$ коэффициент вязкости $\eta = 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$, и ламинарное течение со средней скоростью $u = 1 \text{ м}/\text{с}$ возможно лишь в трубках с радиусом меньше $r < 1,1 \text{ мм}$.

Полагая, что скорость жидкости на поверхности трубы равна нулю (жидкость как бы «прилипает» к стенкам трубы), найдем распределение скоростей молекул жидкости вдоль радиуса трубы. Для этого выделим произвольную трубку тока, которой в данной задаче является цилиндр с внутренним радиусом r , внешним — $r + dr$ и длиной h (рис. 14.13). Запишем уравнение движения

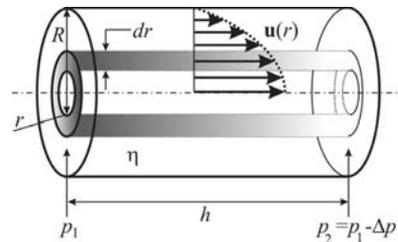


Рис. 14.13

Ламинарное течение вязкой жидкости (или газа) по трубе за счет перепада давления Δp на длине h . Затемнена трубка тока, имеющая радиус r и толщину dr

(II закон Ньютона) для массы жидкости, заключенной в трубке тока длиной h . Учитывая, что движение жидкости равномерное и ускорение равно нулю, имеем:

$$0 = \Delta p \cdot (2\pi r dr) + f_r - f_{r+dr}, \quad (14.59)$$

где f_r — сила вязкого трения, действующая на внутреннюю боковую поверхность цилиндрической трубки; f_{r+dr} — на внешнюю боковую поверхность; Δp — разность давлений на торцевых поверхностях трубки, а $2\pi r dr$ — площадь торцевой поверхности.

На основании уравнения Ньютона (14.7):

$$f_r = \eta \left(\frac{\partial u}{\partial r} 2\pi r h \right) \Big|_r, \quad f_{r+dr} = \eta \left(\frac{\partial u}{\partial r} 2\pi r h \right) \Big|_{r+dr}.$$

Для разности сил вязкого трения имеем:

$$f_{r+dr} - f_r = 2\pi \eta h \left[\left(\frac{\partial u}{\partial r} r \right) \Big|_{r+dr} - \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \Big|_r \right] = 2\pi \eta h \cdot d \left[r \frac{\partial u}{\partial r} \right].$$

Подставляя полученное соотношение в (14.59), получаем уравнение

$$\frac{\Delta p}{\eta h} r dr = d \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right),$$

интегрируя которое находим:

$$\frac{\Delta p}{2\eta h} r^2 = r \frac{\partial u}{\partial r} + C_1.$$

Константа интегрирования $C_1 = 0$, так как $\frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$. Таким образом, приходим к уравнению

$$\frac{\Delta p}{2\eta h} r = \frac{\partial u}{\partial r},$$

интегрируя которое при условии $u \Big|_{r=R} = 0$ получаем:

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4\eta h} (R^2 - r^2).$$

Максимальной скоростью $u_0 = \frac{R^2 \Delta p}{4\eta h}$ обладает поток при $r = 0$.

За время dt через сечение данной трубки тока проходит объем жидкости, равный

$$dV = u(r) dt (2\pi r dr).$$

Суммарный объем жидкости, протекающей через выделенное сечение цилиндрической трубы:

$$\Delta V = \int dV = \int_0^R \frac{\Delta p}{4\eta h} (R^2 - r^2) dt \cdot 2\pi r dr = dt \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta h},$$

а объемный поток жидкости:

$$J_V = \frac{\Delta V}{dt} = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{h} \text{ — формула Пуазейля.} \quad (14.60)$$

Среднее значение скорости потока:

$$\langle u \rangle = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \frac{\Delta p}{4\eta h} (R^2 - r^2) 2\pi r dr = \frac{R^2 \Delta p}{8\eta h} = \frac{u_0}{2}.$$

Формула Пуазейля (14.60) по форме аналогична закону Ома, где вместо силы тока — поток объема жидкости J_V (объем жидкости, протекающей через сечение трубы за единицу времени — «расход жидкости»), а вместо напряжения — разность давлений Δp на концах трубы. Роль электрического сопротивления играет величина

$$Z = \frac{8\eta h}{\pi R^4}, \quad (14.61)$$

называемая **гидравлическим сопротивлением**.

Используя аналогию с последовательно и параллельно соединенными сопротивлениями в электричестве, можно определять гидравлическое сопротивление последовательно или параллельно соединенных трубок.

Замечание. Измерение расхода жидкости, протекающей через капилляр, при известной разности давлений используется как один из методов экспериментального определения коэффициента вязкости (**капиллярный метод**).

Ответ: $\langle u \rangle = \frac{R^2 \Delta p}{8\eta h}$, $J_V = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta h}$.

Задача 14.13. Система кровообращения человека (и высших млекопитающих) по своей структуре похожа на водопроводную систему. Движение крови по сосудам происходит также за счет создания разности давлений Δp . В отличие от водопроводной системы, система кровообращения является замкнутой (кровотечения бывают только из-за повреждений). Кроме того, изменение скорости потока в водопроводной системе достигается путем изменения давления, а в системе кровообращения — благодаря изменениям сопротивления кровеносных сосудов. В системе кровообращения два замкнутых круга. В большом круге кровь под давлением около 100 мм рт. ст. выходит из левого желудочка сердца, проходит через аорту, артерии, попадает в капилляры, где происходит переход кислорода в ткани, а углекислого газа — из тканей в кровь. Далее поток возвращается по венам к правому предсердию, где давление составляет приблизительно 5 мм рт. ст.

Средняя линейная скорость движения крови по аорте, радиус которой $R_A = 13$ мм, равна $\langle u_A \rangle = 20$ см/с, а средняя скорость потока крови в капиллярах, радиус которых $R_k = 5 \cdot 10^{-3}$ мм, составляет $\langle u_k \rangle = 0,3$ мм/с. Коэффициент вязкости крови $\eta = 5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Оцените объемный поток крови J_V , градиент давления в аорте $\Delta p/h$ и число капилляров N в системе, полагая, что капилляры подключены к системе обращения крови параллельно.

Решение. Поскольку средняя скорость движения по трубке составляет

$$\langle u \rangle = \frac{J_V}{\pi R^2},$$

$$J_V = \pi R_A^2 \langle u_A \rangle = \pi (13 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 20 \cdot 10^{-2} = 1,06 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{с}} = 106 \frac{\text{см}^3}{\text{с}}. \quad (14.62)$$

Из формулы (14.60) находим градиент давления:

$$\frac{\Delta p}{h} = \frac{8\eta J_V}{\pi R_A^4} = \frac{8\eta \langle u_A \rangle}{R_A^2} = \frac{8 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2}{(13 \cdot 10^{-3})^2} \approx 47 \frac{\text{Па}}{\text{м}}.$$

При параллельном соединении через каждый капилляр проходит поток J_V/N_k . Используя (14.62), получаем:

$$N_k = \frac{J_V}{\pi R_k^2 \langle u_k \rangle} = \left(\frac{R_A}{R_k} \right)^2 \frac{\langle u_A \rangle}{\langle u_k \rangle} \approx \left(\frac{13}{5 \cdot 10^{-3}} \right)^2 \frac{20}{0,03} \approx 4,5 \cdot 10^9 = 4,5 \text{ млрд.}$$

Ответ: $J_V = \pi R_A^2 \langle u_A \rangle = 106 \text{ см}^3/\text{с}$, $\frac{\Delta p}{h} = \frac{8\eta \langle u_A \rangle}{R_A^2} \approx 47 \text{ Па/м}$,

$$N_k = \left(\frac{R_A}{R_k} \right)^2 \frac{\langle u_A \rangle}{\langle u_k \rangle} \approx 4,5 \cdot 10^9.$$

Задача 14.14. Движение шарообразного тела в вязкой среде. Средний размер частичек пыли в воздухе варьируется от 0,2 мкм до 5 мкм. Полагая, что частицы пыли имеют плотность $\rho = 2,5 \text{ г/см}^3$ и сферическую форму с радиусом $R \approx 1 \text{ мкм}$, оцените время оседания пыли в комнате высотой 3 м. Считать, что воздух неподвижен. Броуновское движение пылинок в воздухе не учитывать. Коэффициент вязкости воздуха $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Плотность воздуха $\rho_c = 1 \text{ кг/м}^3$.

Решение. На падающий в вязкой среде шарик (рис. 14.14) действуют: сила тяжести, сила Архимеда $f_A = 4/3\pi R^3 \rho_c g$ и сила сопротивления, равная по закону Стокса

$$f_{\text{тр}} = 6\pi R \eta u, \quad (14.63)$$

где u — скорость движения шарика.

Уравнение движения шарика:

$$m\ddot{x} = mg - f_A - f_{\text{тр}}.$$

Под действием силы тяжести скорость шарика растет и одновременно появляется возрастающая со скоростью сила трения (14.63). Через некоторое время ускорение шарика становится равным нулю ($\ddot{x} = 0$), а движение — равномерным: $0 = mg - f_A - f_{\text{тр}}$, и уравнение движения принимает вид:

$$0 = 4/3\pi R^3 g(\rho - \rho_c) - 6\pi R \eta u_y.$$

Отсюда находим скорость u_y установившегося движения шарика:

$$u_y = \frac{2R^2 g(\rho - \rho_c)}{9\eta} \approx \frac{2 \cdot 10^{-12} \cdot 10(2,5 \cdot 10^3 - 1)}{9 \cdot 1,7 \cdot 10^{-5}} \approx 3,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Оценим время падения шарика с высоты $H = 3 \text{ м}$:

$$\tau = \frac{H}{u_y} = \frac{9H\eta}{2R^2 g(\rho - \rho_c)} \approx 9 \cdot 10^3 \text{ с} \approx 2,5 \text{ ч}.$$

Для пылинок, имеющих диаметр 0,2 мкм, $u_y \approx 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$, а $\tau \approx 250 \text{ ч} \approx 10,5 \text{ сут}$.

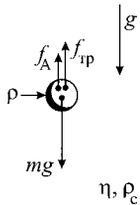


Рис. 14.14
Падение шарика в вязкой среде

Замечание. Экспериментальный метод определения коэффициента вязкости по измерению времени, в течение которого при установившемся движении тело проходит определенное расстояние, называется **методом Стокса**.

$$\text{Ответ: } \tau = \frac{9H\eta}{2R^2g(\rho - \rho_c)} \approx 9 \cdot 10^3 \text{ с} \approx 2,5 \text{ ч.}$$

14.7. ОДНОМЕРНЫЕ НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

К нестационарным процессам переноса относятся такие процессы, при которых параметры состояния (T , p и n_i) в каждой точке вещества меняются со временем. Это процессы установления равновесного состояния в системе, выравнивания температуры, давления и концентрации во всем объеме вещества. Будем рассматривать достаточно медленные процессы, чтобы в каждом малом, но содержащем макроскопическое число молекул объеме вещества успевало устанавливаться равновесное состояние, характеризуемое температурой, давлением, концентрацией и максвелловским распределением молекул газа по скоростям. В этом случае можно говорить о *нестационарных равновесных процессах переноса*.

Одной из основных характеристик релаксационных нестационарных процессов является **время релаксации** τ — время, в течение которого начальное отклонение физической величины от равновесного распределения уменьшается в e раз.

Время релаксации в одной и той же термодинамической системе различно для разных параметров. Существует время релаксации для концентрации — время установления равновесного распределения концентрации, время термализации — время установления максвелловского распределения по скоростям и др.

Чем больше система, тем больше время релаксации — время выравнивания давления p , температуры T , концентраций n_i . Для процессов, протекающих в земной коре, время релаксации может составлять несколько миллионов лет. Релаксационные процессы связаны с теплопередачей, диффузией и вязкостной диссипацией энергии.

Задача 14.15. Фагоцит попадает в раствор незаряженных частиц, коэффициент диффузии которых через мембрану фагоцита равен $D = 4 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Фагоциты (*phágos* — пожиратель) — крупные клетки крови, способные поглощать и перерабатывать чужеродные вещества, растворенные в крови. Рассматривая фагоцит как сферу с тонкой мембраной

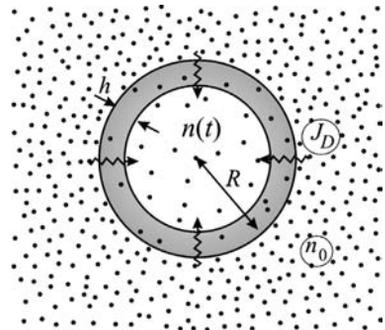


Рис. 14.15
Шарообразный фагоцит с радиусом R , обладающий тонкой мембраной (затемнена), находится в растворе незаряженных частиц, которые диффундируют через мембрану в тело фагоцита

(рис. 14.15), определите, за какое время внутри фагоцита устанавливается концентрация вещества, равная половине равновесной концентрации в растворе. Радиус фагоцита $R = 4$ мкм, толщина мембраны $h = 10$ нм.

Решение. Благодаря наличию градиента концентрации частиц, через мембрану начинается диффузионный поток частиц $J_D = \frac{dN}{dt}$ внутрь клетки. Полагая градиент концентрации частиц на мембране фагоцита в момент времени t равным $\text{grad}n(t) \approx \frac{n(t) - n_0}{h}$, согласно уравнению диффузии (14.30) для потока частиц имеем:

$$\frac{\partial N(t)}{\partial t} = -D \frac{n(t) - n_0}{h} \Sigma.$$

Учитывая, что площадь, через которую идет поток, равна $\Sigma = 4\pi R^2$, а число частиц в объеме фагоцита $N(t) = n(t) \cdot \frac{4}{3}\pi R^3$, получаем:

$$\frac{Rh}{3D} \frac{\partial n(t)}{\partial t} = -(n(t) - n_0).$$

Производя замену переменной $\xi(t) = n(t) - n_0$ и разделяя переменные, получаем уравнение $\frac{d\xi}{\xi} = \frac{3D}{Rh} dt$, решение которого:

$$\ln \frac{\xi(t)}{\xi(0)} = \frac{t}{\tau}, \quad (14.64)$$

где $\tau = \frac{Rh}{3D}$. Из (14.64) находим зависимость концентрации частиц в объеме фагоцита от времени (рис. 14.16):

$$n(t) = n_0(1 - e^{-t/\tau}). \quad (14.65)$$

$\tau = Rh/(3D)$ — *время релаксации* — время, через которое отклонение концентрации частиц $n(\tau)$ в фагоците от их концентрации в растворе n_0 становится в e раз меньше, чем n_0 : $|n(\tau) - n_0| = \frac{n_0}{e}$.

Полагая $n(\tau_{0,5}) = n_0/2$, находим время $\tau_{0,5}$:

$$\tau_{0,5} = \tau \ln 2 = \frac{Rh \ln 2}{3D} \approx \frac{4 \cdot 10^{-6} \cdot 10 \cdot 10^{-9} \cdot 0,693}{3 \cdot 4 \cdot 10^{-14}} \approx 0,23 \text{ с.}$$

Ответ: $\tau_{0,5} = Rh \ln 2 / (3D) \approx 0,23$ с.

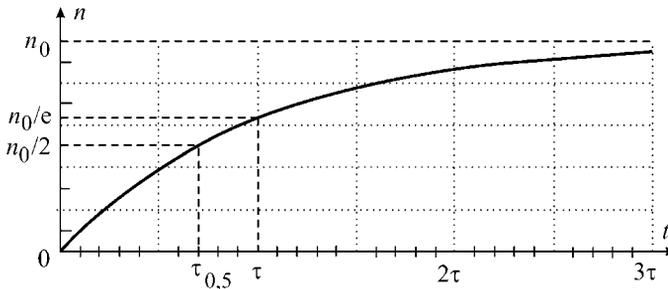


Рис. 14.16
Зависимость концентрации частиц n в объеме фагоцита от времени. Концентрация частиц в растворе n_0

Задача 14.16. Два сосуда одинакового объема V соединены длинной трубкой с краном (рис. 14.17). Длина трубки h , площадь поперечного сечения мала и равна Σ . В первом сосуде находится смесь газов a и b с концентрациями n'_{a0} и n'_{b0} соответственно. Во втором сосуде только газ b . Давление и температура в обоих сосудах одинаковы. Коэффициенты взаимной диффузии газов одинаковы и равны D . Определить изменение со временем концентрации газа a в первом сосуде $n'_a(t)$ после открытия крана и время релаксации.

Решение. После открытия крана давление остается неизменным и происходит процесс взаимной диффузии газов. Благодаря тому, что трубка, соединяющая сосуды, имеет большую длину и малое сечение, нестационарный процесс взаимной диффузии газов можно считать равновесным.

Поток молекул газа a из первого сосуда во второй описывается уравнением диффузии (табл. 14.4):

$$J_a = -D \cdot \text{grad } n_a \cdot \Sigma. \quad (14.66)$$

Поток J_a равен взятой с обратным знаком скорости изменения числа молекул dN'_a/dt в первом сосуде:

$$J_a = -\frac{\partial N'_a}{\partial t} = -V \frac{\partial n'_a}{\partial t}. \quad (14.67)$$

Будем обозначать концентрации газов во втором сосуде переменными с двумя штрихами. Градиент концентрации молекул a в первом приближении можно считать постоянным и равным

$$\text{grad } n_a = \frac{n''_a - n'_a}{h} = \frac{[n'_{a0} - n'_a] - n'_a}{h} = \frac{2}{h} \left(\frac{1}{2} n'_{a0} - n'_a \right). \quad (14.68)$$

С учетом (14.68) и (14.66) уравнение (14.67) запишем в виде

$$\frac{\partial n'_a}{\partial t} = -\frac{2D\Sigma}{Vh} \left(n'_a - \frac{1}{2} n'_{a0} \right). \quad (14.69)$$

Решая уравнение (14.69) путем замены переменной $\xi = n'_a - n'_{a0}/2$, находим:

$$\ln \frac{\xi(t)}{\xi(0)} = -\frac{t}{\tau},$$

где

$$\tau = \frac{Vh}{2D\Sigma}. \quad (14.70)$$

Окончательно получаем:

$$\xi(t) = \xi(0)e^{-t/\tau}$$

или (рис. 14.18)

$$n'_a = \frac{1}{2} n'_{a0} [1 + e^{-t/\tau}].$$

Переменная $\xi(t) = n'_a - n'_{a0}/2$ характеризует отклонение концентрации газа a от равновесного состояния, при котором концентрация молекул a устанавливается одинаковой в обоих сосудах и равной $n'_{a0}/2$. Таким образом,

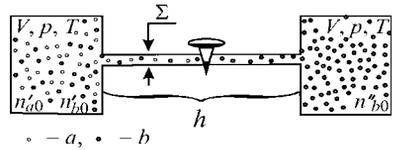


Рис. 14.17

Два сосуда одинакового объема соединены трубкой (длиной h и сечением Σ). Один сосуд заполнен разными газами a и b , второй — газом b

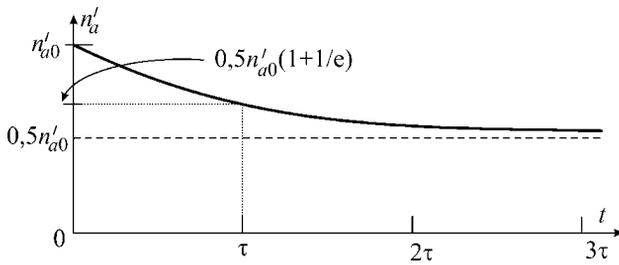


Рис. 14.18
Зависимость от времени концентрации газа a в первом сосуде

$\tau = Vh/(2D\Sigma)$ — время релаксации для данного процесса диффузии. Поскольку коэффициент диффузии прямо пропорционален средней скорости теплового движения и средней длине свободного пробега, время релаксации возрастает с ростом давления и уменьшается с ростом температуры. Кроме того, время релаксации зависит от геометрических размеров системы и растет с увеличением объемов сосудов V , длины трубки h и при уменьшении площади Σ сечения трубки.

Вопрос для самопроверки. Найдите зависимость от времени концентрации $n_b''(t)$ газа b во втором сосуде и время релаксации для этого процесса.

Ответ: $n_a' = \frac{1}{2}n_{a0}'(1 + e^{-\frac{t}{\tau}})$, $n_b'' = n_{b0}'' + \frac{1}{2}n_{a0}'(1 + e^{-\frac{t}{\tau}})$, $\tau = \frac{Vh}{2D\Sigma}$.

Задача 14.17. Безграничное пространство заполнено однородным веществом, имеющим плотность ρ , удельную теплоемкость \bar{C}_V и коэффициент теплопроводности λ (рис. 14.19). В направлении оси Ox температура вещества уменьшается, благодаря чему возникает поток теплоты в этом направлении. Получите уравнение, определяющее скорость изменения температуры в точке среды с координатой x .

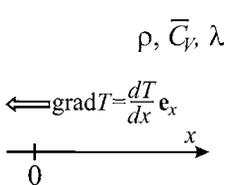


Рис. 14.19
Температура вещества, занимающего безграничное пространство, уменьшается вдоль оси Ox

Решение. Рассмотрим небольшой объем вблизи точки с координатой x в виде цилиндра, имеющего длину Δ и площадь сечения Σ . В выделенный объем входит поток теплоты

$$J_+ = \frac{\delta Q_+}{dt} = -\Sigma \cdot \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x-\Delta/2}$$

и выходит поток

$$J_- = \frac{\delta Q_-}{dt} = -\Sigma \cdot \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x+\Delta/2}.$$

За время dt выделенный объем вещества получает теплоту

$$\delta Q_+ - \delta Q_- = (J_+ - J_-)dt = \Sigma \lambda \left[\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x+\Delta/2} - \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x-\Delta/2} \right] dt = \Sigma \lambda \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Delta \right] dt,$$

которая идет на нагревание вещества. В соответствии с определением теплоемкости $\bar{C}_V = \frac{\delta Q}{mdT}$ изменение температуры dT за это время dt составляет

$$dT = \frac{\delta Q_+ - \delta Q_-}{\bar{C}_V \rho (\Sigma \cdot \Delta)} = \frac{\Sigma \lambda (\partial^2 T / \partial x^2) \Delta dt}{\bar{C}_V \rho (\Sigma \cdot \Delta)} = \frac{\lambda}{\bar{C}_V \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dt.$$

Отсюда для скорости изменения температуры получаем:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\bar{C}_V \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (14.71)$$

Уравнение (14.71) описывает *нестационарную теплопроводность*. Коэффициент

$$\lambda_T = \lambda / (\bar{C}_V \rho) \quad (14.72)$$

в уравнении (14.71) называется **коэффициентом температуропроводности**. Он характеризует теплоинерционные свойства вещества.

Ответ:
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\bar{C}_V \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}.$$

Задача 14.18. Температура на плоской поверхности $x = 0$ однородного вещества, занимающего полупространство $x \geq 0$ (рис. 14.20), меняется со временем по закону

$$T(x = 0) = T_0 + a \cos \omega t.$$

Найти распределение температуры $T(x, t)$ в правом полупространстве, считая, что коэффициент температуропроводности $\lambda_T = \text{const}$ (задача 14.17).

Решение. Будем считать, что колебания начались достаточно давно и влиянием начальных условий можно пренебречь, как в задаче об *установившихся* вынужденных колебаниях.

Решение уравнения температуропроводности (14.71)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (14.73)$$

(с учетом возможного затухания) удобно искать в комплексной форме:

$$\tilde{T} = A e^{\alpha x + \beta t} + B, \quad (14.74)$$

где α и β — комплексные числа. При этом $T = \text{Re} \tilde{T}$.

Граничное условие при $x = 0$ теперь запишется в виде:

$$T_0 + a e^{i\omega t} = A e^{\beta t} + B. \quad (14.75)$$

Из (14.75) имеем:

$$B = T_0, \quad A = a \quad \text{и} \quad \beta = i\omega. \quad (14.76)$$

Подставляя (14.74) в (14.73) с учетом (14.76), получаем:

$$\alpha^2 = \beta / \lambda_T. \quad (14.77)$$

Из (14.77) следует:

$$\alpha = \pm \sqrt{\beta / \lambda_T} = \pm \sqrt{\omega / \lambda_T} \cdot \sqrt{i} = \pm \sqrt{\omega / \lambda_T} \cdot \frac{1+i}{\sqrt{2}}.$$

Поскольку с ростом координаты x температура не может возрастать, иначе возник бы противоток теплоты, физическим условиям задачи соответствует лишь

$$\alpha = -\sqrt{\omega / (2\lambda_T)} \cdot (1+i).$$

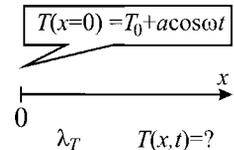


Рис. 14.20
Однородное вещество занимает полупространство $x > 0$. На плоской поверхности $x = 0$ температура изменяется по закону $T(0) = T_0 + a \cos \omega t$

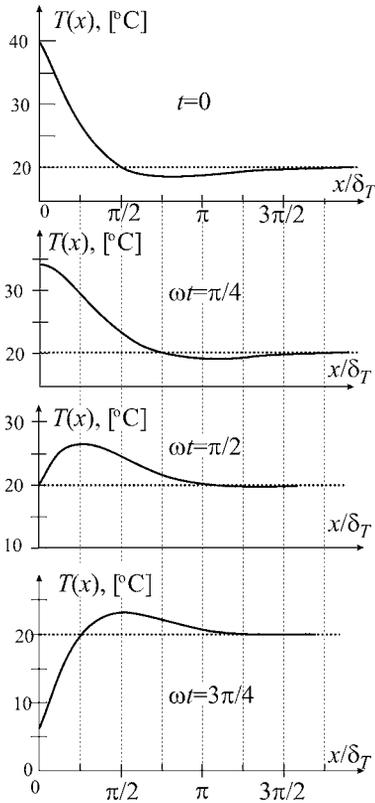


Рис. 14.21

Изменение температуры вдоль оси Ox через равные промежутки времени $\Delta t = \pi/4\omega$. При расчетах полагалось $T_0 = a = 20^\circ\text{C}$

Изменение температуры вдоль оси Ox через равные промежутки времени $\Delta t = \pi/4\omega$. При расчетах полагалось $T_0 = a = 20^\circ\text{C}$

Ответ: $T(x, t) = T_0 + ae^{-x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)}} \cdot \cos(\omega t - x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)})$.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача D14.1. В идеальном газе, молекулы которого имеют среднюю длину свободного пробега λ , мысленно выделим площадку, перпендикулярную оси Ox . Пусть в момент времени $t = 0$ эту площадку одновременно пересекают N молекул.

1. Сколько столкновений v_1 испытает одна молекула на пути dx ?
2. Сколько молекул $dN_{\text{ст}}$ испытает столкновения на пути dx ?
3. На сколько dN изменится число молекул N , не испытавших столкновений на пути dx ?
4. Решив полученное в п. 3 задачи уравнение, выведите формулу Клаузиуса:

Окончательное распределение температуры принимает вид (рис. 14.21):

$$\begin{aligned}
 T(x, t) &= \text{Re} \tilde{T} = \\
 &= T_0 + a \text{Re} \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\lambda_T}}(1+i)x + i\omega t\right) = \\
 &= T_0 + \frac{ae^{-x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)}}}{\text{амплитуда}} \cdot \cos\left(\omega t - \frac{x\sqrt{\omega/(2\lambda_T)}}{\text{фаза}}\right).
 \end{aligned}
 \tag{14.78}$$

Распределение (14.78) имеет две характерные особенности:

- 1) амплитуда возмущения температуры убывает с расстоянием от поверхности раздела по экспоненте;
- 2) фаза колебаний с глубиной все более отстает от фазы колебаний на поверхности.

Глубина проникновения δ_T температурных колебаний на поверхности — это расстояние x , при котором амплитуда колебаний убывает в e раз:

$$\delta_T = \sqrt{2\lambda_T / \omega}.$$

Глубина проникновения возрастает с увеличением коэффициента температуропроводности вещества и уменьшается с ростом частоты температурных колебаний на поверхности.

Замечание. Результаты решения задачи могут быть использованы при анализе влияния температурных колебаний воздуха (суточных или годовых) на температуру поверхностного слоя Земли.

$$N = N_0 e^{-x/\lambda}, \quad (\text{D14.1})$$

определяющую число молекул N , не испытывающих столкновение на пути x ; N_0 — число молекул в точке $x = 0$.

5. Получите выражение для числа молекул, свободный пробег которых заключен в интервале $(x, x + dx)$.

Ответ: $v_1 = dx/\lambda, dN_{\text{ст}} = N \cdot dx/\lambda, dN = -N \cdot dx/\lambda,$

$$dN = \frac{N_0}{\lambda} e^{-x/\lambda} dx. \quad (\text{D14.2})$$

Задача D14.2. Какая часть молекул идеального газа, имеющего среднюю длину свободного пробега λ , пролетает без столкновения:

- 1) расстояние, равное длине свободного пробега;
- 2) расстояние, лежащее в интервале $(\lambda, 2\lambda)$?

Используйте результаты (D14.1) и (D14.2) задачи D14.1.

Ответ: 1) $1/e = 0,37$; 2) $(e - 1)/e^2 = 0,23$.

Задача D14.3. Найдите отношение средней длины свободного пробега ℓ молекул азота к среднему расстоянию между молекулами $n^{-1/3}$, где n — концентрация молекул, при нормальных условиях. Используйте формулу Сезерленда и данные таблицы 14.1.

Ответ: диаметр молекул азота $d = 3,22 \cdot 10^{-10} \sqrt{1 + 105/273} \approx 3,8 \cdot 10^{-10}$ м,
 среднее расстояние между молекулами $n^{-1/3} = \left[\frac{k_B T}{p} \right]^{1/3} = \left[\frac{1,38 \cdot 10^{-23} 273}{10^5} \right]^{1/3} \approx$
 $\approx 34 \cdot 10^{-10}$ м, средняя длина свободного пробега $\ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \approx \frac{1,38 \cdot 10^{-23} 273}{\sqrt{2} \pi \cdot 3,8^2 10^{-20} 10^5} \approx$
 $\approx 590 \cdot 10^{-10}$ м; $\frac{\ell}{n^{-1/3}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2} \left[\frac{k_B T}{p} \right]^{2/3} \approx 17$.

Задача D14.4. Стационарная теплопроводность осуществляется перпендикулярно однородной плоской стенке, имеющей площадь Σ , толщину $h \ll \sqrt{\Sigma}$ и коэффициент теплопроводности λ (рис. D14.1). Температуры стенок поддерживаются равными T_1 и T_2 , причем $T_1 > T_2$. Определить тепловую проводимость плоской стенки и полный поток тепла.

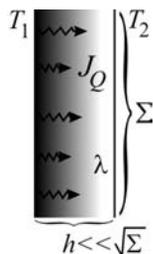


Рис. D14.1

Ответ: плотность потока тепла $j_Q = \frac{\lambda}{h} (T_1 - T_2)$, тепловая проводимость единицы поверхности стенки равна λ/h , а термическое сопротивление единицы поверхности стенки $R_T = h/\lambda$. Полный поток тепла $J_Q = j_Q \Sigma = \frac{\lambda}{h} (T_1 - T_2) \Sigma$.

Задача D14.5. Покажите справедливость формул для расчета омического сопротивления последовательно соединенных проводников в применении к тепловому сопротивлению, если задана:

1) многослойная плоская стенка (типа стены жилого дома: внутренняя штукатурка, кирпичная стена, внешняя облицовка);

2) многослойная цилиндрическая стенка (например, металлическая труба, покрытая несколькими слоями тепловой изоляции).

Разность температур между внешней и внутренней поверхностью ΔT , коэффициенты теплопроводности λ_i , толщины плоских слоев h_i и радиусы цилиндрических слоев r_i считать известными. Определите плотность потока тепла.

Ответ: $R_T = \sum_i R_i = \sum_i h_i / \lambda_i$, $R_T = \sum_i \left[\frac{1}{2\pi\lambda_i} \ln \frac{r_{i+1}}{r_i} \right]$,

$$j_Q = \frac{\Delta T}{\sum_i h_i / \lambda_i}, \quad j_Q = \frac{\Delta T}{\sum_i \frac{1}{2\pi\lambda_i} \ln \frac{r_{i+1}}{r_i}}$$

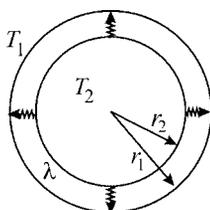


Рис. D14.2

Задача D14.6. Реактор сферической формы имеет наружный радиус $r_1 = 0,56$ м и внутренний $r_2 = 0,5$ м (рис. D14.2). Коэффициент теплопроводности стенки $\lambda = 1,2$ Вт/(м·К). Температура снаружи реактора $T_1 = 75^\circ\text{C}$, внутри $T_2 = 230^\circ\text{C}$. Определить распределение температуры вдоль радиуса реактора, его термическое сопротивление и удельную тепловую нагрузку (плотность потока тепла, т. е. поток тепла через единицу площади поверхности), приходящуюся на внутреннюю и наружную поверхность реактора.

Ответ: распределение температуры $T(r) = T_1 + \frac{(T_2 - T_1)}{(1/r_2 - 1/r_1)}(1/r - 1/r_1)$, тепловой поток $J_Q = \frac{4\pi\lambda(T_2 - T_1)}{(1/r_2 - 1/r_1)}$; термическое сопротивление $R_T = \frac{1}{4\pi\lambda} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \approx 0,018 \text{ с} \cdot \frac{\text{К}}{\text{Дж}}$; тепловая нагрузка на внутреннюю стенку $\frac{J_Q}{4\pi r_2^2} = \frac{\lambda(T_2 - T_1)}{r_2(1 - r_2/r_1)} \approx 3,5 \frac{\text{кВт}}{\text{м}^2}$ и на внешнюю стенку $\frac{J_Q}{4\pi r_1^2} = \frac{\lambda(T_2 - T_1)}{r_1(r_1/r_2 - 1)} \approx 2,7 \frac{\text{кВт}}{\text{м}^2}$.

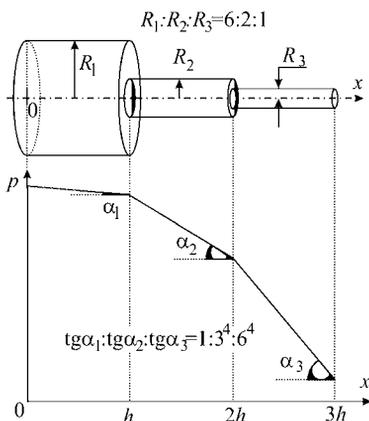


Рис. D14.3

Задача D14.7. Вязкая жидкость течет по системе трех последовательно соединенных коаксиальных цилиндрических трубок. Длина всех трубок одинакова и равна h , а радиусы относятся как

$$R_1 : R_2 : R_3 = 6 : 2 : 1.$$

Изобразите графически зависимость давления в жидкости вдоль оси трубок.

Ответ: см. рис. D14.3.

ГЛАВА 15 ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Из-за ширмы вышел старичок-хозяин...

«Вы уже не существуете», — сказал он сухо и указал веером на дверь.

В. Набоков. «Король, дама, валет»

15.1. ВВЕДЕНИЕ

Химическая термодинамика — раздел термодинамики и физической химии, посвященный изучению направления химического процесса и условий равновесия химической реакции. Исследуются процессы установления химических равновесий в сложных многокомпонентных многофазных системах (например, коррозионная устойчивость металлов и сплавов при условиях эксплуатации или аварийных условиях).

Энергия химической связи двух атомов a и b — это разность энергий $(E_a + E_b) - E_{\min}$ атомов до образования связи E_a и E_b и энергии равновесного связанного состояния E_{\min} .

Химический процесс (химическая реакция) — это процесс химического превращения, при котором исчезают исходные вещества (**реагенты** A_i) и образуются другие вещества (**продукты** B_j). При химических превращениях происходит перегруппировка ядер, перестройка электронных состояний, превращение химической энергии в другие виды энергии (тепловую, электромагнитную и др.).

Химические превращения играют огромную роль в обеспечении живых организмов энергией. Оптимальный коэффициент полезного действия таких превращений обеспечивается системой последовательных реакций, оптимизированных по энергетике и осуществляемых каскадом ферментов. В зависимости от конкретной биологической ситуации отдельные реакции могут включаться или выключаться, так что и скорость превращений, и энергопроизводительность могут изменяться в широких пределах. *Организация химических превращений в виде регулируемых систем каталитических реакций* является также одной из важнейших особенностей живых организмов.

Поскольку в организме температура и давление не должны испытывать значительных колебаний, *химические реакции в биологии* представляют собой единственный способ *передачи энергии от экзергонической реакции, идущей с выделением свободной энергии, к сопряженной с ней эндергонической реакции*, поглощающей энергию. Передача энергии происходит благодаря образованию общего промежуточного продукта.

15.2. УРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Химическая реакция называется **гомогенной** в том случае, если она протекает в пределах одной фазы. Если реакция проходит на границе раздела фаз, то она называется **гетерогенной реакцией**.

Уравнение химического процесса можно записать в виде стехиометрического уравнения:

$$\sum_{i=1}^{N_p} a_i A_i = \sum_{j=1}^{N_n} b_j B_j, \quad (15.1)$$

где A_i, B_j — символы реагентов и продуктов соответственно; a_i, b_j — **стехиометрические коэффициенты**, указывающие, в каких *молярных соотношениях* участвуют вещества в реакции.

Стехиометрическое уравнение может быть записано и в другой форме:

$$\sum_{i=1}^{N_p+N_n} y_i Y_i = 0, \quad (15.2)$$

где Y_i — символы компонентов реакции; y_i — стехиометрические коэффициенты, положительные для продуктов и отрицательные для реагентов.

Химическая реакция протекает не мгновенно. Этап, на котором находится в данный момент времени реакция, можно охарактеризовать изменением Δv_i числа молей i -го компонента в течение реакции:

$$\Delta v_i(t) = v_i(t) - v_i^0, \quad (15.3)$$

где v_i^0 — число молей i -го компонента в начальный момент реакции при $t = 0$, а $v_i(t)$ — число молей i -го компонента в момент времени t . Поскольку число молей различных веществ, возникающих и исчезающих в процессе реакции, определяется стехиометрическими коэффициентами этих компонентов, изменение Δv_i пропорционально стехиометрическому коэффициенту y_i , причем

$$\xi(t) = \frac{\Delta v_1}{y_1} = \frac{\Delta v_2}{y_2} = \dots = \frac{\Delta v_i}{y_i}. \quad (15.4)$$

Величина ξ называется **химической переменной** ($\xi > 0$ как для продуктов реакции, так и для реагентов, а знаки Δv разные: $\Delta v > 0, y > 0$ — для продуктов, $\Delta v < 0, y < 0$ — для реагентов). Если уравнение (15.1) или (15.2) рассматривать как описание одного акта химического превращения, то *химическая переменная* $\xi(t)$ (15.4) *равна числу таких актов, прошедших к моменту времени t* , т. е. химическая переменная характеризует глубину химического превращения, массу каждого компонента, вступившего в реакцию к данному моменту времени («пробег» химической реакции). Следует заметить, что химическая переменная характеризует только одну определенную химическую реакцию.

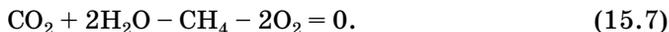
С учетом (15.4) для дифференциала химической переменной получаем:

$$d\xi = \frac{dv_i}{y_i}. \quad (15.5)$$

Пример. Стехиометрическое уравнение сгорания метана CH_4 в кислороде O_2 до образования углекислого газа CO_2 (диоксида углерода) и воды H_2O имеет вид:



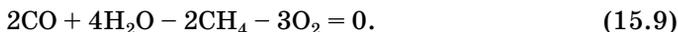
или



Стехиометрическое уравнение сгорания метана CH_4 в кислороде O_2 до образования угарного газа CO (оксида углерода) и воды H_2O :



или



Заметим, что между стехиометрическими коэффициентами в каждом уравнении имеется связь, обусловленная условием сохранения числа атомов каждого элемента, участвующего в реакции. Так, для реакции (15.9) при условии, что стехиометрические коэффициенты неизвестны: $y_1\text{CO} + y_2\text{H}_2\text{O} + y_3\text{CH}_4 + y_4\text{O}_2 = 0$, формулы сохранения числа атомов имеют вид:

$$y_1 + y_3 = 0 \text{ (сохранение числа атомов C);} \quad (15.10)$$

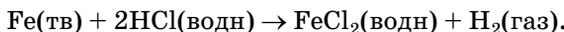
$$y_1 + y_2 + 2y_4 = 0 \text{ (сохранение числа атомов O);} \quad (15.11)$$

$$2y_2 + 4y_3 = 0 \text{ (сохранение числа атомов H).} \quad (15.12)$$

Полагая один из коэффициентов равным единице (y_1 или y_2) и решая систему (15.10)–(15.12), получаем значения стехиометрических коэффициентов. Если коэффициенты получились дробными, то все они умножаются на одно и то же число, чтобы получить их в виде целых чисел.

Задача 15.1. В закрытом сосуде под поршнем (рис. 15.1) находится хлороводородная (соляная) кислота HCl в жидком состоянии при температуре $T = 25^\circ\text{C}$. Внешнее давление над поршнем постоянно и равно атмосферному p_A . В кислоте растворяется $m = 56$ г железа Fe (тв). Определите изменение объема сосуда под поршнем в ходе реакции и работу, совершаемую газом при расширении.

Решение. Уравнение химической реакции растворения железа в соляной кислоте:



Изменение объема равно объему выделяющегося в ходе реакции газообразного водорода:

$$\begin{aligned} \Delta V &= v_{\text{H}_2} \frac{RT}{p_A} = v_{\text{Fe}} \frac{RT}{p_A} = \frac{mRT}{Mp_A} \approx \\ &\approx \frac{56 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 298}{56 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} \approx 0,025 \text{ м}^3. \end{aligned}$$

Работа при расширении:

$$\Delta A = p_A \Delta V = \frac{m}{M} RT \approx 2,5 \text{ кДж.}$$

Ответ: $\Delta V = mRT/(Mp_A) \approx 0,025 \text{ м}^3$, $\Delta A = mRT/M \approx 2,5 \text{ кДж}$.

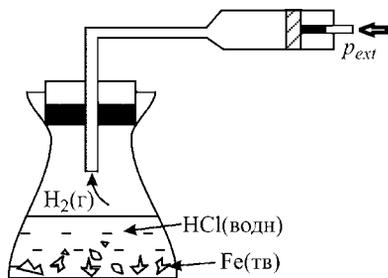


Рис. 15.1
Растворение железа в хлористоводородной кислоте при постоянном внешнем давлении

15.3. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

Все энергетические единицы будем относить к одному акту химической реакции, записанной в виде уравнения (15.1) или (15.2).

Количество теплоты, поглощаемое или выделяемое в ходе химической реакции, называют **тепловым эффектом реакции** ΔQ .

Экзотермические реакции — реакции с отрицательным тепловым эффектом (система теряет тепло), протекающие с выделением теплоты в окружающую среду.

Эндотермические реакции — реакции с положительным тепловым эффектом, протекающие с поглощением теплоты из окружающей среды.

Химические реакции чаще всего протекают при *постоянном давлении* (например, в открытом, сообщающемся с атмосферой сосуде или в сосуде под поршнем (рис. 15.1)) или при *постоянном объеме* (например, в закрытом сосуде) или при *постоянной температуре* (в термостате).

Тепловой эффект ΔQ равен изменению внутренней энергии ΔU в изохорическом процессе

$$\Delta Q_V = \Delta U \quad (15.13)$$

или изменению *энтальпии* ΔH в изобарическом процессе:

$$\Delta Q_p = \Delta H. \quad (15.14)$$

Таким образом, *изменения внутренней энергии ΔU и энтальпии ΔH могут быть измерены экспериментально* путем измерения теплоты, например, **калориметрическим методом**.

В зависимости от метода измерения теплоты калориметрические системы можно условно разделить на калориметры переменной температуры, постоянной температуры и теплопроводящие.

В **калориметрах переменной температуры** ΔQ определяется по изменению температуры калориметрической системы.

В **изотермических калориметрах**, имеющих постоянную температуру, количество теплоты измеряют по количеству известного вещества, изменившего свое агрегатное состояние (например, при плавлении льда, нафталина и др. или при испарении жидкости).

В **теплопроводящих калориметрах** количество теплоты определяется по изменению мощности теплового потока dQ/dt .

Изменение внутренней энергии и энтальпии в ходе реакции

$$\sum_{i=1}^{N_p} a_i A_i = \sum_{j=1}^{N_n} b_j B_j$$

равно

$$\Delta U = \sum_{j=1}^{N_n} b_j U_j - \sum_{i=1}^{N_p} a_i U_i; \quad (15.15)$$

$$\Delta H = \sum_{j=1}^{N_n} b_j H_j - \sum_{i=1}^{N_p} a_i H_i, \quad (15.16)$$

где U_i и H_i — молярные значения внутренней энергии и энтальпии компонентов реакции.

Поскольку U_i и H_i в (15.15), (15.16) являются функциями состояния, *тепловые эффекты* (15.13), (15.14) химических реакций зависят только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов и *не зависят от пути*, по которому проходила химическая реакция (**закон Г. И. Гесса**).

Если реакция включает несколько промежуточных стадий, то тепловой эффект равен сумме тепловых эффектов на каждой стадии: $\Delta Q = \sum \Delta Q_i$.

15.4. ЭНТАЛЬПИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Для определения энтальпии химической реакции

$$\sum_{i=1}^{N_p} a_i A_i = \sum_{j=1}^{N_n} b_j B_j$$

ее можно представить на основании закона Гесса в виде последовательных этапов. На первом этапе из реагентов A_i получаются простые вещества z_i :

$$\sum_{i=1}^{N_p} a_i A_i \rightarrow \sum z_i,$$

энтальпия образования которых равна нулю:

$$\Delta H_f^\circ(1) = 0 - \sum_{i=1}^{N_p} a_i (\Delta H_f^\circ)_{A_i},$$

на втором этапе из простых веществ z_i образуются продукты B_j :

$$\Delta H_f^\circ(2) = \sum_{j=1}^{N_n} b_j (\Delta H_f^\circ)_{B_j} - 0.$$

Таким образом, **энтальпия химической реакции** равна сумме энтальпий образования компонентов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты, взятые со знаком «+» для продуктов и со знаком «-» для исходных веществ:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(1) + \Delta H_f^\circ(2) = \sum_{j=1}^{N_n} b_j (\Delta H_f^\circ)_{B_j} - \sum_{i=1}^{N_p} a_i (\Delta H_f^\circ)_{A_i}. \quad (15.17)$$

Уравнение химической реакции с указанием теплового эффекта называется **термохимическим уравнением**. В уравнении указывается также фазовое состояние реагирующих и образующихся веществ: г — газовое, ж — жидкое, т — твердое, к — кристаллическое, р — растворенное и др.

Задача 15.2. Используя стандартные энтальпии образования, представленные в таблице 15.1, определите тепловой эффект при стандартных условиях для следующих реакций:

- 1) сгорание метана $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$;
- 2) гидрирование графита $2\text{C}(\text{тв}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$.

Решение. Реакция (1) является экзотермической:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2(\text{г})) + 2\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - \Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_4(\text{г})) = \\ &= -393,5 + 2 \cdot (-285,8) - (-74,9) = -889,2 \text{ кДж/моль};\end{aligned}$$

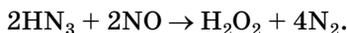
реакция (2) — эндотермической:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})) - \Delta H_f^{\circ}(\text{C}_2(\text{тв})) - \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2(\text{г})) = 226,8 - 0 - 0 \approx +227 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

$$\text{Ответ: } \Delta H_{298}^{\circ}(\text{метан}) \approx -890 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta H_{298}^{\circ}(\text{графит}) \approx +227 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Задача 15.3. Азид водорода (азидоводород, азотистоводородная кислота)

HN_3 ($H_f^{\circ}(\text{г}) = 294 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $\Delta H_{\text{исп}} = 30 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $T_{\text{кип}} = 36^{\circ}\text{C}$) и его соли являются взрывчатыми веществами: взрываются при слабом ударе или нагревании. Вычислите, какое количество энергии выделяется при стандартных условиях в реакции

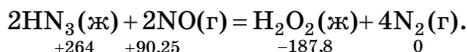


Оксид азота NO имеет следующие характеристики: $H_f^{\circ}(\text{г}) = 90,25 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{\text{исп}} = 13,77 \text{ кДж/моль}$, $T_{\text{кип}} = -151,7^{\circ}\text{C}$; пероксид водорода (перекись водорода) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$: $H_f^{\circ}(\text{ж}) = -187,8 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{\text{исп}} = 51,63 \text{ кДж/моль}$, $T_{\text{кип}} = 152^{\circ}\text{C}$.

Решение. При стандартных условиях азид водорода HN_3 находится в жидком состоянии и

$$H_f^{\circ}(\text{ж}) = H_f^{\circ}(\text{г}) - \Delta H_{\text{исп}} = 294 - 30 = 264 \text{ кДж/моль}.$$

Термохимическое уравнение исследуемой реакции записывается в виде:



Процесс имеет значительный тепловой эффект:

$$\Delta H^{\circ} = -187,8 - (2 \cdot 264 + 2 \cdot 90,25) = -896,3 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $\Delta H^{\circ} = -896,3 \text{ кДж/моль}$.

15.5. СТАНДАРТНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА ΔG°

Для реакций, протекающих при постоянных давлении и температуре, знак изменения потенциала Гиббса $\Delta G = G_{\text{смеси}}(t_2) - G_{\text{смеси}}(t_1)$ в разные моменты времени $t_2 > t_1$ протекания реакции определяет *возможность* протекания данной реакции самопроизвольно. Если $\Delta G < 0$, то реакция идет с понижением потенциала Гиббса и может протекать спонтанно. Самопроизвольные процессы могут быть как экзотермическими с $\Delta H < 0$, так и эндотермическими с $\Delta H > 0$. Но в последнем случае должно выполняться условие $T\Delta S > \Delta H$.

Если $\Delta G > 0$, то реакция не может происходить самопроизвольно, но обратная реакция может.

Следует заметить, что условие $dG^\circ < 0$ означает *только возможность хода реакции* в данном направлении, но ее скорость при этом может быть столь незначительной, что реакция практически не идет. Для увеличения скорости в биологических реакциях используются катализаторы или ферменты.

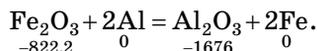
Стандартное изменение энергии Гиббса ΔG° (как и энтальпии ΔH° (15.17)) в процессе реакции равно сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов ΔG_f° реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ.

В табл. 15.1 представлены энергии Гиббса и энтальпии образования некоторых веществ при температуре 25°C в газообразном (г), жидком (ж) и кристаллическом (к) состояниях, причем

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ. \quad (15.18)$$

В качестве примера найдем изменения энтальпии, энергии Гиббса и энтропийного члена в ходе реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$, проходящей при стандартных условиях.

Термохимическое уравнение реакции:



Изменение энтальпии, энергии Гиббса и энтропийного члена:

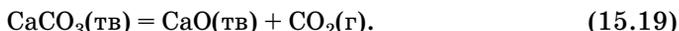
$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -1676 - (-822,2) = -853,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta G_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -1582 - (-740,3) = -841,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

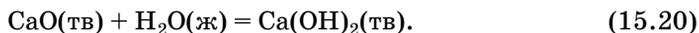
$$T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ = -853,8 - (-841,7) = -12,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Полученное изменение энтальпии $\Delta H^\circ < 0$ означает, что реакция идет с выделением теплоты $\Delta Q = 853,8$ кДж/моль, т. е. является экзотермической; $\Delta G^\circ < 0$ означает, что прямая реакция является энергетически выгодной, а большое абсолютное значение ΔG говорит о возможности протекания прямой реакции и при более низких температурах, чем стандартная. Энтропийный член в процессе незначительно уменьшается.

Задача 15.4. Воздушную известь (оксид кальция, CaO) получают путем обжига известняка в шахтных печах при температуре 1100/1300°C, когда **карбонаты кальция** CaCO_3 , входящие в состав известняка, разлагаются с образованием **негашеной (жженой) извести** CaO (белое огнестойкое вещество):



Если добавить к жженой извести воду, то происходит процесс **гашения извести**, при котором выделяется значительное количество теплоты (экзотермический процесс), а куски извести рассыпаются в рыхлую массу **гидроксида кальция** $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (его насыщенный раствор называется «известковой водой»):



Энергия Гиббса и энтальпия образования некоторых веществ при 25°C

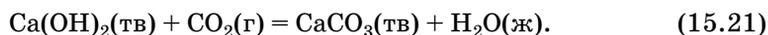
Вещество	ΔH_f° , кДж/моль	ΔG_f° , кДж/моль
Г а з ы		
H ₂ O (г)	-241,8	-228,6
C ₂ H ₂ (HC ≡ CH) (г)	+226,8	+208,4
C ₂ H ₄ (H ₂ C = CH ₂) (г)	+52,3	+68,2
CH ₄ (г)	-74,9	-50,8
NH ₃ (г)	-46,2	-16,7
N ₃ H	+264,0	+328,0
CO (г)	-110,5	-137,3
CO ₂ (г)	-393,5	-394,4
C ₂ H ₆	-84,64	-32,89
HCl	-92,31	-95,3
Ж и д к о с т и		
H ₂ O (ж)	-285,8	-237,2
C ₆ H ₆	+48,99	+172,8
HNO ₃	-174,1	-79,9
H ₂ SO ₄	-811,3	-742,0
CH ₃ OH	-239,0	-166,3
Т в е р д ы е в е щ е с т в а		
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	-740,3
C(алмаз)	+1,83	+2,83
NaCl (к)	-411,1	-384,1
CaO (к)	-635,1	-603,5
CaCO ₃ (кальцит)	-1206,8	-1128,8
SiO ₂ (α-кварц)	-910	-856,7
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1676	-1582
Сахароза (к)	-2222,1	-1544,7

Таблица 15.2

Энергия Гиббса и энтальпия (данные к задаче 15.4)

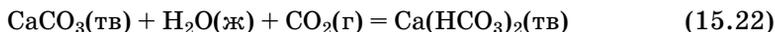
	ΔH_f° , кДж/моль	ΔG_f° , кДж/моль
CaO (тв), известь	-635,5	-604,2
CaCO ₃ (тв), карбонат кальция	-1207,0	-1127,7
Ca(OH) ₂ (тв), гидроксид кальция	-986,6	-896,8
CO ₂ (г), диоксид углерода	-393,5	-394,4
H ₂ O (ж), вода	-285,8	-237,2

Гашеная известь используется в строительстве: известковый раствор в смеси с песком (для скрепления кирпичей), штукатурка и др. В указанных случаях применения гашеной извести она сначала затвердевает (испаряется вода), а затем идет медленный процесс поглощения ею диоксида углерода из воздуха с образованием карбоната кальция:



Используя представленные в табл. 15.2 данные, найдите тепловой эффект реакций (15.19) и (15.20) и исследуйте возможность самопроизвольно-го протекания указанных реакций.

Примечание. Природными разновидностями известняка с той же химической формулой CaCO_3 являются мел и мрамор. В природе карбонаты кальция постоянно перемещаются. Почвенные и грунтовые воды, содержащие CO_2 , просачиваясь сквозь пласты известняка, растворяют карбонат кальция:



и уносят гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в реки и моря, где он используется морскими животными для построения скелетов. Здесь протекает реакция, обратная (15.20), и выделяется диоксид углерода, а карбонат кальция отлагается в виде пластов.

Решение. Термохимическое уравнение реакции (15.19):



Изменение энтальпии реакции:

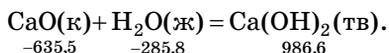
$$\Delta H^\circ = (-635,5 - 393,5) - (-1207) = 178 \text{ кДж/моль};$$

изменение потенциала Гиббса реакции:

$$\Delta G^\circ = (-604,2 - 394,4) - (-1127,7) = 129,1 \text{ кДж/моль}.$$

Реакция имеет тепловой эффект 178 кДж/моль, т. е. является эндотермической (идет с поглощением теплоты). Поскольку $\Delta G^\circ > 0$, при стандартных условиях самопроизвольно реакция идти не может. Чтобы в печах не шла обратная реакция, углекислый газ отводится.

Термохимическое уравнение реакции (15.20):



Изменение энтальпии:

$$\Delta H^\circ = 986,6 - (-635,5 - 285,8) = -65,3 \text{ кДж/моль};$$

изменение потенциала Гиббса:

$$\Delta G^\circ = (-896,8) - (-604,2 - 237,2) = -55,4 \text{ кДж/моль}.$$

Изменение энтальпии реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CaCO}_3(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$:

$$\Delta H^\circ = (-1207 - 285,8) - (-986,6 - 393,5) = -112,7 \text{ кДж/моль}; \quad (15.23)$$

изменение потенциала Гиббса:

$$\Delta G^\circ = (-1127,7 - 237,2) - (-896,8 - 394,4) = -73,7 \text{ кДж/моль}.$$

Две последние реакции являются экзотермическими и, так как $\Delta G^\circ < 0$, могут протекать самопроизвольно.

Ответ: для реакции (15.19) $\Delta H^\circ = 178 \text{ кДж/моль}$, для реакции (15.20) $\Delta H^\circ = -65,3 \text{ кДж/моль}$.

15.6. ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ

Энтальпия растворения равна разности энтальпий растворяемого вещества и растворителя до и после растворения.

Ниже будут рассмотрены примеры *водных растворов*. Энтальпия образования ΔH_{298}° и энтропия S_{298}° некоторых ионов в растворе при 298°C представлены в таблице 15.3.

Таблица 15.3

Энтальпия образования ΔH_{298}° (кДж/моль) и энтропия S_{298}° (Дж/(моль·К)) некоторых ионов в растворе при 298°C

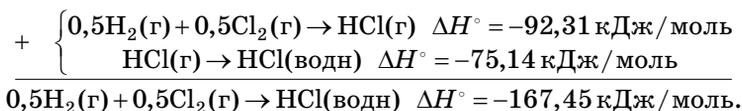
Катионы	ΔH_{298}°	S_{298}°	Анионы	ΔH_{298}°	S_{298}°
H^+	0 по определению	0	Cl^-	-167,45	153,25
Cu^{2+}	64,39	-98,7	F^-	-329,11	145,47
Zn^{2+}	-152,42	-106,5	I^-	-55,94	169,15
			Br^-	-120,92	163,39
			SO_4^{2-}	-907,51	17,2

Задача 15.5. Определите энтальпию водного раствора молекул HCl соляной кислоты.

Решение. 1-й способ. Энтальпию растворения можно рассматривать как сумму энтальпий образования ионов:

$$H^\circ_{\text{HCl(газ)}} = H^\circ_{\text{H}^+} + H^\circ_{\text{Cl}^-} = 0 - 167,45 \text{ кДж/моль.}$$

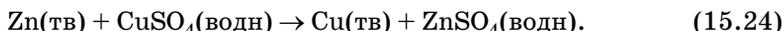
2-й способ. Энтальпию растворения можно определить на основании закона Гесса, используя сумму энтальпий двух реакций:



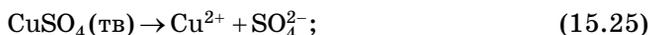
Так как энтальпии образования H_2 и O_2 равны нулю, энтальпия суммарной реакции $0,5\text{H}_2(\text{г}) + 0,5\text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow \text{HCl}(\text{водн})$ равна энтальпии водного раствора молекул HCl .

Ответ: $H^\circ_{\text{Cl(водн)}} = -167,45 \text{ кДж/моль.}$

Задача 15.6. Используя табличные данные (см. табл. 15.2), определите изменение энтальпии, энтропии и потенциала Гиббса в реакции



Решение. Энтальпии водных растворов рассчитываются как энтальпии реакций растворения:



Для реакции (15.25):

$$H_{\text{CuSO}_4(\text{тв})}^{\circ} = H_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + H_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 64,39 - 907,51 = -843,12 \text{ кДж/моль};$$

$$S_{\text{CuSO}_4(\text{тв})}^{\circ} = S_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + S_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = -98,7 + 17,2 = -81,5 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

для реакции (15.26):

$$H_{\text{ZnSO}_4(\text{тв})}^{\circ} = H_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ} + H_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = -152,42 - 907,51 = -1060 \text{ кДж/моль};$$

$$S_{\text{ZnSO}_4(\text{тв})}^{\circ} = S_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ} + S_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = -106,5 + 17,2 = -89,3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Изменения энтальпии, энтропии и потенциала Гиббса для реакции (15.24):

$$\Delta H = H_{\text{ZnSO}_4(\text{водн})}^{\circ} + 0 - (H_{\text{CuSO}_4(\text{водн})}^{\circ} + 0) = -1060 + 843,12 = -216,81 \text{ кДж/моль};$$

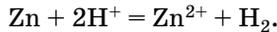
$$\Delta S = S_{\text{ZnSO}_4(\text{водн})}^{\circ} + S_{\text{Cu}}^{\circ} - S_{\text{CuSO}_4(\text{водн})}^{\circ} - S_{\text{Zn}}^{\circ} =$$

$$= -89,3 + 33,4 + 81,5 - 41,6 = -16 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -216,81 - 298 \cdot (-16 \cdot 10^{-3}) = -212,04 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $\Delta H = -216,81 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S = -16 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$,
 $\Delta G = -212,04 \text{ кДж/моль}$.

Задача 15.7. Кусок металлического цинка помещается в закрытый сосуд под поршнем (при постоянном давлении) с раствором соляной кислоты. На поверхности цинка (на границе раздела фаз) идет реакция окисления цинка между атомами цинка и ионами водорода, находящимися в растворе. Уравнение реакции в ионной форме:



Определите изменение энтропии в ходе растворения цинка. Температура постоянная.

Решение. В течение реакции концентрация ионов водорода в растворе уменьшается, появляются ионы цинка. При этом изменяются все зависящие от состава термодинамические свойства раствора, так как они зависят от молярной концентрации. Энтропия одного моля вещества, растворенного с молярной концентрацией $c_i = \frac{V_i}{V}$ (равной числу молей i -го вещества в единице объема раствора) (6.43):

$$S_{\text{mi}}(t) = S_{\text{mi}}^{\circ} - R \ln n_i = S_{\text{mi}}^{\circ} - R \ln c_i(t). \quad (15.27)$$

В то же время весь кусок цинка, не вступивший в реакцию, сохраняет свои свойства (при неизменных температуре и давлении), приходящиеся на один моль вещества.

Таким образом, при изменении $d\xi$ химической переменной $\xi = \frac{v_i(t) - v_i(0)}{y_i}$ энтропия части цинка, не вступившей в реакцию, не меняется и не включается в формулу для изменения энтропии:

$$dS = \sum_i S_{mi} dv_i = \left(\sum_i y_i S_{mi} \right) d\xi = (-2\bar{S}_{H^+} + \bar{S}_{Zn^{2+}} + \bar{S}_{H_2}) d\xi,$$

где $d\xi = \frac{dv_{Zn}}{-1} = \frac{dv_{H^+}}{-2} = \frac{dv_{Zn^{2+}}}{1} = \frac{dv_{H_2}}{1}$ — изменение химической переменной.

Используя (15.27), изменение dS можно представить в виде

$$dS = [\bar{S}^\circ + 2R \ln c_{H^+} - R \ln c_{Zn^{2+}} - R \ln c_{H_2}] d\xi = \left[\bar{S}^\circ - R \ln \frac{c_{Zn^{2+}} \cdot c_{H_2}}{c_{H^+}^2} \right] d\xi,$$

где \bar{S}° — часть энтропии, не зависящая от концентрации растворенных веществ.

С течением реакции концентрация ионов цинка $c_{Zn^{2+}}$ и концентрация молекул водорода c_{H_2} увеличиваются, а концентрация ионов водорода c_{H^+} уменьшается. Поэтому энтропия системы уменьшается.

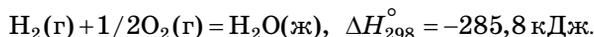
Ответ: $dS = (\bar{S}^\circ - R \ln [c_{Zn^{2+}} \cdot c_{H_2} / c_{H^+}^2]) d\xi$.

15.7. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ. ЭНТАЛЬПИЯ СГОРАНИЯ

Стандартная энтальпия образования большого числа веществ может быть экспериментально определена калориметрически, путем измерения теплового эффекта реакции при атмосферном давлении. Если реакция проводится не при атмосферном давлении, то калориметрические данные пересчитываются для определения стандартной энтальпии при атмосферном давлении.

Примеры.

1. Для определения стандартной энтальпии образования жидкой воды используется реакция синтеза одного моля воды при сжигании смеси водорода и кислорода (см. табл. 15.1):



Так как $H_f^\circ(O_2(g)) = 0$ и $H_f^\circ(H_2(g)) = 0$, энтальпия реакции сгорания $\Delta H^\circ = H_f^\circ(H_2O) - [H_f^\circ(H_2) + 0,5H_f^\circ(O_2)]$ равна энтальпии образования H_f° жидкой воды:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(H_2O(l)) = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

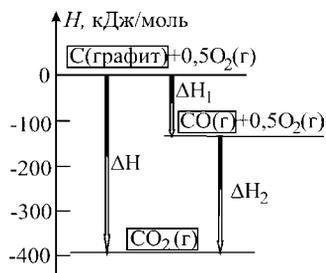
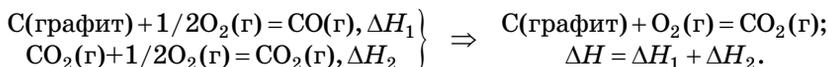


Рис. 15.2
Энтальпийная диаграмма окисления графита

2. Для определения стандартной энтальпии образования CO_2 в атмосфере кислорода O_2 сжигается графит:



Так как $H_f^\circ(C(тв)) = 0$ и $H_f^\circ(O_2(g)) = 0$, стандартная энтальпия образования CO_2 (табл. 15.1) определяется как сумма энтальпий двух последовательных реакций:

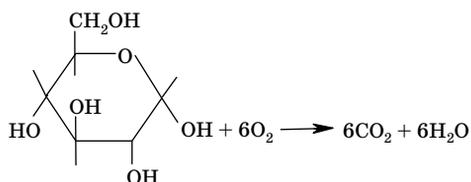
$$H_f^\circ(CO_2(g)) = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H = -393,5 \text{ Дж/моль}.$$

На рис. 15.2 схематически изображено изменение энтальпии при сжигании графита.

Примечание. Диоксид углерода (углекислый газ) CO_2 постоянно образуется в природе при окислении органических веществ (дыхании, сжигании топлива, гниении растительных и животных остатков). Для промышленного получения диоксида углерода используется процесс обжига известняка (задача 15.4).

Задача 15.8. В микрокалориметре переменной температуры при атмосферном давлении и температуре 25°C сжигается $m = 1,80$ г глюкозы. Температура увеличивается на $\Delta T = 40^\circ\text{C}$. Молярная масса глюкозы $M = 180$ г/моль, теплоемкость калориметра $C_{\text{кал}} = 700$ Дж/К. Определите молярную энтальпию сгорания глюкозы, изменение потенциала Гиббса в ходе реакции окисления и стандартную энтальпию образования глюкозы.

Решение. Энтальпией сгорания называется изменение энтальпии при полном окислении вещества. Реакцию окисления глюкозы можно записать в виде:



Окисление (сжигание) глюкозы происходит и в биологических процессах в клетках живых организмов при аэробном дыхании.

Энергия, выделившаяся (со знаком «-») при сжигании глюкозы, идет на нагревание калориметра:

$$-\frac{m}{M} \Delta H_{298}^\circ = C_{\text{кал}} \Delta T, \quad (15.28)$$

где ΔH_{298}° — молярная *теплота сжигания* глюкозы (энтальпия реакции). Из (15.28) находим:

$$\Delta H_{298}^\circ = -\frac{M}{m} C_{\text{кал}} \Delta T = -\frac{180,159}{1,8} \cdot 700 \cdot 40 \approx -2802 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}. \quad (15.29)$$

Запишем тепловой эффект реакции окисления глюкозы через энтальпии образования продуктов и исходных веществ:

$$\Delta H_{298}^\circ = 6H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) + 6H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) - H_f^\circ(\text{глюк. (тв)}) - 6H_f^\circ(\text{O}_2(\text{г})).$$

Используя (15.29) и значения $H_f^\circ(\text{O}_2(\text{г})) = 0$, $H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) = -393,5$ кДж/моль, $H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285,8$ кДж/моль (табл. 15.1), для *энтальпии образования* глюкозы получаем:

$$\begin{aligned}
 H_f^\circ(\text{глюк. (тв)}) &= 6[H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) + H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{г}))] + \frac{M}{m} C_{\text{кал}} \Delta T = \\
 &= 6 \cdot [-285,8 - 393,5] + 2802 \approx -1274 \text{ кДж/моль}.
 \end{aligned}$$

Изменение *внутренней энергии* при окислении одного моля глюкозы:

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298}^\circ - \Delta(pV).$$

Так как $\Delta(pV) = \Delta\nu \cdot RT$, а изменение числа молей газов $\Delta\nu = \nu_{\text{CO}_2} - \nu_{\text{O}_2} = 6 - 6 = 0$, то $\Delta(pV) = 0$ и $\Delta U_{298} = \Delta H_{298} = -2802 \text{ кДж/м}$.

Изменение энтропии при сжигании моля глюкозы определяется как разность энтропий образования продуктов и реагентов (табл. 8.5):

$$\begin{aligned} \Delta S &= 6S_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) + 6S_f^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) - 6S_f^\circ(\text{O}_2(\text{г})) - S_f^\circ(\text{глюк. (тв)}) = \\ &= 6 \cdot 70,0 + 6 \cdot 213,7 - 6 \cdot 205,1 - 289,2 = 182,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 0,182 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \end{aligned}$$

Изменение молярного потенциала Гиббса в ходе реакции окисления:

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} = -2802 - 298,15 \cdot 0,182 = -2856 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

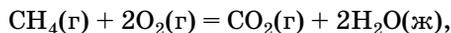
Таким образом, при усвоении одного моля (180,2 г) глюкозы может быть произведена полезная работа (отличная от работы по расширению)

$$\Delta A' = -\Delta G = 2856 \text{ кДж}.$$

Полезная работа оказывается несколько больше, чем изменение внутренней энергии и энтальпии за счет увеличения энтропии. Одной из причин роста энтропии в процессе окисления является то, что из одной большой молекулы образуются несколько малых молекул. Рост энтропии вызывает дополнительный приток теплоты из окружающей среды, которая, в свою очередь, может перейти в работу.

Ответ: при окислении одного моля (180 г) глюкозы $\Delta H_{298}^\circ \approx -2802 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $\Delta G_{298}^\circ \approx -2856 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $\Delta H_f^\circ(\text{глюк.}) \approx -1274 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Задача 15.9. Основываясь на термодинамике процесса горения метана (п. 15.2)



оцените целесообразность использования данного процесса *в топливных элементах*: определите, какую максимальную изотермическую и электрическую работу можно получить. Изменение потенциала Гиббса реакции $\Delta G = -802,8 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Взятое с обратным знаком изменение потенциала Гиббса реакции равно максимальной полезной работе (8.16), отличной от работы по расширению, которая, в частности, может быть электрической:

$$\Delta A' = -\Delta G = 802,8 \text{ кДж/моль}.$$

Максимальное количество работы, которое может быть получено в изотермическом процессе, равно взятому с обратным знаком изменению свободной энергии:

$$\Delta A = -\Delta F = -[\Delta G - \Delta(pV)].$$

Так как в модели идеального газа $\Delta(pV) = \Delta\nu \cdot RT$, а изменение числа молей газов в процессе

$$\Delta\nu = \nu_{\text{CO}_2} - \nu_{\text{O}_2} - \nu_{\text{CH}_4} = 1 - 2 - 1 = -2,$$

для работы в изотермическом процессе получаем:

$$\Delta A = -\Delta G + \Delta \nu RT = -\Delta G + 2RT = 802,8 - 2 \cdot 8,31 \cdot 298 = 797,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Ответ: максимальное значение электрической работы: $\Delta A' = 802,8 \text{ кДж/моль}$, максимальная работа в изотермическом процессе: $\Delta A = 797,8 \text{ кДж/моль}$.

Задача 15.10. Рассмотрите работу мышц человека как работу теплового двигателя, обладающего КПД $\eta = 0,3$. Человек поднимает пару гирь на высоту $h = 2 \text{ м}$. Масса каждой гири $m_0 = 5 \text{ кг}$. Оцените, сколько подъемов гирь может сделать человек за счет энергии, полученной из двух кусочков сахара по $m = 1,5 \text{ г}$ каждый. Какой должна быть температура мышцы в этой модели? Температура окружающей среды $T_0 = 25^\circ\text{C}$. Молярная масса глюкозы $M = 180 \text{ г/моль}$. Теплота сгорания глюкозы $H_{298}^\circ(\text{глюк. (ТВ)}) = -2802 \text{ кДж/моль}$ (15.29).

Решение. Энергия, получаемая при сгорании $2m$ сахара:

$$Q^+ = \Delta H_{298}^\circ \cdot \frac{m}{M} = 2808 \cdot 10^3 \cdot \frac{2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}}{180 \cdot 10^{-3}} \approx 46,8 \text{ кДж.}$$

Используя определение КПД теплового двигателя ($\eta = \Delta A/Q^+$) и учитывая, что работа по подъему гирь $\Delta A = N \cdot 2m_0gh$, получаем:

$$N = \frac{\Delta A}{2m_0gh} = \frac{\eta Q^+}{2m_0gh} = \frac{\eta \Delta H_{298}^\circ 2m/M}{2m_0gh} = \eta \frac{m \Delta H_{298}^\circ}{m_0 M gh} \approx 71.$$

Так как КПД в цикле Карно $\eta_K = 1 - T_0/T_M$, для температуры мышцы можем записать:

$$T_M = \frac{T_0}{1 - \eta_K} = \frac{298}{0,7} \approx 425,7 \text{ К} \approx 153^\circ\text{C}.$$

Полученный результат указывает на то, что выбранная модель для описания работы мышц является грубым приближением.

Ответ: $N = \eta \frac{m \Delta H_{298}^\circ}{m_0 M gh} \approx 71$, $T_M = \frac{T_0}{1 - \eta_K} \approx 153^\circ\text{C}$.

15.8. ЭНТАЛЬПИЯ И ПОТЕНЦИАЛ ГИББСА КАК ФУНКЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Следует сразу же отметить, что при изменении p и T более чем в 5–10 раз тепловые эффекты химических реакций мало ($< 10\%$) меняются при изменении как давления, так и температуры.

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Поскольку ΔH связано, главным образом, с изменением внутренней структуры молекул и электростатическим взаимодействием атомов внутри молекул, а воздействие внешних механических сил (давления) всегда меньше сил электрического взаимодействия, с достаточной степенью точности можно

считать, что для веществ, находящихся в конденсированном состоянии (твердых и жидких), изменение энтальпии не зависит от давления:

$$\Delta H(p) \approx \Delta H^\circ, \quad (15.30)$$

где ΔH° — изменение энтальпии при стандартном давлении.

По тем же причинам для веществ, находящихся в конденсированном состоянии, энтропия и все термодинамические потенциалы практически не зависят от давления:

$$\Delta S(p) = \Delta S^\circ, \Delta U(p) = \Delta U^\circ, \Delta G(p) = \Delta G^\circ, \Delta F(p) = \Delta F^\circ.$$

Для газов зависимость термодинамических потенциалов от давления связана с зависимостью их энтропии от давления (6.37): $S(p) = S^\circ - R \ln \frac{p}{p^\circ}$. Поэтому для изменения, например, потенциала Гиббса газов имеем (8.110):

$$\Delta G_{\text{газ}}(p) = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}.$$

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Из (8.7) для моля вещества: $dH = C_p dT$. Зная энтальпию вещества при температуре T_1 , можно вычислить энтальпию при температуре T :

$$H(T) = H(T_1) + \int_{T_1}^T C_p dT. \quad (15.31)$$

Для произвольной химической реакции «реагенты → продукты» уравнение (15.31) можно записать для каждого вещества, участвующего в реакции. Поэтому для энтальпии реакции $\Delta H = H_{\text{продукты}} - H_{\text{реагенты}}$, проводимой при температуре T , получаем:

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT, \quad (\text{закон Кирхгофа}), \quad (15.32)$$

где $\Delta C_p = C_{p(\text{продукты})} - C_{p(\text{реагенты})}$.

Уравнение Кирхгофа (15.32) позволяет рассчитать *тепловой эффект* реакции при любой температуре, если известен тепловой эффект при стандартной (или при какой-либо другой) температуре и теплоемкости участников реакции.

Предполагая, что в интервале температур $T - T_1$ теплоемкость C_p не зависит от температуры, получаем *приближенную температурную зависимость* энтальпии вещества:

$$H(T) \approx H(T_1) + (T - T_1)C_p \quad (15.33)$$

и энтальпии реакции:

$$\Delta H(T) \approx \Delta H(T_1) + (T - T_1)[C_{p(\text{продукты})} - C_{p(\text{реагенты})}] \quad (15.34)$$

или

$$\Delta H(T) \approx \Delta H(T_1) + (T - T_1)\Delta C_p. \quad (15.35)$$

Зависимость потенциала Гиббса от температуры описывается **уравнением Гиббса — Гельмгольца (8.48)**:

$$\boxed{\left. \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right) \right|_p = -\frac{H}{T^2}} \quad (15.36)$$

Следствия из уравнения (15.36):

1. Уравнение Гиббса — Гельмгольца для химической реакции (получите самостоятельно):

$$\boxed{\left. \frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right|_p = -\frac{\Delta H}{T^2}} \quad (15.37)$$

где ΔH — энтальпия реакции; ΔG — потенциал Гиббса реакции.

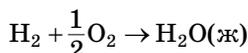
2. Интегрируя (15.36) в приближении $H(T) \approx \text{const}$, получаем следующую температурную зависимость потенциала Гиббса:

$$G(T) \approx \tau G(T_1) + (1 - \tau)H(T_1), \quad (15.38)$$

где $\tau = T/T_1$. И для изменения потенциала Гиббса в реакции:

$$\Delta G(T) \approx \tau \Delta G(T_1) + (1 - \tau)\Delta H(T_1). \quad (15.39)$$

Задача 15.11. Вычислите изменение потенциала Гиббса в реакции (п. 15.7, пример 1)



при температуре $T = 330 \text{ К}$, используя (15.37) и (15.32). Какова относительная ошибка при использовании приближенной формулы (15.39)? Молярная изобарическая теплоемкость водорода $\Delta C_{p\text{H}_2} = 28,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, кислорода — $C_{p\text{O}_2} = 29,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, воды — $C_{p\text{H}_2\text{O}} = 75,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Сравните ΔG° и ΔG_{330} . Используйте данные табл. 15.1.

Решение. По приближенной формуле (15.39) находим изменение потенциала Гиббса, используя стандартные изменения в реакции энтальпии

$$\Delta H^\circ = -285,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ и потенциала Гиббса } \Delta G^\circ = -237,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (см. табл. 15.1):}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{330}^I &= \frac{T}{T_1} \Delta G^\circ + \Delta H^\circ \left(1 - \frac{T}{T_1} \right) = \\ &= \frac{330}{298} (-237,2) + (-285,8) \left(1 - \frac{330}{298} \right) \approx -232,0 \text{ кДж}/\text{моль}. \end{aligned}$$

С учетом температурной зависимости энтальпии (15.32) уравнение (15.37) принимает вид:

$$\left. \frac{\Delta G}{T} \right|_{T_1}^T = - \int_{T_1}^T \frac{\Delta H(T_1) + (T - T_1)\Delta C_p}{T^2} dT.$$

Решение полученного уравнения относительно ΔG_{330}^{II} :

$$\Delta G_{330}^{II} = \frac{T}{T_1} \Delta G^\circ + \left(1 - \frac{T}{T_1}\right) (\Delta H^\circ - T_1 \Delta C_p) - T \Delta C_p \ln \frac{T}{T_1}$$

можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \Delta G_{330}^{II} &= \Delta G_{330}^I + \Delta C_p \left(T - T_1 - T \ln \frac{T}{T_1} \right) = \\ &= \Delta G_{330}^I + 31,8 \cdot 10^{-3} \left(330 - 298 - 330 \ln \frac{330}{298} \right) \approx (\Delta G_{330}^I - 0,053) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}. \end{aligned}$$

Здесь учтено изменение теплоемкости реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta C_p = C_{p\text{H}_2\text{O}} - C_{p\text{H}_2} - \frac{1}{2} C_{p\text{O}_2} = 75,3 - 28,82 - \frac{1}{2} \cdot 29,4 = 31,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Таким образом, учет температурной зависимости энтальпии дает поправку $0,053/232,0 \approx 0,02\%$, а относительное изменение потенциала Гиббса при увеличении температуры от 298 К до 330 К составляет

$$\left| \frac{\Delta G_{330} - \Delta G^\circ}{\Delta G^\circ} \right| = \frac{237,2 - 232,0}{237,2} \approx 2,2\%.$$

Ответ: по приближенной формуле $\Delta G_{330}^I = -232,0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, а с учетом температурной зависимости $\Delta G_{330}^{II} = (\Delta G_{330}^I - 0,053) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Задача 15.12. В комплексном соединении **дибензолхрома** $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ (рис. 15.3) атом хрома как бы «запечатан» между двумя бензольными кольцами C_6H_6 (наподобие сэндвича) и выполняет функции центрального координирующего атома, а бензольные кольца — функции лигандов (лиганд — связанный). При этом атом Cr, являясь акцептором электронов, предоставляет свободные орбитали p -электронам атомов углерода двух бензольных колец для образования σ -связей. Хром связан с двумя молекулами бензола, а поскольку он взаимодействует со всеми обобществленными (делокализованными) 12 p -электронами (что обозначено на рис. 15.3 кружком внутри кольца в бензольных кольцах), формально **групповая делокализованная валентность** атома хрома в дибензолхроме равна 12.

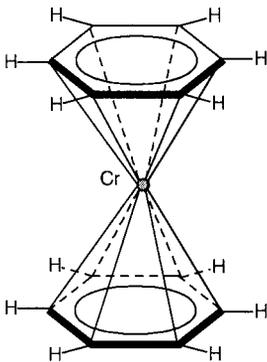
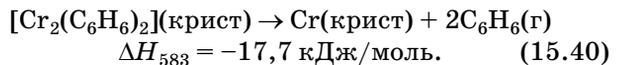


Рис. 15.3

Линии химических связей в л-комплексе дибензолхрома (атомы углерода не обозначены)

Реакция разложения дибензолхрома:



Микрокалориметрические измерения изменения энтальпии в реакции разложения при температуре $T = 583 \text{ К}$ дали значение:

$$\Delta H_{583} = -17,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Оценить энтальпию образования дибензолхрома $H_f^{583}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ в приближении постоянства теплоемкостей хрома и бензола. Данные к задаче указаны в табл. 15.4.

Таблица 15.4

Значения стандартных энтальпий образования и теплоемкостей веществ, участвующих в реакции

	Молярная теплоемкость C_p , Дж/(моль·К)	Стандартная энтальпия образования H_f° , кДж/моль
Хром кристаллический (Cr)	23,3	0
Бензол (C_6H_6), газ	81,6	79,8

Решение. Из уравнения (15.40) для энтальпии реакции имеем:

$$\Delta H^{583} = \Delta H_f^{583}(\text{Cr}) + 2\Delta H_f^{583}(\text{C}_6\text{H}_6) - \Delta H_f^{583}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2].$$

Пересчитаем энтальпию образования хрома и бензола при изменении температуры от стандартной 298 К до температуры опыта 583 К (15.31):

$$\begin{aligned} \Delta H_f^{583}(\text{Cr}) &= \Delta H_f^\circ(\text{Cr}) + \Delta H = \\ &= \Delta H_f^\circ(\text{Cr}) + C_p(\text{Cr})\Delta T = 0 + 285 \cdot 23,3 \cdot 10^{-3} = 6,64 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta H_f^{583}(\text{C}_6\text{H}_6) &= \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) + C_p(\text{C}_6\text{H}_6)\Delta T = \\ &= 79,8 + 285 \cdot 81,6 \cdot 10^{-3} \approx 103 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

С учетом полученных значений находим:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^{583}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2] &= 2\Delta H_f^{583}(\text{C}_6\text{H}_6) + \Delta H_f^{583}(\text{Cr}) - \Delta H_{583} = \\ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) + \Delta T 2C_p(\text{C}_6\text{H}_6) + C_p(\text{Cr}) - \Delta H_{583} = \\ &= 2 \cdot 103 + 6,64 + 17,7 = 230 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta H_f^{583}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2] = 230 \text{ кДж/моль}$.

15.9. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Пусть имеется смесь реагирующих веществ при заданных давлении и температуре. И пусть химическая реакция может идти как в прямом, так и в обратном направлении. С течением времени между прямой и обратной реакциями установится динамическое равновесие и, как следствие, равновесный состав смеси, содержащей как исходные вещества, так и продукты реакции.

Химическое равновесие подобно динамическому равновесию между процессами испарения и конденсации, происходящими в системе «жидкость — ее насыщенный пар». При изменении температуры или давления точка равновесия между жидкостью и паром сдвигается. Аналогично и на химическое равновесие оказывает влияние целый ряд факторов, в частности и температура, и давление.

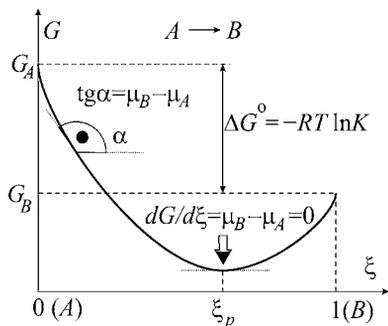


Рис. 15.4

Зависимость потенциала Гиббса G от химической переменной ξ для реакции $A \rightarrow B$. Тангенс угла наклона в каждой точке кривой определяет разность молярных химических потенциалов компонентов реакции $dG/d\xi = \mu_B - \mu_A$ при данной величине химической переменной. В равновесии ($\xi = \xi_p$) $(dG/d\xi)_p = 0$. Чем больше разность $|\Delta G_\xi^0|$, тем ближе ξ_p к нулю (при $G_B - G_A > 0$) или к единице (при $G_B - G_A < 0$)

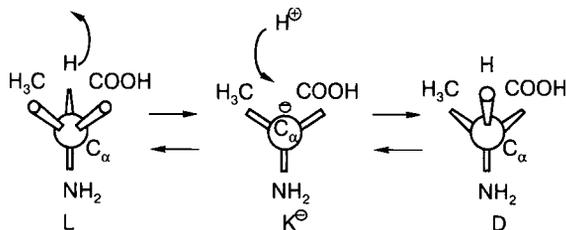


Рис. 15.5

Схема превращения L-аланина в D-аланин. Атом углерода C_α находится в центре тетраэдра и соединен с группами атомов CH_3 , COOH , NH_2 и H . Связь с атомом H у L-изомера направлена за плоскость рисунка. У правого изомера связь с водородом направлена зеркально симметрично. Энергии обоих изомеров одинаковы. Переход между двумя состояниями осуществляется путем разрыва связи у левого изомера, отрыва водорода H^+ . При этом образуется промежуточный продукт реакции — отрицательный «плоский» ион аминокислоты (карбанион K^-) (в центре)

Если достаточное количество жидкости налить в закрытый сосуд, то самопроизвольный процесс испарения закончится динамическим равновесием. Аналогично химические реакции также идут в сторону установления динамического равновесия.

Направление самопроизвольных изобарно-изотермических превращений (п. 8.7) диктуется стремлением к минимуму энергии Гиббса системы, а состоянию химического равновесия соответствует минимум энергии Гиббса.

Минимум функции зависимости энергии Гиббса от химической переменной ξ (глубины протекания реакции), когда реагирующие вещества растворимы друг в друге (рис. 15.4), находится из условия:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 0. \quad (15.41)$$

Рассмотрим простейшую реакцию $A \rightarrow B$, в которой один реагент A и один продукт B . К примеру, такой реакцией может быть превращение левого изомера аминокислоты аланина в правый изомер (рис. 15.5): (L-аланин \rightarrow D-аланин).

Если по ходу реакции химическая переменная изменяется на величину

$$d\xi = \frac{dv_A}{-1} = \frac{dv_B}{1}, \text{ то изменение энергии Гиббса}$$

$$dG_\xi = \mu_A dv_A + \mu_B dv_B = (\mu_B - \mu_A) d\xi, \quad (15.42)$$

где μ_A и μ_B — молярные химические потенциалы реагентов и продуктов.

Заметим, что химические потенциалы μ_A и μ_B изменяются с составом смеси в процессе реакции, т. е. $(\mu_B - \mu_A)$ зависит от химической переменной.

Таким образом, условие химического равновесия (15.41) для реакции $A \rightleftharpoons B$ запишется в виде:

$$\mu_B - \mu_A = 0. \quad (15.43)$$

Из (15.43) можно найти равновесные количества веществ A и B .

Рассмотрим *частный случай*, когда A и B в реакции $A \rightleftharpoons B$ являются *идеальными газами*.

Используя для химического потенциала идеального газа выражение (8.111), находим зависимость $dG/d\xi = \mu_B - \mu_A$ от давления:

$$\frac{dG}{d\xi} = \mu_B - \mu_A = \left[\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right] - \left[\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \right] = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p_A}. \quad (15.44)$$

В уравнении (15.44) p_A и p_B — текущие парциальные давления газов A и B , величины которых зависят от степени протекания реакции ξ ; p — стандартное давление; $\Delta G^\circ = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ = \Delta G_f^\circ(B) - \Delta G_f^\circ(A)$ — разность молярных стандартных химических потенциалов, т. е. стандартных энергий Гиббса реакции $A \rightarrow B$, равная разности стандартных молярных энергий Гиббса образования веществ A и B .

Для равновесного состояния $dG/d\xi = 0$, и из (15.44) имеем

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln(p_B / p_A)_{\text{равн}}. \quad (15.45)$$

Обозначая равновесное отношение парциальных давлений как **константу равновесия** K :

$$K = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{равн}},$$

получаем $0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$ или

$$\boxed{RT \ln K = -\Delta G^\circ}. \quad (15.46)$$

Если $\Delta G^\circ > 0$, то $K = p_B/p_A < 1$, т. е. при равновесии парциальное давление газа A превышает парциальное давление газа B , что означает, что в равновесной смеси преобладает вещество A .

Если $\Delta G^\circ < 0$, то $K > 1$, $p_B > p_A$ и в равновесной смеси преобладает вещество B .

В начальном состоянии (при $\xi = 0$) парциальные давления продуктов реакции равны нулю: $\ln p_B \rightarrow -\infty$ и, согласно уравнению (15.44), $dG/d\xi \rightarrow -\infty$.

В конечном состоянии (при $\xi = 1$) парциальные давления исходных веществ равны нулю и $\ln p_A \rightarrow -\infty$ и $dG/d\xi \rightarrow +\infty$ (рис. 15.4).

Несмотря на простоту реакции $A \rightarrow B$ и рассмотрение только идеальных газов, полученные формулы имеют общее значение для любых реакций. Уравнение для константы равновесия имеет тот же вид (15.46), где энергия Гиббса ΔG° реакции $\sum_i y_i Y_i = 0$ вычисляется через потенциалы Гиббса образования всех компонентов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов y_i :

$$\Delta G^\circ = \sum_i y_i \cdot \Delta G_{fi}^\circ. \quad (15.47)$$

В общем случае **константа равновесия** (термодинамическая константа равновесия) записывается через произведение равновесных активностей всех компонентов реакции, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов:

$$K = \left(\prod_i a_i^{y_i} \right)_p. \quad (15.48)$$

Активность a_i и химический потенциал μ_i связаны соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (15.49)$$

Активности индивидуальных твердых и жидких компонентов равны единице.

Для растворителя в *идеальном растворе*, подчиняющемся закону Рауля, имеем:

$$\mu_p = \mu_p^* + RT \ln(p_p / p_p^\times), \quad (15.50)$$

где p_p^\times — давление паров растворителя над чистым растворителем; p_p — давление паров растворителя над раствором заданного состава. Или, учитывая, что молярная доля в растворе x_p определяется парциальным давлением $x_p = p_p / p_p^\times$, получаем

$$\mu_p = \mu_p^* + RT \ln x_p.$$

Для растворенного вещества b (12.31):

$$\mu_b = \mu_b^* + RT \ln x_b,$$

где x_b — молярная доля растворенного вещества; или

$$\mu_b = \mu_b^* + RT \ln(p_b / p_b^\times).$$

Таким образом, для идеального раствора активность a_i i -компонента равна его молярной доле $a_i = p_p / p_p^\times = x_i$, и константа химического равновесия может быть выражена через парциальные давления или молярные доли:

$$K_p = \prod_i p_i^{y_i} \quad \text{или} \quad K = \prod_i x_i^{y_i}. \quad (15.51)$$

Уравнение (15.51) называется **законом действия масс**.

В *идеальной газовой смеси* химическая константа равновесия является функцией только температуры. Она не зависит от суммарного давления и парциальных давлений компонентов в исходной смеси (т. е. от относительных исходных количеств компонентов) и от того, с какой стороны достигнуто равновесие (при прямой или обратной реакции). При постоянной температуре константа равновесия K неизменна и определяет равновесное отношение продуктов и реагентов химической реакции.

Вопрос для самопроверки. На первый взгляд кажется, что химические превращения, идущие с выделением энергии, т. е. при $\Delta H < 0$, могут идти самопроизвольно, а реакции, требующие затрат энергии (при $\Delta H > 0$), самопроизвольно идти не могут. Рассмотрим реакцию $A \rightarrow B$. Из сказанного выше следует, что при $H_B < H_A$ реакция идет самопроизвольно, а при $H_B > H_A$ идти не должна. Почему же реакция $A \rightarrow B$ при $H_B > H_A$ все же имеет место?

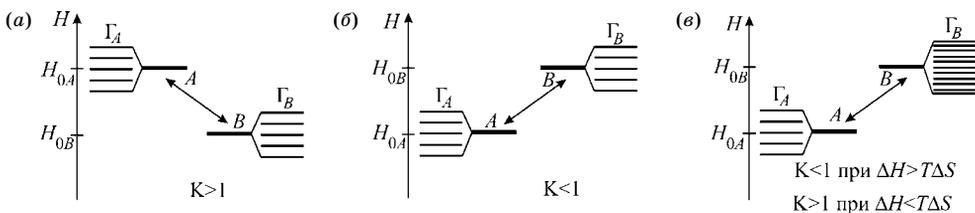


Рис. 15.6
Энергетическая диаграмма реакции $A \leftrightarrow B$

Ответ: возможность всех превращений (фазовых переходов, химических реакций и др.), происходящих при фиксированных температуре и давлении, определяется знаком изменения потенциала Гиббса ΔG , т. е. определяется не только тепловым эффектом ΔH , но и изменением энтропии ΔS . Рассмотрим этот вопрос более подробно.

В ходе химической реакции разрываются одни связи и устанавливаются новые. Происходит перестройка молекулярных энергетических уровней от частиц A к частицам B . Выделим три случая (рис. 15.6).

1. Основной энергетический уровень у частицы B ниже, чем у частицы A (рис. 15.6a). Степень вырождения энергетического уровня частицы на рисунке изображается в виде отдельных состояний, на которые «расщепляется» данный энергетический уровень. Предположим, что степень вырождения уровней у частиц A и B одинаковая: $\Gamma_A = \Gamma_B$. Вероятность заселения энергетических уровней определяется произведением распределения Гиббса $\sim \exp\left[-\frac{H_{i0}}{RT}\right]$ и степени вырождения Γ_i . При $H_{0B} < H_{0A}$ и $\Gamma_A = \Gamma_B$ переход $A \rightarrow B$ энергетически выгоден и в равновесной смеси преобладают частицы B .

2. Пусть $H_{0B} > H_{0A}$ (рис. 15.6б), т. е. реакция $A \rightarrow B$ является эндотермической. Поскольку переход $A \rightarrow B$ возможен только с малозаселенных уровней A , превращение испытывает относительно небольшое число частиц A и в смеси будут преобладать частицы A .

3. Пусть у частиц B степень вырождения больше, т. е. частицы B обладают большим числом состояний, чем частицы A (рис. 15.6в). В свою очередь, с числом доступных состояний связана энтропия $S = k_B \ln \Gamma$. Таким образом, теперь энтропия системы частиц B выше, чем частиц A . Степень вырождения Γ_B у частиц B может быть настолько больше Γ_A , что в равновесии будет преобладать вещество B . Итак, такой случай может иметь место, если $\Gamma_B \gg \Gamma_A$, т. е. $S_B > S_A$ или $\Delta S = S_B - S_A > 0$.

Все сказанное отражается в аналитической записи термодинамической константы равновесия (15.46) в виде:

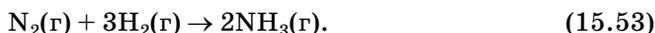
$$K = \exp\left[-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta S^\circ}{R}\right]. \quad (15.52)$$

На константу равновесия влияют два фактора: энергетический $\Delta H = H_B - H_A$ и энтропийный $\Delta S = S_B - S_A$. И в случае реакции $A \rightarrow B$ при $(\Delta H - T\Delta S) > 0$

имеем $K < 1$, т. е. в смеси преобладает вещество A (случай 2). При $(\Delta H - T\Delta S) < 0$ имеем $K > 1$ и вещество B преобладает, даже если $\Delta H > 0$, но $T\Delta S > \Delta H$ (случай 3).

Замечание. Вернемся к задаче 4.4, в которой рассмотрена термодинамическая система с двумя дискретными энергетическими уровнями потенциальной энергии. Химическому превращению $A \rightarrow B$ (2-й и 3-й случаи) можно сопоставить переход молекул газа из нижнего сосуда в верхний. Число состояний с потенциальной энергией, равной нулю, пропорционально объему V_1 , а с энергией Δ — пропорционально объему V_2 . Если $V_2 \leq V_1$, то молекулы главным образом находятся в нижнем сосуде (аналогично случаю 2). Но если $\ln(V_2/V_1) > \Delta/(k_B T)$, то число молекул в верхнем сосуде больше, чем в нижнем: $\frac{N_2}{N_1} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left[-\frac{\Delta}{k_B T}\right] > 1$ (3-й случай).

Задача 15.13. Вычислите константу равновесия реакции синтеза аммиака:



Температура 298 К. Используйте данные табл. 15.1.

Вопрос для самопроверки. Пусть исходная смесь газов содержит $\nu_0(\text{N}_2) = 1$ моль и $\nu_0(\text{H}_2) = 3$ моля. В приближении идеальности газов оцените количество молей NH_3 в равновесной смеси.

Решение. Стандартная энергия Гиббса реакции:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 2\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{г}) - \Delta G_f^\circ(\text{N}_2, \text{г}) - 3\Delta G_f^\circ(\text{H}_2, \text{г}) = \\ &= 2\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{г}) = 2(-16,7 \text{ кДж/моль}) = -33,4 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Из (15.46) получаем

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{2 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{г})}{RT} = \frac{-33,4 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} = 13,49$$

и находим значение константы равновесия:

$$K = \exp\left[-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right] = e^{13,49} \approx 7,7 \cdot 10^5. \quad (15.54)$$

Полученное большое значение K означает, что в смеси газов преобладает продукт реакции, аммиак (NH_3). Если бы реакция прошла полностью, то, согласно уравнению (15.53), образовалось бы два моля аммиака. Обозначим число молей аммиака в равновесии $\nu(\text{NH}_3) = (2 - \alpha)$ молей.

В формулу для константы равновесия (15.48) входят активности компонентов. Используя условие идеальности газов, выразим активности компонентов через парциальные давления и молярные доли компонентов:

$$a_i = \frac{p_i}{p_p} = \frac{\nu_i RT / V_p}{\nu_p RT / V_p} = \frac{\nu_i}{\nu_p} = x_i,$$

где p_p , V_p , ν_p — давление, объем и полное число молей газов в равновесии.

Учитывая стехиометрические коэффициенты и принятое выше обозначение для числа молей аммиака в равновесии $\nu(\text{NH}_3) = (2 - \alpha)$ молей, находим число молей всех компонентов и их молярные доли в равновесии:

$$\begin{aligned} \nu(\text{N}_2) &= (1 - 0,5\nu(\text{NH}_3)) = \alpha/2 \text{ молей}; \\ \nu(\text{H}_2) &= (3 - 1,5\nu(\text{NH}_3)) = 3\alpha/2 \text{ молей}; \\ \nu_p &= \nu(\text{N}_2) + \nu(\text{H}_2) + \nu(\text{NH}_3) = (2 + \alpha) \text{ молей}; \\ x(\text{N}_2) &= \frac{\alpha}{2(2 + \alpha)}, \quad x(\text{H}_2) = \frac{3\alpha}{2(2 + \alpha)}, \quad x(\text{NH}_3) = \frac{2 - \alpha}{2 + \alpha}. \end{aligned}$$

Подставляя полученные значения молярных долей (равных активностям) в (15.48), получаем уравнение

$$K = \frac{x^2(\text{NH}_3)}{x(\text{N}_2) \cdot x^3(\text{H}_2)} = \frac{(2 - \alpha)^2 \cdot 2 \cdot (2 + \alpha) [2(2 + \alpha)]^3}{(2 + \alpha)^2 \alpha \cdot (3\alpha)^3} = \frac{16(4 - \alpha^2)^2}{27\alpha^4},$$

решая которое относительно α имеем

$$\alpha = \frac{4}{\sqrt{3\sqrt{3K} + 4}} \approx \frac{4}{\sqrt{3\sqrt{3K}}} \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ молей}$$

и равновесное число молей аммиака

$$\nu(\text{NH}_3) = 2 - \frac{4}{\sqrt{3\sqrt{3K}}} = 1,94 \text{ молей.} \quad (15.55)$$

Ответ: $K = \exp\left[-\frac{2 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{г})}{RT}\right] = 7,7 \cdot 10^5;$

$$\nu(\text{NH}_3) = 2 - \frac{4}{\sqrt{3\sqrt{3K}}} = 1,94 \text{ молей.}$$

Вопрос для самопроверки. Изменяется ли значение константы химического равновесия (15.54) и равновесное число молей аммиака (15.55), если уравнение реакции (15.53) записать в виде:

- 1) $0,5\text{N}_2(\text{г}) + 1,5\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{г});$
- 2) $2\text{NH}_3(\text{г}) \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})?$

Ответ: $K_1 = \sqrt{K}$, $K_2 = 1/K$. Равновесное число молей аммиака не изменится.

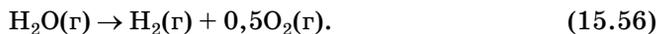
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача D15.1. Вычислить константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$ при стандартных условиях. Оценить состав смеси в равновесии в приближении идеальных газов, если исходное количество молей $\nu(\text{N}_2\text{O}_4) = 1$ моль, стандартные функции образования Гиббса $\Delta G_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_4, \text{г}) = 104,2$ кДж/моль, $\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2, \text{г}) = 51,8$ кДж/моль.

$$\text{Ответ: } \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{(2 \cdot 51,8 - 104,2) \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} = 0,24; \quad K = 1,27;$$

$$\nu(\text{NO}_2) = 2\sqrt{\frac{K}{K+4}} = 0,98 \text{ моля}; \quad \nu(\text{N}_2\text{O}_4) = 1 - \sqrt{\frac{K}{K+4}} = 0,51 \text{ моля}.$$

Задача D15.2. Молекулы водяных паров могут диссоциировать согласно уравнению:



Энергия Гиббса реакции разложения (15.56) $\Delta G^\circ = 118,1$ кДж/моль при температуре 2300 К и нормальном давлении. Оценить степень диссоциации α (долю диссоциировавших молекул от исходного числа молекул) молекул водяных паров при этих условиях.

$$\text{Ответ: } \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{118,1 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} = -6,18 \text{ и } K = 2,1 \cdot 10^{-3};$$

$$K = \frac{x^{1/2}(\text{O}_2) \cdot x(\text{H}_2)}{x(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)\sqrt{2+\alpha}} \approx \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}}; \quad \alpha \approx (\sqrt{2}K_p)^{2/3} = 0,02.$$

В известном смысле недостатки любого произведения сводятся к одному — оно слишком длинно.

Люде Кланье

СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЗАДАЧАХ

Биномиальное распределение:

$$P(N, m) = \frac{N!}{m!(N-m)!} p^m q^{N-m}, \quad \langle m \rangle = Np; \quad \sigma_m^2 = Npq.$$

Распределение Гаусса:

$$P_G(m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(m-\langle m \rangle)^2}{2\sigma^2}}.$$

Распределение Пуассона:

$$P(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} e^{-\langle m \rangle}.$$

Распределение Гиббса:

$$P_s(E) = \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{-E}{k_B T}\right].$$

Распределение Максвелла:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z.$$

Распределение Максвелла:

$$dP(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv.$$

Распределение Больцмана:

$$dP(r) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}}{k_B T}\right) dx dy dz.$$

Абсолютная температура:

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{d \ln \Gamma}{dE}.$$

Скорость молекул максвелловского газа:

$$\begin{aligned}\langle v \rangle &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}; \\ \sqrt{\langle v^2 \rangle} &= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}; \\ v_{\text{нв}} &= \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.\end{aligned}$$

I начало термодинамики:

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

II начало термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Энтропия идеального газа:

$$S(T, V, \nu) = S_0(N) + \nu R \ln(V/\nu) + \nu C_V \ln T.$$

Уравнение состояния идеального газа:

$$pV = \nu RT.$$

Уравнения состояния реального газа для 1 моля:

Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2};$$

Бертло:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2};$$

Клаузиуса:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T(V+c)^2};$$

Дитеричи:

$$p = \frac{RT}{V-b} \exp\left[-\frac{a}{RTV}\right].$$

Связь калорического и термического уравнений состояния:

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

Теплоемкость:

$$C = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT};$$

$$C = C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{dT};$$

$$C = C_V [1 + (\gamma - 1)(\partial T / \partial V)_p (dV / dT)];$$

$$C = C_V \left[1 + \frac{\gamma - 1}{1 - (\partial V / \partial p)_T (dp / dV)}\right];$$

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha_p^2}{\chi_T}.$$

ВНЕСИСТЕМНЫЕ ЕДИНИЦЫ

1 эВ	1,60218·10 ⁻¹⁹ Дж
	96,485 кДж·моль ⁻¹
1 Å	10 ⁻¹⁰ м
1 кал	4,184 Дж
1 атм	101,325 кПа
	760 Торр
1 бар	100 кПа
1 мм рт. ст.	133,3 Па
1 П (пуаз)	0,1 Па·с

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Скорость света в вакууме	<i>c</i>	2,998·10 ⁸ м·с ⁻¹	
Ускорение свободного падения	<i>g</i>	9,80665 м/с ²	
Элементарный электрический заряд	<i>e</i>	1,602·10 ⁻¹⁹ Кл	
Постоянная Больцмана	<i>k_B</i>	1,381·10 ⁻²³ Дж·К ⁻¹	
Постоянная Авогадро	<i>N_A</i>	6,022·10 ²³ моль ⁻¹	
Универсальная газовая постоянная	<i>R</i>	8,314 Дж·К ⁻¹ моль ⁻¹	
Стандартный объем моля газа	<i>V_m</i>	22,41 л/моль	
Постоянная Планка	<i>ħ</i>	1,054·10 ⁻³⁴ Дж·с	
Атомная единица массы	а.е.м	1,660·10 ⁻²⁷ кг	
Масса	электрона	<i>m_e</i>	9,109·10 ⁻³¹ кг
	протона	<i>m_p</i>	1,672·10 ⁻²⁷ кг

НЕКОТОРЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

$$\ln x = (\ln 10) \lg x \approx 2,302 \cdot \lg x;$$

$$e^x \approx 10^{0,434x};$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2/a} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi a};$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-x^2/a} dx = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\pi a} \right) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot \dots \cdot \frac{2n-1}{2} a^n;$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-x^2/a} dx = \frac{1}{2} \cdot n! \cdot a^{n+1}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. УЧЕБНИКИ

1. *Базаров И. П.* Термодинамика. — СПб. : Лань, 2010. — 384 с.
2. *Ван-дер-Ваальс И. Д.* Курс термостатики: Термические равновесия материальных систем / И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. — 1936. — Ч. 1. Общая термодинамика. — 892 с.
3. *Ван-дер-Ваальс И. Д.* Курс термостатики: Термические равновесия материальных систем / И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. — 1936. — Ч. 2. Бинарные смеси. — 892 с.
4. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. — М. : Наука, 1982. — 584 с.
5. *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. — М. : Ил, 1955.
6. *Квасников И. А.* Термодинамика. Т. 1. Теория равновесных систем. 2-е изд., испр. и доп. — М. : УРСС, 2002. — 238 с.
7. *Кикоин А. К.* Молекулярная физика / А. К. Кикоин, И. К. Кикоин. — СПб. : Лань, 2008. — 484 с.
8. *Китель Ч.* Статистическая термодинамика. — М. : Наука, 1977. — 336 с.
9. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. — СПб. : Лань, 2008. — 432 с.
10. *Матвеев А. Н.* Молекулярная физика. — СПб. : Лань, 2010. — 368 с.
11. *Радушкевич Л. В.* Курс термодинамики. — М. : Просвещение, 1971. — 288 с.
12. *Радченко И. В.* Молекулярная физика. — М. : Наука, 1965.
13. *Рейф Ф.* Статистическая физика. — М. : Наука, 1977. — 351 с.
14. *Сивухин Д. В.* Общий курс физики: в 5 т. — М. : Наука, 1990. — Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. — 591 с.
15. *Стратонович Р. Л.* Элементы молекулярной физики, термодинамики и статистической физики / Р. Л. Стратонович, М. С. Полякова. — М. : Изд-во МГУ, 1981. — 176 с.
16. *Телеснин Р. В.* Молекулярная физика. — М. : Высш. шк., 1965. — 298 с.
17. *Тер Хаар Д.* Элементарная термодинамика / Д. Тер Хаар, Г. Вергеланд. — М. : Мир, 1968.
18. *Шебалин О. Д.* Молекулярная физика. — М. : Высш. шк., 1978. — 167 с.

2. СБОРНИКИ ЗАДАЧ И МЕТОДИКИ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. *Зубов В. Г.* Задачи по физике / В. Г. Зубов, В. П. Шальнов. — М. : Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1957. — 320 с.
2. *Иродов И. Е.* Сборник задач по общей физике / И. Е. Иродов, И. В. Савельев, О. И. Замша. — М. : Наука, 1975. — 319 с.

3. *Иродов И. Е.* Задачи по общей физике. — СПб. : Лань, 2009. — 416 с.
4. *Кассандрова О. Н.* Методика решения задач по молекулярной физике / О. Н. Кассандрова, А. Н. Матвеев, В. В. Попов. — М. : Изд-во МГУ, 1982. — 192 с.
5. *Козел С. М.* Сборник задач по физике / С. М. Козел, Э. И. Рашба, С. А. Славатинский. — М. : Наука, 1978. — 189 с.
6. *Миронова Г. А.* Разработка семинаров по молекулярной физике / Г. А. Миронова, Л. Ф. Михеева, В. В. Попов. — М. : Изд-во МГУ, 1988. — 155 с.
7. *Ремизов А. Н.* Сборник задач по медицинской и биологической физике / А. Н. Ремизов, Н. Х. Исакова, А. Г. Максина. — М. : Высш. шк., 1987. — 159 с.
8. Сборник задач по общему курсу физики. Термодинамика и молекулярная физика / под ред. Д. В. Сивухина, И. А. Яковлева. В 5 т. — СПб. : Лань, 2006.

3. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Глаголев К. В.* Физическая термодинамика / К. В. Глаголев, А. Н. Морозов. — М. : изд-во МГТУ им. Баумана, 2004. — 272 с.
2. *Гроссберг А. Ю.* Статистическая физика макромолекул / А. Ю. Гроссберг, А. Р. Хохлов. — М. : Наука, 1989. — 344 с.
3. *Грот С. Де.* Неравновесная термодинамика / С. Де Грот, П. Мазур. — М. : Мир, 1964.
4. *Еремин В. В.* Основы физической химии. Теория и задачи / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская [и др.] — М. : Экзамен, 2005. — 480 с.
5. *Кнэпп Р.* Кавитация / Р. Кнэпп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит. — М. : Мир, 1974. — 687 с.
6. *Ларионов Н. Н.* Общая теплотехника. — М. : Стройиздат, 1975. — 560 с.
7. *Миронова Г. А.* Конденсированное состояние вещества: от структурных единиц до живой материи / Физический факультет МГУ. В 2 т. — М. : Изд-во МГУ, 2004. — Т. 1. — 532 с.
8. *Миронова Г. А.* Конденсированное состояние вещества: от структурных единиц до живой материи / Физический факультет МГУ. В 2 т. — М. : Изд-во МГУ, 2006. — Т. 2. — 840 с.
9. *Морс Ф.* Теплофизика. — М. : Наука, 1968.
10. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. — М. : Мир, 1971. — 295 с.
11. *Пригожин И.* От существующего к возникающему. — М. : Наука, 1985. — 327 с.
12. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. — М. : Мир, 1973.
13. *Эткинс П.* Физическая химия: в 3 ч. / П. Эткинс, Дж. Де. Паула. — М. : Мир, 2007. — Ч. 1. Равновесная термодинамика. — 494 с.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная температура** 57, 111, 165, 459
- Авогадро закон** 88
- Агрегатные состояния** 305
- Адгезия** 299
- Адиабатическое размагничивание** 186
- Адсорбция** 300, 379, 380
- физическая 300
 - химическая 300
- Активность** 301, 347, 377, 454
- Биномиальное распределение** 8, 15, 24, 40, 41, 42, 459
- Броуновское (-ая) движение** 90, 98, 382, 424
- частица 90
- Вакуум** 88, 124, 177, 179, 194, 409
- Валентность групповая делокализованная** 450
- Вероятность** 8, 11
- макропараметра 45
 - математическая 19
 - несовместимых событий 13, 14
 - сложных событий 13
 - состояния 21, 24, 42, 59, 74, 171, 191, 383
 - статистическая 30
 - термодинамическая 19, 20, 24, 42, 45, 47, 50, 56, 59, 60, 65–67, 159, 161, 171, 191, 383
 - частотная 11, 12, 20
 - эмпирическая 29, 30
 - энергетического уровня 56, 62, 63
- Вектор поляризации** 69
- Взаимодействие**
- Ван-дер-Ваальса 252, 253
 - механическое 54
 - нековалентное 252
 - тепловое 54
- Влагосодержание** 363, 365
- Влажность** 363
- абсолютная 363
 - относительная 363
- Внутренняя энергия** 6, 121–125, 126, 128, 129, 134, 141, 145, 155, 162, 166, 182, 184, 195, 216, 217, 219, 221, 222, 236, 237
- Вода** 271, 299, 324, 376
- аномальные свойства 274
 - переохлажденная 331
 - структура 272
- Волна спирализации** 353
- Время**
- релаксации 425, 426, 427, 428
 - свободного пробега 88, 401, 403, 404, 405, 411, 431
- Второе начало термодинамики** 160
- формулировка Клаузиуса 160
- Вязкость** 111, 268, 269, 399, 400, 401, 407–409, 418
- Газ**
- Ван-дер-Ваальса 254–256, 258, 259, 260, 261, 262, 265, 266, 278, 281, 391, 392–394, 395, 460
 - Дитеричи 281, 460
 - идеальный 39, 46, 65, 72, 88, 89, 95, 120, 149, 244, 258, 261, 394
 - реальный 120, 134, 256

— уравнение состояния 40, 87, 88, 96, 119, 120, 262, 403, 460
— фотонный 246, 249
Гибкость термодинамическая 36, 382
Гидравлическое сопротивление 423
Гистерезис
— смачивания 293
— температур 311, 333, 344
Давление
— внешнее 180, 237, 266, 308, 315, 435
— внутреннее 232, 266, 285, 299
— дополнительное 230, 232, 253
— Лапласа 291, 294
— капиллярное (Лапласа) 286
— когезионное 266
— насыщенного пара 256, 287, 308, 309, 310, 318, 322, 332, 335, 337, 354, 363, 368, 369, 394, 395
— осмотическое 371–374, 376, 377, 379, 384, 385
Денатурация 347, 348, 350
Детандер 388
Дисперсия случайной величины 21, 22, 32
Дисперсная система 117, 359
Диссоциация электролитическая 377
Диффузия 360, 401, 406, 416, 417
Длина свободного пробега 403, 405, 409, 411, 412, 431
Дросселирование 221, 388, 389, 393, 394, 395
Жидкость 162, 163, 235, 256, 262, 269, 271, 287, 292, 293, 296, 309, 377, 400, 421
— полярная 300
Закон
— Авогадро 88
— Вант-Гоффа 376, 380
— Гесса 437, 442
— Гука 68
— дисперсии 150, 152
— Дальтона 84, 85, 362, 363
— Дебая 151, 194
— действия масс 454
— Дюлонга и Пти 149
— Кюри 64
— Рауля 367–370, 378, 379, 454
— Стефана — Больцмана 246, 248
— Стокса 424
Зародыш новой фазы 339

Известь 439
Излучение 244, 246, 399
— абсолютно черного тела 246, 248, 249
Изотермы Ван-дер-Ваальса 261–263
Изолированная система 19, 55, 58, 65, 71, 120, 160, 236, 240
Импульс Ферми 411
Инверсия кривая 392
Инверсная заселенность 110
Интенсивный параметр 119, 120
Информации количество 161
Испарение 288, 296, 308, 324, 332, 355, 417
Калориметр 125
Капиллярные явления 282, 292
Капля 283, 285, 286, 287, 292, 293, 294, 302, 338, 339
Кипение 308, 319, 337
Клатрат 277
Клаузиуса неравенство 165, 182
Клубок 36, 38, 346, 347
Когезия 285, 298
Коллигативные свойства растворов 374
Компенсация 126, 163
Компонент 358
Конвекция 399
Конденсация 308
— капиллярная 296
— спонтанная 339
Константа равновесия 454
Конформация нативная 351
Коэффициент
— вязкости 407–409, 415, 421, 423, 424
— Джоуля — Томсона 391
— диффузии 92, 98, 270, 401, 406, 409, 418, 425, 427, 428
— жесткости 62, 68, 69
— поверхностного натяжения 270, 337, 338, 379, 283, 284, 285, 286, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 296–299, 302, 303, 380
— полезного действия 196, 433
— разложения вириальный 267
— сжимаемости 127
— теплового расширения 127, 148, 162, 231, 232, 233, 251, 259, 306, 307, 355, 388, 390
— теплопроводности 398, 399, 407–413, 415, 418, 428, 431, 432
— теплоотдачи 415
— температуропроводности 429, 430
— упругости 127, 128

Критическая температура 111, 262,
265, 335, 393
— точка 261, 262, 263, 311, 335

Ламинарное течение 386, 399, 420,
421

Лед
— горячий 273
— обычный 272

Линия
— смачиваемости 292
— тока 399

Лошмидта постоянная 88

Макромолекула 36, 66, 353

Макропараметр 16

Макросостояния 16

Материальное уравнение
линейное 70

Металл 146, 186

Метод
— капиллярный 423
— ротационный 418
— Стокса 425
— сравнения коэффициентов 229, 230
— термодинамических потенциалов
216, 227, 290, 296

Микро-
— выступ 293
— состояния 19, 20, 21, 24, 46, 51, 55,
57, 59, 60, 62

Мнемонический квадрат 224

Модель
— атмосферы изотермическая 111
— воды кластерная 272
— Дебая 149, 152
— Дюлонга и Пти 148, 152, 154
— перескоков в жидкости 269
— твердых сфер 402, 410, 411
Молярная доля 358, 369, 374, 377, 384,
385, 454
— концентрация 358, 379

Наивероятнейшее значение случайной
величины 21

Начало термодинамики
— второе 57, 118, 159, 160
— формулировка Клаузиуса 160
— первое 55, 118, 121, 125, 148, 165,
236, 237
— третье 159

Натяжение поверхностное 282, 284,
287, 298, 299, 301, 380

Неравенство Клаузиуса 165, 182

Несмачивание 292, 293

Объем исключенный 254

Осмос 358, 371, 373

Основной постулат статистической
физики 19

ПАВ 298, 300–302

Пар
— влажный 256, 262, 287, 296, 297,
305, 309, 310, 318, 321, 322, 332, 334,
337, 354, 363, 365, 368, 369, 375, 378,
379, 394, 395, 451
— насыщенный 163, 308
— сухой 335

Парамагнитная система 47, 62, 185

Параметр состояния 6, 119, 121, 123,
217, 244, 305, 398

— внешний 119, 124, 125, 244

— внутренний 119, 124

— интенсивный 119, 120, 121, 221

— макроскопический 46

— термодинамически сопряженный
119

— экстенсивный 119, 327

Первое начало термодинамики 55, 118,
121, 125, 148, 165, 236, 237

Переменная естественная 217, 219,
223, 224, 225, 227, 228, 230, 231,
234, 238, 240, 249, 250, 251, 323

Плавления кривая 309

Плотность вероятности 16, 26, 27, 28,
31, 38, 39, 72, 73, 79, 84, 98, 100

— потока 397, 400, 414, 431, 432

— химическая 327, 434, 443, 444, 452

Плато опыт 302

Поверхностное натяжение 282, 284,
287–299, 301, 380

— сила 282, 283, 284, 292

Поверхностно-активные вещества 298,
381, 300, 301

Поверхность

— раздела фаз 283, 289

— физическая 289

— Ферми 147, 148, 411

Показатель адиабаты 155–157, 192

— политропы 131

Полимерная цепь 36, 37, 67–69, 347,
381, 383

— идеальная 36, 382

— свободно сочлененная 36, 37

Полимеры 299, 300, 381

Поперечное сечение рассеяния 402

Постоянная Лошмидта 88

Постулат (основной) статистической

физики 19

— Планка 161

- Потенциал Гиббса 220, 222, 227, 237, 245, 246, 249, 250, 306, 307, 314–316, 344, 345, 360, 361, 366, 369, 447, 449
- Леннарда-Джонса 252
 - отталкивания 252
 - термодинамический 216, 221–225, 227, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 244, 245, 250, 310, 314, 448
 - химический 110, 111, 119, 221–223, 245, 287, 296, 306, 314, 316, 329, 330, 331, 338–340, 360, 366–369, 371, 372, 374
- Поток термодинамический 397
- Правило рычага
- фаз Гиббса 305
- Принцип
- детального равновесия 86
 - динамического отопления 210, 211
 - Кельвина 160
 - Паули 147
- Процесс
- вязкости 399, 407
 - Гей-Люссака 177, 182, 265, 389, 391
 - диффузии 111, 270, 372, 401, 406, 408, 417, 428
 - изобарический 121, 131, 141, 215, 260, 261, 312
 - изотермический 121, 141, 197, 220, 302
 - изохорический 121, 131, 141, 215, 217
 - изоэнтропический 163, 165, 177
 - необратимый 179
 - нестационарный 425
 - обратимый 120, 177, 179, 235
 - политропический 137
 - равновесный 120, 121, 124, 235, 372
 - самопроизвольный 235, 236, 262, 452
 - стационарный 398, 405, 410
 - теплопроводности 189, 339, 407, 410, 414, 417
 - химический 433, 434
 - циклический 160, 163, 176, 180, 181, 195, 198, 200, 202, 203, 209, 214
- Пузырь 286, 287, 291, 371
- кавитационный 288
- Работа**
- адгезии 299
 - когезии 285, 298, 299
 - полезная (дополнительная) 124, 234–239, 288, 372, 373, 446
 - проталкивания 386, 387
 - расширения 238
 - техническая 387
 - элементарная механическая 123
- Равновесие
- истинное 314
 - ложное 314
 - локальное 118
 - термодинамическое 118
 - фазовое 305, 311
 - химическое 118, 451
- Радиус
- столкновения 253
- Размагничивание адиабатическое 186
- Распределение
- биномиальное 8, 15, 24, 40, 41, 42, 459
 - Больцмана 77, 99, 100, 104, 108, 110, 112, 113, 270, 319, 459
 - Гаусса 41, 50, 66, 93, 185
 - Гаусса (нормальное) 30, 31, 32, 38, 50, 383, 459
 - Гиббса 60, 62, 70–72, 76, 78, 80, 459
 - Максвелла 72, 73, 78–82, 85, 86, 88, 104, 402, 403, 459
 - Максвелла — Больцмана 76, 147
 - Пуассона 30, 31, 33–35, 40, 459
- Раствор
- идеальный
 - газов 360
 - жидкий 282
 - одномолярный 376
 - слабый 367, 373
- Растекание 293, 299
- Реакция
- гомогенная 434
 - тепловой эффект 436, 437, 438, 441, 445, 448
 - химическая 218, 240, 433, 434, 437, 451
 - экзотермическая 218, 278
 - эндотермическая 218
- Самоорганизации процессы 350
- Связь водородная 272
- Сечение рассеяния 402
- Сжижение газов 388
- Сила поверхностного натяжения 282, 283, 284, 292
- Система
- адиабатная 120
 - гетерогенная 120, 347
 - гомогенная 120
 - дисперсная 117, 359
 - закрытая 120
 - изолированная 19, 47, 55, 58, 65, 71, 120, 160, 236, 240

- магнитных моментов *46, 47, 48, 50, 60, 64, 186, 187*
- неизолированная *58, 181*
- открытая *120*
- термодинамическая *44, 118, 121, 179, 397, 456*
- условно изолированная *190*
- Скорость
 - звука *133, 153, 158*
 - наимвероятнейшая *81, 82, 84*
 - среднеквадратичная *79, 82*
 - средняя *81, 87, 115, 403, 405, 423*
- Случайная (-ое) величина
 - дискретная *22, 29, 45*
 - событие *11, 350*
 - макроскопическая *16, 17, 19, 37*
 - статистическое описание *18*
- Смачивание
 - краевой угол *292–294, 297*
 - линия *292*
 - ограниченное *293*
 - периметр *292, 293*
- События
 - независимые *13, 14, 15*
 - несовместимые *13, 14*
- Соотношение
 - Гиббса *165*
- Соппротивление гидравлическое *423*
- Состояние
 - агрегатное *241, 244, 267, 282, 436*
 - биологических систем *187, 190, 351*
 - вещества жидкое *262, 267, 282*
 - квантовое *52, 54, 150*
 - метастабильное *308, 331*
 - стандартное *241*
 - стационарное *120, 189, 190*
 - уравнение *88, 96, 119–121, 123, 128, 131, 133, 137, 148, 171, 172, 227, 229, 232, 240, 246, 248, 249–251, 253, 254, 262, 266, 270, 271, 319, 366, 403, 408, 460*
- Стандартные величины *241*
- Стандарты термодинамики *240*
- Статистическая (-ий)
 - система *15, 26, 39*
 - закон *17, 18*
- Степень
 - вырождения *47, 48, 53, 55, 56, 59, 60, 62, 63, 68, 70, 72–74, 455*
 - сухости *335, 336*
- Стокса формула *93*
- Сублимации кривая *309*

- Температура
 - абсолютная *57, 111, 165, 459*
 - Дебая *151–154, 170*
 - инверсии *389–393, 395*
 - кипения *155, 158, 250, 268, 277, 308, 313, 315, 357, 374–378, 384, 385*
 - обратная *57*
 - плавления *152, 186, 269, 310, 313, 315, 326, 345, 354, 374*
 - Флори (тета) *267*
- Теорема
 - вторая Карно *199, 201*
 - первая Карно *202*
 - Гиббса *182*
- Тепловая проводимость *431*
- Тепловое равновесие *166*
- Тепловой
 - двигатель *196, 198–200, 211, 212*
 - — внешнего сгорания *196*
 - — внутреннего сгорания *196*
 - механизм *198, 208*
 - насос *196, 210, 211, 212*
- Теплоемкость
 - воды аномальная *275*
 - идеального газа *129, 147, 157, 158*
 - конфигурационная *275*
 - реального газа *260*
 - твердых тел *148, 194*
- Теплота
 - изотермического расширения *230*
 - испарения *321, 322, 377*
 - приведенная *182*
 - плавления *213, 325, 349, 354, 355, 377, 385, 414*
 - растворения *366, 369*
 - элементарная *126, 166, 229*
- Теплообмен конвективный *415*
- Теплопроводность
 - нестационарная *429*
- Термодинамика
 - общая *5*
 - стандарты *240*
 - статистическая *6, 44*
 - техническая *195*
 - химическая *6, 433*
- Термодинамическая (-ое, -ий)
 - гибкость *36, 382*
 - потенциал *240*
 - — Гиббса *220, 222*
 - — химический *119, 221–223, 454, 245, 287, 296, 306, 314, 316, 329–331, 338–340, 360, 366–369, 371, 372, 374*
 - равновесие *118*

— система 44, 118, 121, 179, 397, 456
 — — изолированная 19, 55, 58
 Термостат 60, 121, 179, 236, 237, 240, 286, 321
 Трение внутреннее 400
 Третье начало термодинамики 159, 161, 167, 329
 Тройная точка 305, 309
 Трубка тока 421

Уравнение
 — Гиббса — Гельмгольца 227, 228, 374, 449
 — Ван-дер-Ваальса 253, 256, 258, 259, 262, 265, 271, 278, 279, 281, 391, 392, 393, 395
 — вириальное 266
 — идеального газа 15, 16
 — калорическое 171, 227, 229, 246, 248, 256
 — Клапейрона — Клаузиуса 305, 309, 310, 317, 319, 322–325, 334
 — Майера 130, 131, 201, 232
 — материальное 70
 — Ньютона конвективного теплообмена 415
 — процесса 121, 133, 136, 137, 139, 140, 144, 148, 156, 158, 173, 175, 177
 — состояния 40, 87, 88, 96, 119, 120, 128, 131, 133, 137, 148, 171, 172, 227, 229, 232, 240, 246, 248, 251, 253, 254, 256, 262, 266, 270, 271, 279, 280, 281, 319, 366, 403, 460
 — термическое 171, 246, 248, 251, 279, 280, 281
 — термохимическое 438, 439, 441
 — Томсона 296, 297
 — фотонного газа 246, 248, 249
 — Фурье 407, 417
 — химического процесса 434
 — энергетического баланса 89, 90, 125
 — Эрнфеста 334
 — Юнга 293, 299

Условие
 — ламинарности 420, 421
 — нормировки 12, 18, 20, 25, 26, 28, 32, 41, 50, 60, 72, 73, 77, 78, 80, 99, 100, 104, 108, 113, 216
 — равновесия фаз 313, 314
 — термодинамического равновесия 166, 221, 238, 316, 318, 340, 378
 — теплового равновесия 54, 55, 57, 64

Фазы 27, 28, 268, 282, 308, 314, 315, 337–339, 344, 359, 430

Фазовый переход 269, 304, 310, 311, 333, 344
 — I рода 307, 348
 — II рода 332

Ферми
 — импульс 411
 — поверхность 147, 148, 411
 — энергия 147

Фигуративная точка 311

Флотация 297

Флуктуация 41, 43, 75

Формула
 — Гиббса 380
 — Клаузиуса 430
 — Ньютона 419
 — Планка 249
 — Пуазейля 423
 — Сезерленда 402, 431
 — Стирлинга 48
 — Стокса 93, 424

Фонон 150

Фотонный газ 246, 249

Функция
 — плотности вероятности 25, 26, 27, 28, 31–33, 38, 39, 68, 73, 84, 95, 117
 — состояния 122, 159

Характеристики процессов 401, 402

Химическая реакция
 — гомогенная 434
 — тепловой эффект 436–438, 441, 445, 448

Холодильная машина 202

Цикл
 — Дизеля 204, 213
 — Карно 197, 199, 204
 — Отто 204
 — Стирлинга 208

Частота
 — столкновений 403, 404
 — ударов о площадь 96

Частотная вероятность 11, 12, 20

Число
 — доступных состояний 11, 12, 19, 24, 42, 48, 53, 56, 58, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 68
 — перестановок 8, 9, 10
 — размещений 8, 9
 — сочетаний 8, 9, 21
 — степеней свободы 128, 137, 158, 406, 410

- Электрон-вольт 111
- Электроны
- валентные 146
 - фермиевские 147, 411
- Эмболия 291
- Энергетический уровень 52, 455
- Энергия
- адгезии 299
 - активации 111, 270, 408
 - внутренняя 6, 121–123, 125, 126, 128, 129, 141, 145, 155, 162, 166, 178, 182, 184, 195, 216, 217, 219, 221, 222, 236, 237, 240, 244, 246, 249, 251, 255, 260, 265, 286, 290, 320, 323, 352, 353, 360, 389
 - идеального газа 266
 - когезии 285, 299
 - поверхностная 284, 285, 286, 339
 - свободная Гельмгольца 219, 220
 - связанная 220
 - Ферми 147
 - химическая 122
- Энтальпия 126, 214, 217, 219, 221, 222, 238, 243, 244, 246, 250, 306, 310, 316, 317, 327, 329, 330, 331, 347, 352, 361, 364, 365, 374, 385, 386, 390, 391, 437, 442, 447, 449
- идеального газа 219, 244
 - образования 241, 442, 444
 - реакции 445
 - растворения 442
 - сгорания 444, 445
 - химической реакции 437
- Энтропия 5, 6, 44, 119, 159–161, 163, 165, 167, 169, 172, 175–179, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 203, 216, 221, 228, 235, 236, 238, 239, 240, 241, 244, 246, 249, 290, 306, 312, 314, 316, 317, 321, 323, 327, 331, 332, 335, 336, 340, 344, 347, 350–353, 360–362, 383, 413, 443, 444, 448, 455
- биологических систем 187
 - идеального газа 171, 192, 460
 - открытых систем 180
 - парамагнитной системы 185, 186
 - смешения 182
- Эффект
- Джоуля — Томсона 386, 391–393
 - дифференциал 389, 392
 - интеграл 393
- Явления капиллярные 282, 292**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5	
<i>Глава 1. Элементы комбинаторики. Вероятность.</i>		
Биномиальное распределение	8	
1.1. Элементы комбинаторики	8	
1.2. Случайная величина. Вероятность	11	
1.3. Вероятность сложных событий	13	
1.4. Статистическая система. Микро- и макросостояния. Биномиальное распределение	15	
1.5. Наиболее вероятное и среднее значения. Дисперсия случайной величины, подчиняющейся биномиальному закону	21	
1.6. Непрерывная случайная величина. Функция плотности вероятности	25	
1.7. Предельные формы биномиального распределения. Распределения Пуассона и Гаусса	30	
Задачи для самостоятельного решения	42	
<i>Глава 2. Статистическое описание термодинамических систем.</i>		
Равновесное состояние. Температура	44	
2.1. О термодинамическом статистическом законе	44	
2.2. Описание изолированной системы дискретных случайных величин	45	
2.3. Микросостояния изолированной системы молекул идеального газа	51	
2.4. Неизолированные системы. Условие теплового равновесия. Температура	54	
2.5. Вероятность микросостояния термодинамической системы. Распределение Гиббса	60	
2.6. Вероятность макросостояния термодинамической системы	62	
<i>Приложение 2.1. Примеры применения распределения Гиббса</i>	62	
Задачи для самостоятельного решения	71	
<i>Глава 3. Распределение Максвелла</i>		72
3.1. Идеальный газ в термостате. Распределение молекул идеального газа по кинетической энергии поступательного движения	72	
3.2. Флуктуации	75	
3.3. Распределение молекул идеального газа по скоростям	78	
3.4. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов. Уравнение состояния идеального газа	87	
3.5. Броуновское движение	90	
Задачи для самостоятельного решения	94	

Глава 4. Распределение Больцмана	99
Задачи для самостоятельного решения	116
Глава 5. Первое начало термодинамики. Теплоемкость	118
5.1. Термодинамическая система. Равновесные процессы	118
5.2. Первое начало термодинамики. Составляющие энергетического баланса: внутренняя энергия, работа и теплота	121
5.3. Калорические и термические коэффициенты	126
5.4. Теплоемкость и составляющие энергетического баланса в процессах с идеальным газом	128
<i>Приложение 5.1. Теплоемкость твердых тел</i>	148
Задачи для самостоятельного решения	154
Глава 6. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики	159
6.1. Статистическое определение энтропии. Второе и третье начала термодинамики	159
6.2. Термодинамическое определение энтропии	163
6.3. Энтропия и теплоемкость	167
6.4. Энтропия идеального газа	171
6.5. Энтропия смешения	182
6.6. Энтропия парамагнитной системы	185
<i>Приложение 6.1. Об энтропии и стационарных состояниях биологических систем</i>	187
Задачи для самостоятельного решения	191
Глава 7. Элементы технической термодинамики. Циклические процессы	195
7.1. Типы тепловых механизмов и их эффективность	195
7.2. Двигатели внутреннего сгорания	204
7.3. Принцип динамического отопления	210
Задачи для самостоятельного решения	212
Глава 8. Термодинамические потенциалы	216
8.1. Введение	216
8.2. Термодинамические потенциалы для систем с постоянным числом частиц	217
8.3. Свободная энергия Гельмгольца	219
8.4. Потенциал Гиббса	220
8.5. Открытые системы. Химический потенциал	221
8.6. Термодинамические потенциалы и параметры равновесного состояния. Соотношения Максвелла	223
8.7. Дифференциалы термодинамических функций в p -, V -, T -переменных	228
8.8. Закрытые системы, обменивающиеся энергией с окружающей средой	234
8.9. Самопроизвольные процессы	235
8.10. Стандарты термодинамики	240
8.11. Энтальпия образования химического соединения из простых веществ	241
8.12. Термодинамические потенциалы простейших систем	244
Задачи для самостоятельного решения	250
Глава 9. Реальные газы. Жидкости	252
9.1. Введение	252
9.2. Газ Ван-дер-Ваальса. Состояние равновесия. Процессы	254
9.3. Калорические и термические коэффициенты газа Ван-дер-Ваальса	259
9.4. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критическая точка	261
<i>Приложение 9.1. Вириальное уравнение состояния</i>	266
<i>Приложение 9.2. Жидкости</i>	267
<i>Приложение 9.3. О воде и ее свойствах</i>	271
Задачи для самостоятельного решения	278

Глава 10. Поверхностное натяжение.

Капиллярные явления	282
10.1. Фаза	282
10.2. Поверхностное натяжение	282
10.3. Давление Лапласа. Пузыри и капли	286
10.4. Физическая поверхность раздела фаз	289
10.5. Смачивание и несмачивание. Капиллярные явления	292
<i>Приложение 10.1. Поверхностно-активные вещества</i>	298
Задачи для самостоятельного решения	302

Глава 11. Фазовые переходы 304

11.1. Введение	304
11.2. Классификация фазовых переходов по П. Эренфесту	306
11.3. Основные особенности фазовых переходов I рода	307
11.4. Условия равновесия фаз	313
11.5. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса	317
11.6. Термодинамические характеристики вдоль кривых фазового равновесия	321
11.7. Изменение энтропии и молярного объема при фазовых переходах I рода	326
11.8. Фазовые переходы II рода	332
<i>Приложение 11.1. Процесс образования водяных паров на T-S- и H-S-диаграммах</i>	334
<i>Приложение 11.2. О пленочном режиме кипения воды</i>	337
<i>Приложение 11.3. Термодинамика образования зародышей новой фазы</i>	337
<i>Приложение 11.4. Конформационные фазовые переходы I рода в биологических структурах</i>	340
<i>Приложение 11.5. О самопроизвольных процессах самоорганизации в живых организмах</i>	350
Задачи для самостоятельного решения	354

Глава 12. Элементы иерархической термодинамики.

Растворы. Осмос	358
12.1. Введение	358
12.2. Идеальный раствор газов	360
12.3. Влажность	363
12.4. Жидкие растворы	366
12.5. Идеальные растворы. Закон Рауля	367
12.6. Осмос. Водные растворы	371
12.7. Коллигативные свойства растворов	374
12.8. Вода — универсальный растворитель	376
<i>Приложение 12.1. Термодинамический вывод закона Рауля</i>	378
<i>Приложение 12.2. Адсорбция в поверхностном слое раствора</i>	379
<i>Приложение 12.3. Полимеры</i>	381
Задачи для самостоятельного решения	383

Глава 13. Энтальпия и эффект Джоуля — Томсона 386

13.1. Термодинамика ламинарного течения газа по трубе	386
13.2. Детандирование и дросселирование	388
13.3. Дифференциальный эффект Джоуля — Томсона. Температура инверсии	389
13.4. Интегральный эффект Джоуля — Томсона	393
Задачи для самостоятельного решения	395

Глава 14. Явления переноса 397

14.1. Стационарные процессы переноса	398
14.2. Кинетические характеристики процессов переноса в газах	402
14.3. Одномерные стационарные процессы переноса в газах	405
14.4. Коэффициент вязкости в жидкостях	408

14.5. Вакуум	409
14.6. Задачи на стационарные процессы переноса	410
14.7. Одномерные нестационарные процессы	425
Задачи для самостоятельного решения	430
Глава 15. Элементы химической термодинамики.	
Химические реакции	433
15.1. Введение	433
15.2. Уравнение химического процесса	434
15.3. Тепловой эффект реакции	436
15.4. Энтальпия химической реакции	437
15.5. Стандартное изменение энергии Гиббса ΔG°	438
15.6. Энтальпия растворения	442
15.7. Калориметрические измерения энтальпии. Энтальпия сгорания	444
15.8. Энтальпия и потенциал Гиббса как функции температуры и давления ...	447
15.9. Химическое равновесие	451
Задачи для самостоятельного решения	457
Справочные материалы	459
Литература	462
Алфавитный указатель	464

*Галина Александровна МИРОНОВА,
Николай Николаевич БРАНДТ,
Александр Михайлович САЛЕЦКИЙ*

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА в вопросах и задачах

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Зав. редакцией физико-математической литературы *О. А. Митрофанова*
Ответственный редактор *О. А. Шаповалова*
Художественный редактор *С. Ю. Малахов*
Редактор *Т. В. Ананченко*
Технический редактор *Е. С. Жукович*
Корректоры *В. В. Вересиянова, Т. А. Брылева*
Верстка *М. И. Хетерели*
Выпускающие *И. Е. Вильман, О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 29.03.12.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 39,00. Тираж 1000 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных материалов в ОАО «Дом печати — ВЯТКА»
610033, г. Киров, ул. Московская, 122