

## §1.1. Общие понятия и определения химической термодинамики.

Основные понятия и терминология приводятся в соответствии со «Сборником рекомендуемых терминов»: Вып. 85. Термодинамика. М.: Наука, 1973, Вып. 103. Термодинамика. М.: Наука, 1984.

**Термодинамическая система** – совокупность тел, могущих энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом. Таким образом, окружающий мир термодинамика делит на две части: систему—любой материальный объект, выделенный для исследования, и окружающую среду. Система отделена от окружающей среды *граничной (контрольной)* поверхностью, реально существующей или воображаемой. Термодинамическая система всегда является *макроскопической* и находится в состоянии *термодинамического равновесия* (в системе не только все параметры постоянны во времени, но и нет стационарных потоков вследствие действия каких-нибудь внешних источников).

По способу взаимодействия системы с окружающей средой (иначе, по пропускной способности граничной поверхности) или другими системами различают:

- а) *изолированные системы*, которые не обмениваются энергией и веществом;
- б) *закрытые системы*, которые не обмениваются веществом, но обмениваются энергией;
- в) *открытые системы*, в которых имеет место обмен веществом и энергией.

С целью указания способа обмена энергией и веществом применяют понятия *теплого (термического), механического и диффузионного контактов*: открытая система имеет диффузионные контакты с внешней средой, для изолированной системы любые с ней контакты невозможны.

Влияние свойств внешней среды на свойства системы зависят от перечисленных свойств граничной поверхности. *Внешняя среда выполняет при этом роль источника или поглотителя энергии и вещества, обладающего неограниченной емкостью.*

Термодинамические системы могут быть гомогенными, гетерогенными, изотермическими, изобарическими, адиабатическими и т.д., т.е. находиться в различных состояниях.

**Термодинамические параметры** – *физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы* (температура, объем, плотность, давление, масса, намагниченность, электрическая поляризация, теплоемкость при постоянном объеме и другие), т.е. *любые признаки, имеющие количественную меру и относящиеся к системе в целом или к ее макроскопическим частям (кроме характеристик потоков энергии и массы, в размерность которых входит время)*. Свойства, заимствованные термодинамикой у физики, химии, техники приобретают в ней иное содержание, так как рассматриваются в зависимости от типичной термодинамической характеристики – температуры. Благодаря температуре различные свойства оказываются связанными между собой.

Величины, количественно выражающие термодинамические свойства (параметры), называют также *термодинамическими переменными*. Поскольку все они взаимосвязаны, их разделяют на *независимые переменные* и *функции*. Такое деление эквивалентно делению математических величин на аргументы и функции. Параметры, поддающиеся прямому измерению, считаются *основными* (температура, давление, плотность, объем, концен-

трация). Внутренняя энергия, энтропия, энтальпия и другие аналогичные параметры считаются *функциями основных параметров*.

Так как параметры взаимосвязаны, то для характеристики состояния системы достаточно задать только определенное число переменных. Эти переменные называют *независимыми*, остальные рассматриваются как функции независимых переменных. Таким образом, *одна и та же характеристика может называться термодинамической величиной, переменной, параметром, функцией или просто свойством* в зависимости от контекста и конкретной роли, которую она выполняет в том или ином выводе или термодинамическом соотношении.

Параметры разделяют на *внешние* и *внутренние*. *Внешние параметры – это величины, определяемые положением не входящих в систему тел* (объем, магнитная индукция, напряженность электрического поля, если система находится в соответствующих полях). Они являются функциями координат внешних тел. *Внутренние параметры – это величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц* (температура, давление, внутренняя энергия, плотность, поляризованность, намагниченность). Поскольку само пространственное расположение входящих в систему частиц – атомов и молекул—зависит от расположения внешних тел, то *внутренние параметры определяются положением и движением частиц системы и значением внешних параметров*.

Все термодинамические параметры системы разделяют на *экстенсивные* и *интенсивные*. *Параметры, пропорциональные массе данной системы, значение которых равно сумме значений таких же параметров отдельных частей системы, называются экстенсивными параметрами* (объем, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, энергии Гиббса и Гельмгольца). *Термодинамические параметры, не зависящие от массы термодинамической системы, называются интенсивными параметрами* (давление, температура, концентрация, химический потенциал и др.).

Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, в то время как интенсивные параметры могут принимать определенные значения в каждой точке системы. Экстенсивные величины, деленные на объем системы, называют *плотностями*, деленные на количество вещества – *мольными свойствами или величинами*, а на массу – *удельными свойствами*. Очевидно, что плотности, мольные и удельные свойства, также как и частные от деления друг на друга экстенсивных величин, являются интенсивными величинами.

Интенсивные параметры отражают физико-химическую индивидуальность вещества, а экстенсивные—конкретный, представленный образец вещества. Как следует из определения экстенсивных параметров, они обладают свойством *аддитивности*. Для гомогенных систем эти понятия эквивалентны. Однако аддитивность энергии в некоторых системах может не соблюдаться (например, в дисперсных системах или при магнитных, электростатических взаимодействиях частей системы). Свойства таких объектов должны зависеть от размеров и формы частей, и их термодинамический анализ требует особого подхода. Другой причиной неаддитивности экстенсивных свойств может быть не учитываемая в термодинамике взаимная гравитационная энергия масс.

Благодаря существованию экстенсивных (аддитивных) величин в термодинамике возможны расчеты свойств сложных систем по свойствам их частей или составляющих

веществ. Имея данные об интенсивных (удельных или мольных) свойствах ряда веществ, можно по определенным правилам конструировать из них разнообразные сложные системы и теоретически предсказывать их равновесные свойства.

**Равновесное состояние.** Совокупность независимых термодинамических параметров определяет состояние системы. Состояние, в которое приходит система при постоянных внешних условиях, характеризующееся неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты, называется равновесным термодинамическим состоянием. При термодинамическом равновесии выполняются условия механического, термического и химического равновесия (постоянство во всем объеме системы давления, температуры, химического потенциала).

Термодинамические параметры характеризуют данное состояние системы, т.е. состояние системы в данный момент и не дают сведений о предыстории системы. Следовательно, при переходе системы из одного состояния в другое изменение ее свойств не зависит от пути перехода, а определяется лишь конечным и начальным ее состояниями, т.е. значениями термодинамических параметров в этих равновесных состояниях.

**Термодинамический процесс.** Изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров, называется термодинамическим процессом. Изменение состояния системы может происходить при различных условиях. Поэтому различают в первую очередь **равновесные (квазистатические)** и **неравновесные** процессы. Процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы, называется **равновесным процессом**. При равновесном процессе все параметры системы меняются бесконечно медленно, так что система все время находится в состоянии равновесия.

Чтобы термодинамический процесс осуществлялся квазистатически (равновесно), необходимо выполнение следующих условий:

1. Бесконечно малая разность действующих и противодействующих сил (например, давление в системе на бесконечно малую величину отличается от внешнего давления).
2. Бесконечно медленное течение процесса.
3. Совершение максимальной работы (при неравновесном процессе работа всегда меньше, чем при равновесном и может быть равной нулю – например, расширение идеального газа в вакуум).
4. Изменение внешней силы на бесконечно малую величину меняет направление процесса на обратный.
5. Абсолютные значения работ прямого и обратного процессов одинаковы, а их пути совпадают.

Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется **релаксацией**, а продолжительность этого процесса – **временем релаксации**. У различных процессов время релаксации неодинаково: от  $10^{-7}$  секунды для установления равновесного давления в газе до нескольких лет при выравнивании концентраций в твердых сплавах.

В термодинамике предполагается наибольшее время релаксации, в течение которого устанавливается равновесие по всем параметрам системы. Реальные процессы протекают при нарушении равновесия между системой и окружающей средой. При этом возникают потоки энергии и или вещества внутри системы, нарушая в ней равновесие. Поэтому реальные процессы, протекающие с нарушением равновесного состояния системы,

являются **неравновесными**. В классической (феноменологической) термодинамике изучаются только равновесные процессы. Выводы, полученные термодинамикой для равновесных процессов, играют в ней роль своего рода предельных теорем.

Физически бесконечно медленным или квазистатическим (равновесным) изменением какого-либо параметра « $a$ » называют такое его изменение со временем, когда скорость изменения  $da/dt$  значительно меньше средней скорости изменения этого параметра при релаксации (здесь  $t$  – время). Если при релаксации параметр « $a$ » изменился на  $\Delta a$ , а время релаксации  $\tau$ , то при равновесных процессах

$$\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau}$$

Если изменение какого-либо параметра « $a$ » происходит за время  $t$ , меньшее или равное времени релаксации  $\tau$ , так что

$$\frac{da}{dt} > \frac{\Delta a}{\tau}$$

то такой процесс является неравновесным или нестатическим.

Кроме понятий равновесных (квазистатических) и неравновесных процессов в термодинамике все процессы делят на **обратимые** и **необратимые**. *Обратимый термодинамический процесс – процесс перехода термодинамической системы из одного состояния в другое, который может протекать как в прямом, так и в обратном направлении через те же промежуточные состояния без каких бы то ни было изменений в окружающей среде.* Если же процесс перехода системы из одного состояния в другое нельзя осуществить в прямом и обратном направлениях без изменения в окружающей среде, то его называют **необратимым** процессом. *Очевидно, что всякий квазистатический (равновесный) процесс является обратимым.*

*Примеры необратимых процессов:*

1. *Процесс теплопередачи при конечной разности температур необратим.* Обратимый процесс (как равновесный) начинается с состояния равновесия. Наличие разности температур указывает на неравновесность (нестатичность) процесса.
2. *Расширение газа в вакуум необратимо*, поскольку при таком расширении не совершается работа, а сжать газ так, чтобы не совершить работы, невозможно.
3. *Процесс диффузии необратим.* Если в сосуде с двумя различными газами, разделенными перегородкой, убрать перегородку, то каждый газ будет диффундировать в другой. Для разделения газов каждый из них нужно сжимать. Чтобы они не нагревались, необходимо отнять у них теплоту и превратить в работу, что невозможно без изменения в окружающей среде (второй закон термодинамики).

**Функции состояния** – функции независимых параметров, определяющих равновесное состояние термодинамической системы, т.е. это величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент. Изменение термодинамических функций состояния в процессе перехода от начального состояния (1) до конечного состояния (2) не зависит от пути (характера процесса), а определяется только разностью значений данной функции в конечном и начальном состоянии.

Другими словами, если  $y$  – функция состояния, то

$$\int_{(1-2)} dy = \int_1^2 dy = y_2 - y_1$$

Функциями состояния являются внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и др. *Поскольку изменение функции состояния не зависит от пути перехода, то бесконечно малое изменение функции состояния является полным дифференциалом.*

Полный дифференциал функции нескольких переменных  $Z = Z(x_1, x_2, \dots, x_k)$  равен

$$dZ = \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq x_i} dx_i \quad (1.1)$$

Термодинамические функции чаще рассматриваются как функции двух переменных  $Z = Z(x, y)$  и их дифференциал записывается в форме

$$dZ = Mdx + Ndy \quad (1.2)$$

При рассмотрении соотношений вида (1.2) самым важным будет *установить, является ли полным дифференциал функции  $Z$ .*

Если  $dZ$  – полный дифференциал, то величина изменения функции  $Z$  при переходе из состояния (1) в состояние (2) равно разности значений функции  $Z$  в этих состояниях:

$$\int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1.$$

Если  $dZ$  не является полным дифференциалом, то величина изменения функции  $Z$  при переходе из состояния (1) в состояние (2) будет различной в зависимости от того, по какому пути осуществляется переход. *Функции, величина изменения которых зависит от пути процесса, называются функциями процесса (теплота, работа).*

Далее, если  $dZ = Mdx + Ndy$  является полным дифференциалом, то

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

Тогда в соответствии с теоремой Бернулли-Эйлера для функции  $Z = Z(x, y)$  значение ее второй производной не зависит от порядка дифференцирования

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x}. \quad (1.3)$$

Следовательно,

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad (1.4)$$

Таким образом, если для дифференциального соотношения типа (1.2) выполняется соотношение (1.4), то дифференциал  $dZ$  является полным дифференциалом, а функция  $Z$  является функцией состояния.

Если же условие (1.4) не выполняется, то в уравнении (1.2)  $dZ$  не является полным дифференциалом, а функция  $Z$  будет функцией процесса. Следует иметь в виду, что для дифференциала функции процесса  $dZ$  можно найти такую функцию  $\lambda(x, y)$ , умножением на

которую дифференциал функции процесса  $dZ$  превращается в полный дифференциал функции состояния  $R(x,y)$ :

$$dZ \cdot \lambda(x,y) = R(x,y).$$

Такую функцию  $\lambda(x,y)$  называют *интегрирующим множителем*. (Например, величина  $1/T$  является интегрирующим множителем для  $dQ$ , где  $Q$  – теплота (функция процесса), а  $dS = dQ/T$  – полный дифференциал функции состояния энтропии).

**Уравнения состояния.** Параметры, совокупностью которых определяется состояние системы, связаны друг с другом. При изменении одного из них изменяется по крайней мере хотя бы еще один. *Эта взаимосвязь параметров находит выражение в функциональной зависимости термодинамических параметров.*

*Уравнение, связывающее термодинамические параметры системы в равновесном состоянии (например, для однородного тела – давление, объем, температура) называется уравнением состояния. Общее число уравнений состояния системы равно числу ее степеней свободы (вариантности равновесной системы), т.е. числу независимых параметров, характеризующих состояние системы.*

При изучении свойств равновесных систем термодинамика прежде всего рассматривает свойства простых систем. *Простой называют систему с постоянным числом частиц, состояние которой определяется только одним внешним параметром «а» и температурой, т. е. простая система—это однофазная система, определяемая двумя параметрами.*

Так, уравнение

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

является *уравнением состояния чистого вещества* при отсутствии внешних электрических, магнитных, гравитационных полей. Графически уравнение состояния выразится поверхностью в координатах  $P$ - $V$ - $T$ , которую называют *термодинамической поверхностью*. Каждое состояние системы на такой поверхности изобразится точкой, которую называют **фигуративной точкой**. *При изменении состояния системы фигуративная точка перемещается по термодинамической поверхности, описывая некоторую кривую.* Термодинамическая поверхность представляет геометрическое место точек, изображающих равновесное состояние системы в функциях от термодинамических параметров.

**Вывести уравнение состояния на основе законов термодинамики нельзя; они или устанавливаются из опыта, или находятся методами статистической физики.**

Уравнения состояния связывают температуру  $T$ , внешний параметр  $a_i$  (например, объем) и какой-либо равновесный внутренний параметр  $b_k$  (например, давление).

Если внутренним параметром  $b_k$  является внутренняя энергия  $U$ , то уравнение

$$U = U(a_1, \dots, a_i, T)$$

называется *уравнением энергии или калорическим уравнением состояния*. (С его помощью можно находить теплоемкости и другие величины, которые раньше измерялись в калориях).

Если внутренним параметром  $b_k$  является сопряженная внешнему параметру  $a_i$  сила  $A_i$  (например, давление  $P$  является силой объема  $V$ ), то уравнение

$$A_i = A_i(a_1, \dots, a_i, T)$$

называется *термическим уравнением состояния*.

Термические и калорические уравнения состояния простой системы имеют вид:

$$A = A(a, T) \text{ и } U = U(a, T).$$

Если  $A = P$  (давление) и, следовательно,  $a = V$  (объем системы), то уравнения состояния системы запишутся соответственно

$$P = P(V, T) \text{ и } U = U(V, T).$$

Для такой простой системы, как идеальный газ, *термическим* уравнением состояния является уравнение **Клапейрона-Менделеева**

$$pV = nRT. \quad (1.5)$$

а *калорическим* (закон Джоуля о независимости внутренней энергии идеального газа от объема при постоянной температуре)

$$\Delta U = \int_1^2 C_V dT$$

где  $C_V$  – теплоемкость при постоянном объеме. Для одноатомного идеального газа  $C_V$  не зависит от температуры, поэтому

$$U - U_0 = C_V T.$$

Для реальных газов эмпирически установлено более 150 термических уравнений состояния. Наиболее простым из них и качественно правильно передающим поведение реальных газов даже при переходе их в жидкость является *уравнение Ван-дер-Ваальса*:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (1.6)$$

или для  $n$  молей газа:

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT.$$

Это уравнение отличается от уравнения Клапейрона-Менделеева двумя поправками: на собственный объем молекул  $b$  и на внутреннее давление  $a/V^2$ , определяемое взаимным притяжением молекул газа ( $a$  и  $b$  – константы, не зависящие от  $T$  и  $P$ , но разные для различных газов; в газах с бóльшим  $a$  при постоянных  $T$  и  $V$  давление меньше, а с бóльшим  $b$  – больше).

Более точными термическими уравнениями состояния являются: *первое и второе уравнения Дитеричи*:

$$P \cdot e^{a/VRT} (V - b) = RT \text{ и } \left( P + \frac{a}{V^{5/3}} \right) (V - b) = RT; \quad (1.7)$$

*уравнение Бертло*:

$$\left( P + \frac{a}{V^2 T} \right) (V - b) = RT; \quad (1.8)$$

*уравнение Редлиха-Квонга*:

$$\left( P + \frac{a}{T^{0.5} V (V + b)} \right) (V - b) = RT; \quad (1.9)$$

уравнение Битти-Бриджмана:

$$PV^2 = RT \left[ V + B_0 \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left[ 1 - \frac{C}{VT^3} \right] - A_0 \left( 1 - \frac{a}{V} \right); \quad (1.10)$$

Последнее уравнение содержит пять индивидуальных констант, тогда как уравнения (1.6) – (1.9) содержат только две индивидуальные константы, поэтому их называют *двухпараметрическими*. Постоянные  $a$  и  $b$  для данного вещества не зависят от температуры и давления только в небольшом интервале этих параметров. При этом уравнения Бертло, Дитеричи и особенно Редлиха-Квонга имеют более широкую область применимости, чем уравнение Ван-дер-Ваальса.

Точное описание поведения реального газа можно получить с помощью уравнения, предложенного в 1901 году Каммерлинг-Оннесом и Кизомом и получившего название *уравнения состояния с вириальными коэффициентами* или *вириального уравнения состояния*:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots + \frac{B_8(T)}{V^7}, \quad (1.11)$$

которое записывается как *разложение фактора сжимаемости  $PV/RT$  по степеням обратного объема*.

Коэффициенты  $B_2(T)$ ,  $B_3(T)$  и т.д. *зависят только от температуры*, называются вторым, третьим и т.д. вириальным коэффициентом и *описывают отклонения свойств реального газа от идеального при заданной температуре*. Вириальные коэффициенты  $B_i(T)$  вычисляются из опытных данных о зависимости  $PV$  для этой температуры.

С другой стороны, статистическая термодинамика дает теоретические выражения для вириальных коэффициентов, позволяющие рассчитывать их, исходя из потенциала межмолекулярного взаимодействия. Второй вириальный коэффициент  $B_2(T)$  обусловлен наличием в газе групп из двух близко расположенных и, следовательно, взаимодействующих молекул; третий вириальный коэффициент обусловлен группами, в которых три молекулы взаимодействуют друг с другом и т.д. Область применимости вириального разложения определяется *сходимостью ряда*. Показано, что *в критической точке и для жидкостей вириальное разложение расходится*. Наиболее полезным вириальное уравнение оказывается при рассмотрении свойств газов малой и умеренной плотности, когда  $1/V$  является малым параметром и члены разложения быстро убывают.

*Двухпараметрические уравнения типа Ван-дер-Ваальса описывают и газообразную и жидкую фазы, и отражают фазовый переход жидкость-пар, а также наличие критической точки этого перехода*, хотя точных количественных результатов для широкой области газообразного и жидкого состояний с помощью этих уравнений при постоянных параметрах  $a$  и  $b$  получить не удастся.

Уравнения (1.7) – (1.10) – третьего порядка относительно объема; при заданных давлении ( $P$ ) и температуре ( $T$ ) они имеют три корня. В зависимости от значений  $P, T$  либо все три корня (докритическая область), либо один (выше критической температуры) из них вещественны и положительны, т.е. имеют физический смысл.

Общий вид зависимости  $P$ – $V$  при постоянной температуре показан на рис. 1.1.



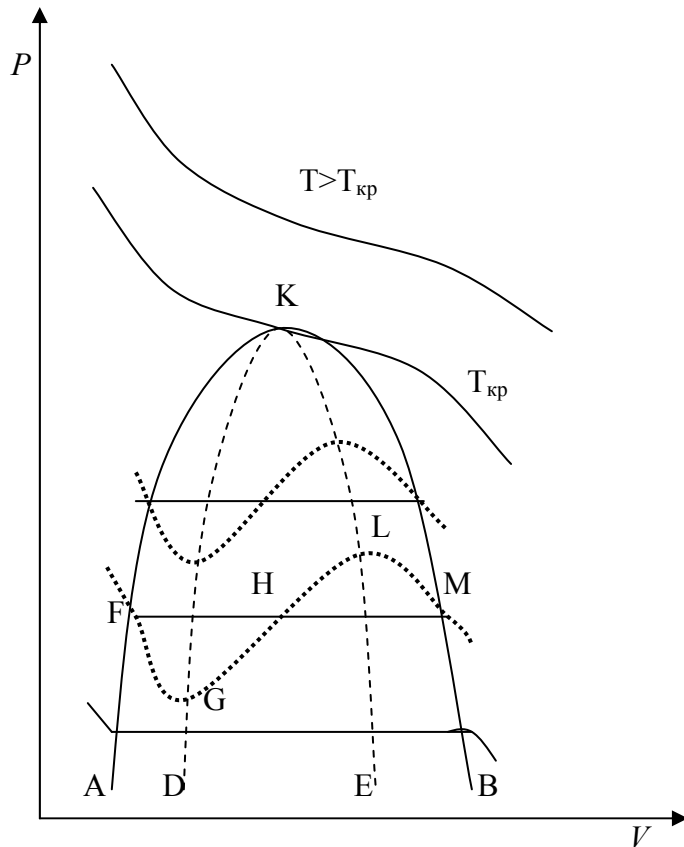


Рис. 1.1. Изотермы  $P$ - $V$  вблизи критической точки равновесия жидкость-пар. Кривая  $DGKLE$  – спинополь, кривая  $AFKMB$  – бинополь.

При  $T < T_{кр}$  на изотермах обнаруживаются участки с положительным значением производной  $(\partial P/\partial V)_T$ , отвечающие *лабильным (неустойчивым) состояниям*. В области *лабильных состояний* (на рис. 1.1 эта область ограничена кривой  $DGKLE$ , называемой **спинополью**) система *неустойчива* относительно даже очень малых, флуктуационных изменений состояния; она не может существовать как однородная и распадается на две фазы – жидкую и газообразную. Давление для обеих находящихся в равновесии фаз одинаково и фигуративные точки фаз лежат на одной горизонтали.

Участки  $FG$  и  $LM$  на изотерме — область метастабильных состояний ( $FG$  – перегретая жидкость,  $LM$  – переохлажденный пар). Метастабильное состояние может быть реализовано, оно устойчиво относительно очень малых флуктуаций.

Однако более устойчиво при заданных  $T$  и общем объеме  $V$  состояние гетерогенной системы, изображаемое точками на прямой  $FHM$ . Участок изотермы левее точки  $F$  – область стабильных состояний жидкости, участок правее точки  $M$  – область стабильных состояний пара. Кривая  $AFKMB$  – *граница между стабильными и метастабильными состояниями* – называется **бинополью**. На этой кривой лежат точки сосуществующих фаз. Прямые, соединяющие точки сосуществующих фаз, называют **нодами (коннодами)**.

В **критической точке**  $K$  жидкая и газообразная фазы становятся тождественными, плотности их совпадают; при  $T > T_{кр}$  система газообразна при любых давлениях. В критической точке  $K$  сливаются спинополь  $DGKLE$  и бинополь  $AFKMB$ , т.е. границы между ла-

бильными и метастабильными состояниями и между метастабильными и стабильными состояниями. Так как критическая точка принадлежит спинодали, то в ней

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$$

касательная к изотерме в точке К горизонтальна. Одновременно в этой точке обращается в ноль и вторая производная, поскольку горизонтальный участок FM, соответствующий равновесию жидкость-пар, вырождается в точку перегиба.

Таким образом, в критической точке

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V}\right)_T = 0, \quad (1.12)$$

Следовательно, для критической точки можно составить и решить совместно три уравнения:

$$f(P, V, T) = 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\text{кр.}} = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V}\right)_{\text{кр.}} = 0, \quad (1.13)$$

Если уравнение состояния содержит только три параметра –  $a, b, R$ , то (1.13) – система из трех уравнений с тремя неизвестными  $a, b, R$ . Сами уравнения состояния

$$f(P, V, T, a, b, R) = 0$$

могут быть различными, но пока число индивидуальных постоянных равно трем, система уравнений (1.13) имеет единственное решение, позволяющее выразить  $a, b, R$  через определяемые на опыте критические параметры  $P_{\text{кр.}}, V_{\text{кр.}}, T_{\text{кр.}}$ . В свою очередь, это дает возможность представить уравнение состояния в виде

$$f(P, V, T, P_{\text{кр.}}, V_{\text{кр.}}, T_{\text{кр.}}) = 0. \quad (1.14)$$

Вводя следующие безразмерные величины:

$$T_r = \frac{T}{T_{\text{кр.}}}, \quad P_r = \frac{P}{P_{\text{кр.}}}, \quad V_r = \frac{V}{V_{\text{кр.}}}$$

которые называют **приведенными температурой, давлением и объемом**, уравнение (1.14) можно привести к виду единого для всех газов уравнения, не содержащих каких-либо индивидуальных постоянных

$$F(P_r, V_r, T_r) = 0. \quad (1.15)$$

Получим уравнение вида (1.15) для газа Ван-дер Ваальса:

$$P_{\text{кр.}} = \frac{RT_{\text{кр.}}}{V_{\text{кр.}} - b} - \frac{a}{V_{\text{кр.}}^2},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_{\text{кр.}}} = -\frac{RT_{\text{кр.}}}{(V_{\text{кр.}} - b)^2} + \frac{2a}{V_{\text{кр.}}^3} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_{\text{кр.}}} = \frac{2RT_{\text{кр.}}}{(V_{\text{кр.}} - b)^3} - \frac{6a}{V_{\text{кр.}}^4} = 0.$$

Решение этой системы дает

$$a = 3P_{\text{кр.}}V_{\text{кр.}}^2, \quad b = \frac{1}{3}V_{\text{кр.}}, \quad R = \frac{8}{3} \frac{P_{\text{кр.}}V_{\text{кр.}}}{T_{\text{кр.}}}, \quad \frac{P_{\text{кр.}}V_{\text{кр.}}}{RT_{\text{кр.}}} = 0,375. \quad (1.16)$$

Замена переменных  $T, P, V$  на приведенные с учетом соотношений (1.16) дает следующую форму уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r. \quad (1.17)$$

Преобразования:

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) &= RT, \\ \left(P + \frac{3P_{кр}V_{кр}^2}{V^2}\right)\left(V - \frac{V_{кр}}{3}\right) &= \frac{8}{3} \frac{P_{кр}V_{кр}}{T_{кр}} T, \\ \frac{3}{P_{кр}V_{кр}} \left(P + \frac{3P_{кр}V_{кр}^2}{V^2}\right)\left(V - \frac{V_{кр}}{3}\right) &= 8T_r, \\ \left(\frac{1}{P_{кр}}P + \frac{1}{P_{кр}} \frac{3P_{кр}V_{кр}^2}{V^2}\right)\left(\frac{3}{V_{кр}}V - \frac{3}{V_{кр}} \frac{V_{кр}}{3}\right) &= 8T_r, \\ \left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) &= 8T_r. \end{aligned}$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенной форме (1.17) не содержит индивидуальных характеристик вещества и является единым для всех газов и жидкостей, которые ему подчиняются. При одинаковых значениях  $T_r$  и  $P_r$  приведенные объемы  $V_r$  для различных веществ согласно уравнению (1.17) должны совпадать.

Состояния различных газов или жидкостей с одинаковыми значениями двух приведенных параметров (например,  $T_r, P_r$ ) называют **соответственными**. Вещества в соответственных состояниях имеют одинаковые значения различных приведенных термодинамических функций  $A/A_{кр}$  ( $A$  – термодинамическая функция) – **закон соответственных состояний**.

Следует отметить, однако, что закон соответственных состояний справедлив для веществ, у которых зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния имеет одинаковый характер. Например, этому закону подчиняются вещества, взаимодействие молекул которых описывается потенциалом Леннарда-Джонса

$$u = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

где  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы;  $r$  – равновесное расстояние;  $\sigma$  – диаметр молекулы. Практически поведение всех веществ отклоняется от закона соответственных состояний, однако в рамках отдельных групп веществ с близкими формами потенциала межмолекулярного взаимодействия эти отклонения относительно невелики, что позволяет осуществить расчет свойств малоизученных веществ на основе этого закона.

Из термического уравнения состояния

$$f(P, V, T) = 0 \text{ или в явном виде } P = P(T, V)$$

дифференцируя функцию  $P$  по переменным, получим

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

Если давление постоянно ( $dP = 0$ ), то

$$\frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = 0$$

или

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P \left(\frac{dT}{dP}\right)_V = -1. \quad (1.18)$$

Входящие в последнее выражение частные производные определяют свойства системы и носят следующие названия:

*термодинамический коэффициент расширения:*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \text{ тогда } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V;$$

*коэффициент изотермической сжимаемости:*

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \text{ тогда } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\chi V};$$

*термодинамический коэффициент давления:*

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \text{ тогда } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\beta P}.$$

Из (1.18) следует, что коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\chi$  связаны между собой уравнением

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P \left(\frac{dT}{dP}\right)_V = -\frac{1}{\chi V} \cdot \alpha V \cdot \frac{1}{\beta P} = -1. \quad (1.18)$$

$$\alpha = P\beta\chi.$$

Последнее соотношение используется для определения  $\beta$  для веществ в конденсированном состоянии, поскольку невозможно нагреть тело без изменения его объема.

## § 1.2. Исходные постулаты термодинамики.

Физическая реальность приведенных в параграфе 1.1 понятий и определений обосновывается экспериментальными фактами и формулируется в виде постулатов.

Существование не изменяющихся во времени термодинамических систем вводится **постулатом о термодинамическом равновесии (исходное положение термодинамики)**. Согласно этому постулату, *любая изолированная система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может*. Этот постулат определяет границы применимости термодинамики, исключая из рассмотрения системы, для которых равновесное состояние невозможно, а также все явления, связанные с большими самопроизвольными отклонениями от равновесного состояния.

Из данного постулата следует:

Во-первых, *ограниченность во времени любых макроскопических изменений, происходящих в изолированной системе в ходе ее релаксации*. Если же обратиться к микроскопической картине равновесия, то станет очевидным ограниченность термодинамической моде-

ли. *Переменные* (параметры), определяющие состояние системы, представляют собой *средние значения* функций координат и скоростей составляющих систему частиц. Движение частиц не прекращается и в равновесии. Поэтому *термодинамические свойства не сохраняются постоянными, а флуктуируют около некоторых средних значений*. Для макроскопических величин, как показывает статистическая физика, флуктуации средних значений относительно невелики, и только благодаря этому возможно применять термодинамическое описание явлений.

Во-вторых, постулат о равновесии утверждает, что *каждая система имеет термодинамические свойства, которые не зависят от ее предыстории, и являются функциями состояния системы в равновесии*. Специальное название вводится для того, чтобы отличить свойства системы от характеристик процессов (функций процессов), таких как работа и теплота.

*Равновесное состояние, как следует из основного положения термодинамики, можно изменить только с помощью внешнего воздействия, т.е. изменяя свойства внешней среды или характеристики граничной поверхности, поскольку от последних зависит, как влияет и влияет ли вообще на систему окружение. При этом благодаря взаимосвязи всех свойств системы изменение одного свойства среды может воздействовать на любую из термодинамических характеристик равновесной системы. Но всегда существует свойство системы, которое должно измениться при определенном контакте с внешней средой.* (Увеличение объема внешней среды равняется уменьшению объема системы, поскольку обе величины зависят от положения одной и той же граничной поверхности). На этой основе в термодинамике выделяют свойства системы, которые непосредственно связаны с воздействием на нее внешней среды, а поскольку изменения во внешней среде являются причиной изменения состояния равновесия, то эти свойства могут использоваться в качестве независимых переменных, определяющих состояние системы (*внешние параметры*).

Однако одних внешних параметров недостаточно, чтобы задать равновесное состояние системы, так как это состояние можно изменять, не изменяя внешних переменных. Для этого достаточно нарушить полную изоляцию внутренне равновесной системы и привести ее в тепловой контакт с внешней средой, т.е. дать возможность системе обмениваться энергией, сохраняя ее внешние свойства.

Опыт также показывает, что если две равновесные системы  $A$  и  $B$  привести в тепловой контакт (*граничная поверхность диатермична*), то независимо от различия или равенства у них внешних параметров  $a_i$ , они или останутся в равновесии, или равновесие в них нарушится, но через некоторый промежуток времени обе системы придут в другое равновесное состояние.

Фаулер в 1931 году сформулировал **принцип термического равновесия**, согласно которому, *если две системы, обозначенные как  $A$  и  $B$ , находятся порознь в термическом равновесии с третьей системой  $C$ , то они находятся в термическом равновесии друг с другом*. Принцип термического равновесия получил название **нулевого закона термодинамики** или **постулата о температуре**. Постулат о температуре утверждает, что **существует интенсивная функция состояния равновесной системы – температура**. Равенство температур двух или нескольких систем является необходимым условием их равновесия между собой. *Температура является тем внутренним параметром (свойст-*

вом), который наряду с внешними свойствами (параметрами) должна определить состояние термодинамического равновесия.

*Величина, выражающая состояние внутреннего движения равновесной системы, имеющая одно и то же значение у всех частей сложной равновесной системы независимо от числа частиц в них и определяемая внешними параметрами и энергией, относящимися к каждой такой части, называется температурой.*

Постулат о существовании температуры как особой функции состояния равновесной системы представляет собой **Второе исходное положение термодинамики** или **Нулевое начало (нулевой закон) термодинамики**, так как оно, подобно первому и второму началам (законам), определяющим существование некоторых функций состояния, устанавливает существование температуры у равновесной системы. *Температура является равновесным термодинамическим параметром, так как существует у термодинамически равновесных систем.*

Как отмечалось выше, равновесное состояние термодинамической системы определяется совокупностью внешних и внутренних параметров системы, причем внутренние параметры зависят от положения и движения частиц системы и значений внешних параметров. *Постулат о существовании температуры устанавливает, что состояние термодинамического равновесия определяется совокупностью внешних параметров и температурой.* Следовательно, *внутренние параметры хотя и характеризуют состояние системы, но не являются независимыми параметрами равновесной системы.*

Таким образом, **второй постулат термодинамики** может быть сформулирован и так: *все равновесные внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры.* Второе положение термодинамики (второй постулат термодинамики) в последней формулировке позволяет определять изменение температуры тела по изменению какого-либо внутреннего параметра, на чем основано устройство различных термометров.

*Так как энергия системы является ее внутренним параметром, то при равновесии она будет также функцией внешних параметров и температуры.* Выражая температуру через энергию и внешние параметры, можно сформулировать второй постулат в следующем виде: *при термодинамическом равновесии все внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и энергии.*

Иногда функциональную связь энергии и температуры основывают на постулате: *при заданных внешних параметрах энергия системы является монотонной функцией температуры.* Эту формулировку называют **третьим постулатом (исходным положением) термодинамики.**

Таким образом, исходные постулаты термодинамики (**о равновесии, о температуре, о зависимости энергии от температуры**) гарантируют *возможность использования в качестве аргументов термодинамических функций равновесных систем полного набора внешних параметров и температуры или энергии.* Независимые переменные могут быть выбраны иначе (при сохранении их общего числа), однако их замена в указанном основном, каноническом, наборе требует дополнительных обоснований.

Поскольку все внутренние термодинамические свойства системы являются функциями внешних параметров (свойств) и температуры, то этим утверждается существование строго *ограниченного числа независимых переменных*, определяющих внутреннее состояние равновесной системы. *Число независимых параметров (переменных), достаточ-*

ное для описания состояния равновесной системы, называют **общей вариантностью равновесия**, оно, следовательно, на единицу больше числа внешних параметров.

Если открытая система содержит  $K$  компонентов и может изменять свой объем, то число внешних параметров будет  $(K + 1)$ , а **вариантность** – при полном равновесии равна  $(K + 2)$ . Этим числом учитывается возможность существования теплового, механического и  $K$  диффузионных контактов системы с окружением.

Каждый дополнительный контакт увеличивает вариантность на единицу, поскольку добавляется один внешний независимый параметр. Например, если система находится в электрическом поле, заметно влияющем на ее свойства, вариантность будет  $(K + 3)$ , а если еще необходимо учесть энергию граничной поверхности, считая ее принадлежащей системе, то вариантность равна  $(K + 4)$  и т.д. *Постоянство же некоторых из параметров уменьшает вариантность*. При фиксированных массах компонентов, т.е. для закрытых систем, при отсутствии внешних полей и поверхностных эффектов, справедливо **правило Дюгема**: *общая вариантность равновесия равняется двум вне зависимости от числа компонентов и их распределения внутри системы*. Система изолированная или имеющая с внешней средой только тепловой контакт, является **моновариантной**.

## ГЛАВА 2

## Первый закон (первое начало) термодинамики

## § 2.1. Внутренняя энергия системы. Работа и теплота.

*Энергия* (от греческого *energeia* – действие, деятельность) – *общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи*. Любая система обладает полной энергией, которую можно разделить на *внешнюю и внутреннюю*. *Внешняя энергия* системы складывается из энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних сил. Остальная часть энергии системы называется *внутренней энергией*. Она сосредоточена в *массе вещества и в электромагнитном излучении*, т.е. это *сумма энергии излучения, кинетической энергии движения составляющих вещество микрочастиц, потенциальной энергии их взаимодействия и энергии, эквивалентной массе по коя всех частиц согласно уравнению Эйнштейна  $E = mc^2$* .

При термодинамическом анализе ограничиваются каким-либо определенным уровнем энергии и определенными частицами, не затрагивая более глубоко лежащих уровней. Для химических процессов несущественны энергия взаимодействия нуклонов в ядрах атомов, поскольку она остается неизменной при химических реакциях. В роли компонентов системы в этом случае могут, как правило, выступать атомы химических элементов. *Внутренняя энергия таких неизменных в пределах рассматриваемого явления структурных единиц вещества принимается за условный уровень отсчета энергии и входит как константа в термодинамические соотношения*.

*Внутренняя энергия  $U$*  является внутренним параметром системы и при равновесии ее величина будет определяться внешними параметрами  $a_i$  и температурой, т.е. внутренняя энергия является функцией внешних параметров и температуры  $T$ .

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_i; T) \quad (2.1)$$

*Движение системы как целого и изменение потенциальной энергии от такого движения в термодинамике не рассматривается. Поэтому энергией системы является ее внутренняя энергия*.

При взаимодействии системы с окружающей средой происходит обмен энергией. Возможны два способа передачи энергии от системы к внешним телам. При одном способе передачи энергии происходит изменение внешних параметров, при другом – эти параметры не изменяются. Первый способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров, называют *работой*, второй способ передачи энергии без изменения внешних параметров, но с изменением нового термодинамического параметра *энтропии* называют *теплотой*, а сам процесс передачи – *теплообменом*.

Комитет научно-технической терминологии АН СССР рекомендовал следующие определения теплоты и работы. *Работа процесса* – энергия, передаваемая одним телом другому телу при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому. *Теплота процесса* – энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящая только от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому.



Из приведенных определений следует, что *внутренняя энергия является неотъемлемым свойством системы и можно говорить, что тело обладает определенным запасом энергии*. Теплота же и работа проявляются только при процессе, когда происходит обмен энергией. Поэтому **теплота и работа являются функциями процесса и система не обладает «запасом» работы или теплоты**. Работа и теплота отличны от нуля только при процессе, в котором участвует система.

Хотя теплота и работа, как и внутренняя энергия, измеряются в одних единицах (Дж), они не являются равноценными. *Затрачиваемая работа  $W$  может пойти непосредственно на увеличение любого вида энергии* (электрической, магнитной, упругой, потенциальной и т.д.), *количество же теплоты  $Q$  непосредственно, без предварительного преобразования в работу, может пойти только на увеличение внутренней энергии системы*.

Обусловлено это тем, что *теплота стимулирует беспорядочное хаотическое движение*, так как теплообмен происходит при непосредственной передаче энергии молекулами одного тела молекулам другого тела при их контакте, т.е. **теплота – это совокупность микрофизических процессов передачи энергии**. **Работа – макроскопический способ передачи энергии, стимулирует организованное, направленное движение, связанное с перемещением масс под действием каких-либо сил**. Неравноценность способов передачи энергии в виде работы и теплоты устанавливает второй закон термодинамики.

Работа  $W$  считается положительной, если она совершается системой над внешними телами (например, расширение газа против постоянного внешнего давления). Количество теплоты  $Q$  считается положительным, если оно поглощается системой. Входящие в уравнения термодинамики  $Q$  и  $W$  поэтому означают не способ передачи, а энергию, полученную системой соответствующим способом. Часто их называют просто теплотой и работой и говорят о превращении теплоты в работу и наоборот.

## § 2.2. Первый закон термодинамики

**Первый закон термодинамики является математическим выражением закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам**. Он был установлен в результате экспериментальных и теоретических исследований, завершающим этапом которых явилось открытие *энергетической эквивалентности теплоты и работы*. Энергетическая эквивалентность теплоты и работы (т.е. возможность измерения и сравнения их количеств в одних и тех же единицах) была доказана Ю.Р. Майером (1842 г.) и особенно опытами Дж. Джоуля (1843 г.).

Известно *несколько формулировок закона сохранения энергии*:

1. Энергия не создается и не уничтожается.
2. Вечный двигатель первого рода невозможен.
3. В любой изолированной системе общее количество энергии постоянно.

Закон сохранения энергии является строгим законом природы, справедливым для всех известных взаимодействий; он связан с однородностью времени, т.е. с тем фактом, что все моменты времени эквивалентны и физические законы не меняются во времени. Для механических процессов закон сохранения энергии установлен Г.В. Лейбницем еще в 1686 г., для немеханических явлений – Майером, Джоулем, Гессом (1840 г.), Гельмгольцем (1847 г.).

*В термодинамике применяется следующая формулировка закона сохранения энергии: Существует аддитивная функция состояния термодинамической системы – внутренняя энергия. Мерой изменения внутренней энергии является количество поступившей в систему теплоты и совершаемая ею работа :*

$$\Delta U = Q - W \quad (2.2)$$

Изменение внутренней энергии системы

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

при ее переходе из первого состояния во второе, связанное с изменением внешних параметров системы ( $W$ ) и не связанного с изменением внешних параметров ( $Q$ ), равно алгебраической сумме теплоты  $Q$  и работы  $W$ . Для элементарного процесса первый закон термодинамики записывается

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2.3)$$

Согласно первому закону термодинамики *изменение внутренней энергии* как функции состояния при элементарном процессе *есть полный дифференциал*; конечное ее изменение ( $U_2 - U_1$ ) не зависит от пути перехода системы из состояния (1) в состояние (2). *Теплота и работа являются функциями процесса*, а не функциями состояния, и их величины зависят от пути (условий) процесса. Поэтому *выражения для элементарных работы  $\delta W$  и теплоты  $\delta Q$  не являются полными дифференциалами, а функционалами* (функции от линии); их часто называют *элементарной работой и элементарной теплотой*.

В некоторых учебниках бесконечно малое изменение внутренней энергии и элементарную теплоту и работу обозначают одинаковым знаком  $dU$ ,  $dQ$ ,  $dW$ . Последние обозначения не вносят затруднений, если помнить, что  $dQ$  и  $dW$  не являются полными дифференциалами. Однако не следует при конечном процессе работу и количество теплоты записывать как  $\Delta Q$  и  $\Delta W$ , поскольку  $Q$  и  $W$  не функции состояния и их изменения не могут быть выражены в форме  $Q_2 - Q_1$  или  $W_2 - W_1$ .

### § 2.3. Приложения первого закона термодинамики. Работа расширения.

Уравнение первого закона термодинамики

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2.4)$$

справедливо для любых термодинамических систем и процессов, в том числе и неравновесных. Конечное изменение внутренней энергии можно вычислить по уравнению

$$\Delta U = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W, \quad (2.5)$$

если для этого перехода известны теплота

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q$$

и работа, сопровождающая этот переход

$$W_{12} = \int_1^2 \delta W.$$

Общая формулировка первого закона термодинамики дана Гельмгольцем, который ввел в рассмотрение все виды работы, а не только механическую работу:

$$\Delta U = Q - W_{\text{мех}} \pm \sum W_{\text{немех}},$$

В настоящее время работу  $W$ , совершаемую системой, разделяют на два слагаемых: на механическую работу расширения  $W$  и на прочие виды работы  $W'$ , которую называют **полезной работой системы**.

Таким образом, первый закон термодинамики можно записать в виде

$$dU = \delta Q - PdV - \delta W', \quad (2.6)$$

где  $PdV = \delta W_{\text{мех}}$ , а  $\delta W' = -\sum \delta W_{\text{немех}}$ .

Под работой в термодинамике понимают произведение обобщенной силы на изменение обобщенной координаты. Обобщенные координаты – это внешние параметры термодинамической системы (объем, напряженность внешнего электрического или магнитного поля, площадь поверхности и т.д.), а обобщенные силы или факторы интенсивности (давление, поверхностное натяжение, вес тела и т.д.) – величины, зависящие не только от координат, но и от внутренних параметров системы (температуры или энтропии).

В общем случае элементарная работа  $\delta W$  является суммой нескольких качественно различных работ:

$$\delta W' = pdV - mgdh - \sigma dS - \varepsilon d\psi, \quad (2.7)$$

где  $P, mg, \sigma, \varepsilon$  – обобщенные силы,

$V, h, S, \psi$  – обобщенные координаты или факторы емкости.

В уравнении (2.7)  $P$  – внешнее давление,  $V$  – объем,  $mg$  – сила тяжести ( $m$  – масса,  $g$  – ускорение свободного падения),  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $S$  – поверхность раздела,  $\varepsilon$  – электрический заряд,  $\psi$  – падение потенциала. Необходимо обращать внимание на знак работы. Различные знаки в уравнении (2.7) объясняются тем, что с ростом объема системы ее энергия уменьшается, а во всех других случаях (с ростом высоты, площади поверхности раздела, потенциала) увеличивается.

Для очень многих систем при протекании термодинамических процессов единственной выполняемой работой является работа расширения (такие системы называют **простыми системами**). Тогда уравнение первого закона термодинамики записывается

$$dU = \delta Q - PdV, \quad (2.8)$$

В уравнение (2.8)  $P$  – внешнее давление, но для равновесных (квазистатических) процессов  $P$  внешнее (обозначают  $P^e$ ) равно давлению  $P$  системы (обозначают  $P^i$ ). Таким образом, модель равновесных процессов позволяет перейти от параметров среды к параметрам системы.

Работа равновесного расширения зависит от характера процесса. Если условия протекания равновесного процесса известны, то работа расширения будет равна

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV, \quad (2.9)$$

Интеграл находится графически, если имеются опытные данные по зависимости объема от давления, или аналитически, если известно уравнение состояния системы.

Рассмотрим **изохорный** процесс ( $V = \text{const}$ ):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = 0$$

тогда

$$dU = \delta Q_V, \quad (2.10)$$

При изохорном процессе, когда системой выполняется только работа расширения, подводимая к системе теплота идет на увеличение внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U.$$

Следовательно, при  $V = const$ , количество теплоты не будет зависеть от пути протекания процесса, а  $\delta Q_V$  обладает свойством полного дифференциала.

В **изобарном процессе**  $P = const$  и работа расширения не равна нулю:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P \cdot (V_2 - V_1) = P\Delta V. \quad (2.11)$$

Выражение для работы (2.11) можно преобразовать, если известно уравнение состояния системы. Если система – **идеальный газ**, то  $PV = nRT$  и

$$W = P \cdot (V_2 - V_1) = P\Delta V = nR(T_2 - T_1) = nR\Delta T. \quad (2.12)$$

Для одного моля идеального газа при изменении его температуры на 1 К при постоянном давлении **работа расширения равна универсальной газовой постоянной**:

$$W = R = 8,31447 \text{ Дж}.$$

Для **адиабатического процесса**  $\delta Q = 0$ ;  $Q = 0$  и уравнение первого закона термодинамики запишется

$$dU + \delta W = 0, \quad dU = -\delta W = -PdV \quad (2.13)$$

т.е. работа будет совершаться за счет убыли внутренней энергии системы.

Джоуль установил, что внутренняя энергия **идеального газа** является функцией только температуры и не зависит от объема и давления  $U = f(T)$  – **закон Джоуля**, поэтому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0. \quad (2.14)$$

Но

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

где  $C_V$  – изохорная теплоемкость. Поэтому уравнение (2.13) можно записать и так

$$\delta W = -dU = -C_V dT \text{ или } PdV = -C_V dT. \quad (2.15)$$

Полагая, что теплоемкость идеального газа не зависит от температуры, а  $C_V$  – молярная теплоемкость, получим для адиабатического процесса 1 моль идеального газа:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \cdot (T_1 - T_2) = -C_V \Delta T. \quad (2.16)$$

Для **изотермического процесса** ( $T = const$ ) работа расширения идеального газа, для которого  $PV = nRT$ , будет равна

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT d \ln V = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.17)$$

Или, поскольку  $P_1V_1 = P_2V_2$ ,

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Первый закон термодинамики для изотермического расширения идеального газа с учетом закона Джоуля ( $dU_T = 0$ ) запишется

$$\delta Q_T = \delta W_T, \quad Q_T = W_T. \quad (2.18)$$

Подводимая при  $T = const$  к идеальному газу теплота расходуется на совершение работы расширения. **Работа расширения идеального газа в вакуум равна нулю**, так как при этом газ не преодолевает никакого сопротивления.

*Работа, совершаемая системой при неравновесном (нестатическом) переходе системы из состояния (1) в состояние (2), всегда меньше работы, производимой ею при том же переходе равновесным (квазистатическим) путем:*

$$W_{\text{неравн}} < W_{\text{равн}}.$$

В неравенстве работ легко убедиться на примере расширения или сжатия газа. При равновесном (квазистатическом) процессе действующая и противодействующая силы (давления) различаются на бесконечно малую величину

$$P^i = P^e + \delta P$$

где индекс  $i$  относится к системе, а индекс  $e$  – к окружающей среде. В этом случае достаточно рассмотреть одно значение давления на граничной поверхности

$$P^i dV = P^e dV = PdV$$

и не возникает проблемы, связанной с определением **потерянной работы**, играющей большую роль в термодинамике необратимых процессов и определяемой уравнением:

$$\delta W_{\text{потер}} = (P^i - P^e) dV. \quad (2.19)$$

*Потерянная работа в реальных процессах всегда больше нуля ( $W_{\text{потер}} > 0$ ).*

При расширении газа:

$$P^i > P^e, \quad dV > 0 \quad \Rightarrow \quad \delta W_{\text{потер}} > 0;$$

при сжатии газа:

$$P^i < P^e, \quad dV < 0 \quad \Rightarrow \quad \delta W_{\text{потер}} > 0;$$

Не следует забывать, что *все равновесные процессы обратимы, а потерянная работа для обратимых процессов равна нулю.*

### § 2.4. Калорические коэффициенты. Энтальпия.

Внутренняя энергия простой закрытой системы (система может выполнять только работу расширения) является функцией двух независимых переменных (параметров состояния):

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

Если независимыми переменными выбрать  $T$  и  $V$ , то полный дифференциал  $U$  запишется

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2.20)$$

Подставив значение  $dU$  в уравнение первого закона термодинамики

$$\delta Q = dU + PdV,$$

получим

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (2.21)$$

Коэффициенты при независимых переменных в уравнении (2.21) обозначают символами

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad l = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P,$$

тогда

$$\delta Q = C_V dT + l dV \quad (2.22)$$

Откуда получим

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T = l = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P, \quad \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.23)$$

Величины  $(\partial Q/\partial V)_T$  и  $(\partial Q/\partial T)_V$  определяются через функцию процесса  $Q$ , поэтому без указания конкретных условий проведения процесса их нельзя считать свойствами системы.

Первую из них  $(\partial Q/\partial V)_T$  называют *теплотой изотермического расширения тела*; ее размерность совпадает с размерностью давления, и она складывается из внешнего давления  $P$  и члена  $(\partial U/\partial V)_T$ , который отражает взаимное притяжение молекул и может быть назван **внутренним давлением**. Этот член мал для реальных газов и очень велик (по сравнению с обычным внешним давлением) для веществ в конденсированном состоянии.

Величина  $(\partial Q/\partial T)_V$  в соответствии (2.23) есть теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$ . Из уравнений (2.20)

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

и (2.23) получим

$$dU = C_V dT + (l - P) dV \quad (2.24)$$

где  $l - P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  – внутреннее давление.

Считая внутреннюю энергию функцией независимых переменных  $P$  и  $T$  или  $V$  и  $P$ :

$$U = f(P, T) \quad \text{или} \quad U = f(P, V)$$

можно получить

$$\delta Q = h dP + C_p dT \quad (2.25)$$

$$\delta Q = \chi dV + \lambda dP \quad (2.26)$$

Величины  $l$ ,  $C_V$ ,  $C_P$ ,  $h$ ,  $\lambda$ ,  $\chi$  называются **калорическими коэффициентами**. Важнейшими из них являются теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$  и теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p.$$

Калорические коэффициенты  $C_p$  и  $h$  обычно **связывают** со свойствами другой функции состояния – **энтальпии  $H$** . **Определением этой функции служит тождество:**

$$H \equiv U + PV, \quad (2.27)$$

которое легко получить из уравнения первого закона термодинамики в виде

$$\delta Q = dU + PdV$$

при условии, что работа расширения совершается при постоянном давлении:

$$\delta Q_p = dU + PdV = d(U + PV) = dH, \quad (2.28)$$

Любая комбинация свойств (функций состояния) является также свойством системы, поэтому согласно (2.28) количество теплоты, участвующей в процессе при  $P = const$ , равняется изменению функции состояния – энтальпии

$$Q_p = \Delta H. \quad (2.29)$$

Соотношения (2.28) и (2.29) служат обоснованием основного закона термодинамики – **закона Гесса**.

Введение энтальпии связано с чисто математической причиной – необходимостью замены в дифференциальном уравнении переменной  $V$  на  $P$ . Такие замены легко производятся с помощью преобразования **Лежандра**. Впервые преобразование Лежандра к термодинамическим функциям применил Ф. Масье в 1869 году. Из определения энтальпии (2.27) и уравнения (2.28) для  $dU$  (в отсутствие немеханических «полезных» работ) следует

$$dH = dU + PdV + VdP = (\delta Q - PdV) + PdV + VdP, \\ dH = \delta Q + VdP. \quad (2.30)$$

Рассматривая  $H$  как функцию независимых переменных  $T$  и  $P$ , получим выражение для дифференциала энтальпии

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = \delta Q + VdP.$$

Отсюда получаем

$$\delta Q = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP - V \right] dP. \quad (2.31)$$

Сравнив (2.31) с (2.25),

$$\delta Q = h dP + C_p dT$$

видно, что

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P,$$

$$h = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = \left( \frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T$$

Таким образом, калорические коэффициенты  $C_V$  и  $l$  определяют зависимость внутренней энергии системы от температуры и объема; а коэффициенты  $C_P$  и  $h$  – энтальпии от температуры и давления. Коэффициенты  $\chi$  и  $\lambda$  практически не используют. Теплоемкости  $C_P$  и  $C_V$ , введенные первоначально как эмпирические коэффициенты, оказались важнейшими термодинамическими параметрами. С их помощью вычисляют изменение термодинамических функций с изменением температуры.

### § 2.5. Теплоемкость

Отношение количества теплоты  $\delta Q$ , полученной веществом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к изменению температуры  $dT$  вещества называется *теплоемкостью* (символ  $C$ , единица Дж/К):

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Теплоемкость – величина экстенсивная. Теплоемкость единицы массы (кг, г) называется *удельной* (единица Дж/(кг К)), а теплоемкость 1 моль вещества – *молярной теплоемкостью* (единица Дж/(моль К)).

Различают **истинную** теплоемкость  $C = \delta Q/dT$  и **среднюю теплоемкость**

$$\bar{C} = \frac{Q}{(T_2 - T_1)}.$$

Средняя и истинная теплоемкости связаны соотношением

$$\bar{C} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C dT}{(T_2 - T_1)} \quad (2.32)$$

Количество теплоты, поглощенное телом при изменении его состояния, зависит не только от начального и конечного состояния тела (в частности, от температуры), но и от условий перехода между этими состояниями. Следовательно, *от условий нагревания тела зависит и его теплоемкость*.

При *изотермическом* процессе ( $T = const$ ) с подводом теплоты ( $\delta Q_T > 0$ ):

$$C_T = \frac{\delta Q_T}{dT} = +\infty.$$

Если  $\delta Q_T < 0$  (изотермический процесс с отводом теплоты), то

$$C_T = \frac{\delta Q_T}{dT} = -\infty.$$

При *адиабатическом* процессе  $C_Q = 0$ , так как  $\delta Q = 0$ .

Обычно различают *теплоемкость при постоянном объеме* (символ  $C_V$ ) и *теплоемкость при постоянном давлении* (символ  $C_P$ ), если процесс проводят при постоянном объеме или постоянном давлении.



При  $V = const$  (изохорный процесс)

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.33)$$

При  $P = const$  (изобарный процесс)

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (2.34)$$

Следует помнить, что  $\delta Q$  можно приравнять к  $dU$ , если система может выполнять только работу расширения.

Теплоемкость при постоянном давлении  $C_P$  больше, чем теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$  (для некоторых веществ с аномальным изменением объема с температурой, например, для воды при 4 °С,  $C_P = C_V$ ). При нагревании при постоянном давлении часть теплоты идет на производство работы расширения, а часть на увеличения внутренней энергии тела; при нагревании же при постоянном объеме вся теплота расходуется на увеличение внутренней энергии. Так, при повышении температуры 1 моль идеального газа на 1 К при постоянном давлении выполняется работа расширения

$$W = P \cdot (V_2 - V_1) = R \cdot (T_2 - T_1) = R$$

Следовательно, разность теплоемкостей  $C_P$  и  $C_V$  равна

$$C_P - C_V = R \quad (2.35)$$

Последнее соотношение известно как **формула (уравнение) Майера**.

Найдем связь между  $C_P$  и  $C_V$  для любых систем, которые могут совершать только работу расширения. Согласно первому закону термодинамики

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

Внутренняя энергия является функцией внешних параметров и температуры. В нашем случае  $U = f(T, V)$ , тогда

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (2.36)$$

откуда

$$\frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} \quad (2.37)$$

Величина  $dV/dT$  (изменение объема с изменением температуры) зависит от процесса, при котором происходит теплообмен. Если процесс *изохорный* ( $V = const$ ), то

$$\frac{\delta Q_V}{dT} = C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad dU = C_V dT. \quad (2.38)$$

Для *изобарного* процесса ( $p = const$ ) получим

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

или

$$C_P - C_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.39)$$

Для 1 моль идеального газа термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона-Менделеева  $PV = RT$ , а калорическим – **закон Джоуля**  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ . Поэтому для идеального газа

$$C_P - C_V = P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = P \cdot \frac{R}{P} = R, \text{ так как } \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}.$$

Итак, получили уравнение Майера:  $C_P - C_V = R$ .

Для реальных газов  $C_P - C_V > R$ ; причем чем выше давление газа, тем больше будет разность теплоемкостей отличаться от  $R$ .

Легко показать, используя второй закон термодинамики (будет показано позже), что внутреннее давление  $(\partial U/\partial V)_T$  равно

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (2.40)$$

Тогда уравнение (2.39)

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

можно записать

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.41)$$

Выразив частные производные в (2.41) через термодинамические коэффициенты расширения и давления

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \text{ тогда } \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V;$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \text{ тогда } \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \beta P,$$

получим:

$$C_P - C_V = T \beta P \alpha V = T \beta \frac{\alpha}{\beta \chi} \alpha V = T \frac{\alpha^2}{\chi} V,$$

так как  $\alpha = P \beta \chi$ .

Итак, разность теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме можно записать равной

$$C_P - C_V = T \frac{\alpha^2}{\chi} V \quad (2.42)$$

Из уравнения (2.42) следует, что с повышением температуры разность теплоемкостей  $C_P - C_V$  будет увеличиваться, а при  $T \rightarrow 0$  К эта разность, как и теплоемкости  $C_P$  и  $C_V$ , стремятся к нулю. Для кристаллических тел при обычной температуре (300 К) разность  $C_P - C_V < R$  и составляет величину порядка 1 Дж/моль К, а при температуре плавления  $C_P/C_V = 1,25$ . Для жидкостей различие  $C_P$  и  $C_V$  больше, чем для твердых тел, и зависит от природы жидкостей.

В связи с экспериментальными трудностями определения коэффициентов  $\alpha$  и  $\chi$  на практике вместо уравнения (2.42) для *веществ с атомной кристаллической решеткой* пользуются полуэмпирической формулой **Нернста-Линдемана**:

$$C_p = C_v \left( 1 + 0,0051 \cdot C_p^2 \cdot \frac{T}{T_m} \right) \quad (2.43)$$

где  $T_m$  – температура плавления.

Для *многоатомных соединений* при высоких температурах пересчет изохорной теплоемкости на изобарную можно провести по формуле **Магнуса-Линдемана**:

$$C_p = C_v + \alpha T^{3/2}, \quad (2.44)$$

если предварительно определен коэффициент  $\alpha$ . Если же значение  $\alpha$  не известно, то его оценивают по формуле

$$\alpha = \frac{6,076 \cdot m}{(T_m)^{3/2}},$$

где  $m$  – число атомов в молекуле соединения.

## 2.6. Теплоемкость кристаллических тел, жидкостей и газов.

Теплоемкость является одной из важнейших характеристик вещества и используется при проведении основных термодинамических расчетов: балансов энергии и энтропии, химических равновесий и др. В связи с этим разрабатываются как экспериментальные, так и теоретические методы определения теплоемкости. В настоящее время существуют точные методы измерения теплоемкости в широком интервале температур. Достигнуты определенные успехи в разработке теории для простого твердого вещества и для его газообразного состояния при невысоких давлениях. Для сложных твердых и жидких веществ пока не существует удовлетворительной теории теплоемкости, поэтому их теплоемкость оценивают по приближенным эмпирическим правилам.

Согласно **правилу Дюлонга и Пти** (1819 г.) атомная теплоемкость при постоянном объеме для любого твердого вещества приблизительно равна  $25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  ( $C_V = 3R$ ). Это правило выполняется для элементов, атомная масса которых выше, чем у калия, и при относительно высоких температурах.

Теплоемкость химических соединений может быть оценена по эмпирическому правилу **Коппа и Неймана** (1831 г.), в соответствии с которым молярная теплоемкость соединения в твердом состоянии равна сумме молярных теплоемкостей составляющих его простых веществ:

$$C_p(A_q B_r) = qC_p(A) + rC_p(B).$$

Средняя квадратичная погрешность этого правила составляет  $\pm 7\%$ .

Простая полуэмпирическая формула, связывающая теплоемкость твердого соединения с температурой первого фазового перехода  $T_{tr}$  (обычно температура плавления  $T_m$ ), предложена **Ивановой Л.И.** (1961 г.):

$$C_p = m \left( 22,14 + 8,32 \cdot \frac{T}{T_{tr}} \right) [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$$

где  $m$  – число атомов в молекуле соединения.

Правило Дюлонга и Пти, а также стремление теплоемкости к нулю при  $T \rightarrow 0 \text{ К}$ , впервые объяснил **Эйнштейн** (1907 г) на основе квантовой теории теплоемкости. По Эйнштейну, кристалл представляет собой совокупность колеблющихся независимо друг от друга атомов. Причем каждый атом рассматривается как трехмерный гармонический осциллятор. Тогда кристаллическое тело из  $N$  атомов образует  $3N$  гармонических осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой  $\nu$ . Как будет показано в разделе статистической термодинамики, энергия линейного гармонического осциллятора определяется уравнением

$$U = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)}$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $h$  – постоянная Планка. Тогда энергия 1 моль вещества, отнесенная к ее значению при абсолютном нуле, равна

$$U - U_0 = 3N_A \frac{h\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)} = 3 \frac{h\nu}{k} \frac{kN_A}{(e^{h\nu/kT} - 1)} = \frac{3R\Theta}{(e^{\Theta/T} - 1)} \quad (2.45)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\Theta = h\nu/k$ . Величина  $\Theta$  имеет размерность температуры и называется **характеристической температурой** (температурой Эйнштейна  $\Theta_E$ ).

Поскольку

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

то взяв производную по температуре от (2.45), получим

$$C_V = 3R \left( \frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} \quad (2.46)$$

Функцию

$$f \left( \frac{\Theta}{T} \right) = R \left( \frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} = C_E \left( \frac{\Theta}{T} \right) \quad (2.47)$$

называют **функцией теплоемкости Эйнштейна-Планка** и обозначают  $C_E(\Theta/T)$ , поэтому уравнение (2.46) можно записать

$$C_V = 3C_E \left( \frac{\Theta}{T} \right) \quad (2.48)$$

Характеристическая температура  $\Theta_E$  может быть определена различными методами (по спектрам, по сжимаемости), а также вычислена по приближенным уравнениям. Согласно полуэмпирическому уравнению Линдемана:

$$\Theta_E = 100 \sqrt{\frac{T_m}{AV^{2/3}}},$$

где  $T_m$  – температура плавления, К;  $V$  – молярный объем, см<sup>3</sup>;  $A$  – атомная масса.

Анализ формул (2.47), (2.48) показывает, что, согласно Эйнштейну, при низких температурах ( $kT \ll h\nu$  или  $T \ll \Theta$ ) теплоемкость  $C_V$  убывает по экспоненциальному закону с понижением температуры и при  $T = 0$  К  $C_V$  должна быть равной нулю. При высоких температурах ( $kT \gg h\nu$  или  $T \gg \Theta$ ), когда  $\Theta/T \rightarrow 0$ ,  $C_V$  стремится к предельному значению  $3R$  (правило Дюлонга и Пти).

Однако опыт показывает, что *при низких температурах теплоемкость  $C_V$  твердых тел изменяется пропорционально  $T^3$ , а не по экспоненциальному закону*, как следует из теории Эйнштейна. При низких температурах расхождение между вычисленными теплоемкостями по формуле (2.46) и определенными экспериментально столь значительны (например, вычисленная для меди при 33,4 К теплоемкость  $C_V$  в два с лишним раза меньше ее опытного значения), что квантовую теорию твердого тела Эйнштейна нельзя считать удовлетворительной для этого интервала температур.

*Несоответствие теории с экспериментом обусловлено допущением, что атомы кристалла колеблются независимо друг от друга с одинаковой частотой, что недопустимо особенно при низких температурах вследствие малых расстояний между колеблющимися атомами.*

**Реальный кристалл представляет систему связанных осцилляторов с широким частотным спектром колебаний атомов.** Поэтому задача нахождения температурной зависимости теплоемкости кристалла связана с определением *функции распределения по частотам  $g(\nu)$* , что является трудной экспериментальной задачей. Экспериментально функцию  $g(\nu)$  определяют методами нейтронографии, теоретически – посредством громоздких численных расчетов.

Простейшей теорией, позволяющей приближенно определить функцию распределения частот  $g(\nu)$  для одноатомного кристалла, явилась **теория теплоемкости Дебая** (1912 г). Дебай рассматривал кристалл не как дискретное тело, а как упругий континуум (однородная, изотропная, непрерывная среда), участвующий в колебаниях (продольных и поперечных) с возможными частотами от 0 до  $\nu_{\max}$ . Максимальное значение частоты  $\nu_{\max}$  зависит от природы вещества. Исходя из этих положений, Дебай вывел формулу для теплоемкости твердых веществ

$$C_V = 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{X_{\max}} \frac{X^4 e^X}{(e^X - 1)} dX \quad (2.49)$$

где  $X = \frac{h\nu}{kT}$ ;  $X_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}$ ;  $\Theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}$  – характеристическая температура (температура Дебая  $\Theta_D$ ).

Значение

$$C_V = f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$$

при соответствующих величинах ( $\Theta_D/T$ ) приводятся в таблицах.

Анализируя уравнение (2.49), можно показать, что при  $T \rightarrow \infty$   $C_V \rightarrow 3R$ , а в области низких температур

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = aT^3 \quad (2.50)$$

Уравнение

$$C_V = aT^3$$

называют **законом  $T$ -кубов Дебая**. В отличие от дебаевского закона, температурный ход теплоемкости ряда веществ в общем случае может быть выражен функцией

$$C_V = f\left(\frac{T}{\Theta}\right)^n$$

где  $n < 3$ . Для кристаллов слоистой структуры, согласно В. В. Тарасову, при низких температурах  $C_V = aT^2$ , а для одномерных или нитевидных структур  $C_V = aT$ .

Характеристическая температура Дебая является важнейшим параметром кристалла и зависит от сил, действующих между атомами в кристалле. Чем сильнее силы сцепления, тем выше температура Дебая. Так, например, для свинца  $\Theta_D = 94,5$  К, а для алмаза  $\Theta_D = 1850$  К. Температуры Дебая табулированы как физические свойства вещества.

Температура Дебая дает наиболее удобный в динамической теории кристаллической решетки масштаб температур: величина  $k\Theta_D$  представляет собой максимальный квант энергии, способный возбудить колебания решетки. Выше температуры Дебая возбуждены все моды, ниже  $\Theta_D$  моды начинают «вымерзать». Температура Дебая отделяет низкотемпературную область, где проявляются квантовые эффекты и где необходимо пользоваться квантовой статистикой, от высокотемпературной, где справедлива классическая статистическая механика.

Величину  $\Theta_D$ , кроме экспериментальных методов, можно вычислить и по полуэмпирическому уравнению Линдемана

$$\Theta_D = 135 \sqrt{\frac{T_m}{AV^{2/3}}}.$$

Сравнение уравнений Линдемана для характеристических температур Эйнштейна и Дебая показывает, что

$$\Theta_E \approx 3/4 \Theta_D.$$

Если с помощью экспериментальных данных о теплоемкости рассчитать значение  $\Theta_D$  кристалла при различных температурах, то обнаруживается, что эта величина заметно изменяется с изменением температуры:

$$\Theta_D = \Theta_D(T),$$

хотя, согласно модели Дебая, характеристическая температура кристалла должна быть постоянной. Зависимость  $\Theta_D$  от температуры свидетельствует о приближенном характере теории теплоемкости Дебая. Не объясняет теория Дебая и экспериментальный факт линейной зависимости  $C_V(T)$  в области высоких температур. Теория Дебая не применима к сильно анизотропным кристаллам (например, кристаллам со сложной структурой). *Объяснить зависимость  $C_V$  от  $T$  при высоких температурах удается только при учете ангармонизма колебаний атомов, проявляющегося при больших амплитудах тепловых колебаний.* Дискретность структуры кристалла не была учтена, грубым оказалось допущение об изотропности кристалла, в результате чего скорость распространения упругих колебаний в различных направлениях принималась одинаковой.

У металлов определенный вклад в теплоемкость дают также *и электроны проводимости ( $C_e$  – электронная теплоемкость)*. Эта часть теплоемкости может быть вычислена с помощью квантовой статистики Ферми. *Электронная теплоемкость металла  $C_e$  пропорциональна первой степени температуры и является сравнительно малой величиной. Ее вклад в теплоемкость металла становится существенным лишь при низких температурах* (порядка нескольких К), когда решетчатая теплоемкость  $C_V$  становится пренебрежимо малой. Электронную составляющую теплоемкости  $C_e$  определяют по формуле

$$C_e = 151,15 \cdot 10^{-6} \cdot V^{2/3} \cdot n^{1/3} \cdot T \text{ [Дж/К]}$$

где  $V$  – мольный объем ( $\text{см}^3$ ),  $n$  – число свободных электронов, приходящихся на атом. Для серебра  $C_e = 6,4 \cdot 10^{-4} T$  (Дж/К). Складывая эту величину с решетчатой теплоемкостью серебра  $C_V$  при весьма низких температурах ( $T \rightarrow 0$  К), получим

$$C_V(\text{Ag}) = 2,07 \cdot 10^{-4} T^3 + 6,4 \cdot 10^{-4} T \text{ (Дж/моль К)},$$

т.е. при низких температурах  $C_V$  и  $C_e$  становятся сопоставимыми величинами.

*У кристаллических тел с упорядоченным расположением спиновых магнитных моментов атомов (ферро- и антиферромагнетиков) существует дополнительная магнитная составляющая теплоемкости.* При температурах фазового перехода в парамагнитное состояние (в точке Кюри или в точке Нееля) эта составляющая теплоемкости испытывает резкий подъем, что является характерной особенностью фазовых переходов второго рода.

*Современная теория теплоемкости кристаллов выводит колебательный спектр, исходя из структуры и конкретных характеристик межатомных взаимодействий, при этом рассматриваются не только одноатомные, но и молекулярные многоатомные кристаллы. Учитывается ангармоничность колебаний, что особенно важно в области высоких температур.*

*Теория теплоемкости жидкости практически не разработана вследствие незавершенности теории жидкого состояния.* Вблизи температуры плавления теплоемкость жидкости, как правило, незначительно превышает теплоемкость твердого тела, что свидетельствует о несущественном изменении характера теплового движения при плавлении. Однако теплоемкости жидкостей при высоких температурах весьма отличаются от таких значений в точке плавления. *Теплоемкость большинства органических жидкостей плавно повышается с ростом температуры и может быть выражена в виде*

$$C_p = a + bT .$$

Так как при  $P = const$  многие органические жидкости существуют в небольшом интервале температур, то при приближенных расчетах можно не учитывать температурной зависимости теплоемкости. В области приведенных температур  $T_r \geq (0,7 - 0,9)$  теплоемкость жидкости велика и очень сильно зависит от температуры.

При отсутствии экспериментальных данных по теплоемкостям жидких неорганических соединений пользуются *правилами аддитивности Неймана-Коппа* или *Келли*. Согласно *Келли*, теплоемкость высококипящих соединений может быть оценена по формуле

$$C_p = 32,43m$$

где  $m$  – число атомов, входящих в молекулу соединения.

Для расчета теплоемкостей органических жидкостей предложено значительное число эмпирических методов, основанных на использовании атомно-групповых составляющих теплоемкостей. Может быть также использована корреляция между теплоемкостью жидкости и пара в точке кипения. *Для органических жидкостей разность теплоемкостей жидкости и пара в точке кипения примерно равна 44,4 Дж/моль К.* Однако для неорганических соединений это правило не выполняется: разность теплоемкостей жидкости и пара меняется в широких пределах (от 22,6 до 70 Дж/моль К).

*В гораздо меньших пределах меняется отношение теплоемкости пара к теплоемкости жидкости.* Для молекулярных неорганических соединений это отношение составляет примерно 0,65. Следовательно, теплоемкость жидкости  $C_p(ж)$  можно рассчитать через теплоемкость пара  $C_p(п)$  в точке кипения по формуле  $C_p(ж) = C_p(п)/0,65$ .

*Для газов вычисление теплоемкости сводится к определению средней энергии теплового движения отдельных молекул.* Для 1 моль идеального газа внутреннюю энергию можно представить в виде суммы:

$$U = U_0 + U_{\text{пост}} + U_{\text{вр}} + U_{\text{кол}} + U_{\text{эл}}, \quad (2.51)$$

где  $U_0$  – внутренняя энергия газа при 0 К, в которую включена энергия ядер и электронов при 0 К;  $U_{\text{пост}}$  – энергия поступательного движения молекул;  $U_{\text{вр}}$  – энергия вращательного движения молекул;  $U_{\text{кол}}$  – энергия колебательного движения ядер и групп атомов в молекуле;  $U_{\text{эл}}$  – энергия электронов в молекуле.

Последним слагаемым в уравнении (2.51) можно пренебречь, если температура газа не очень высокая, так как для возбуждения электронов требуется значительная энергия. Следовательно, теплоемкость многоатомного газа  $C_V$  будет складываться из следующих составляющих:

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} . \quad (2.52)$$



Согласно классической теории теплоемкости идеальных газов, основанной на законе Больцмана о равном распределении энергии по степеням свободы (закон равнораспределения), на одну степень свободы поступательного и вращательного движения молекулы приходится энергия

$$\frac{1}{2}kT \text{ (на 1 моль газа } \frac{1}{2}RT),$$

а на степень свободы колебательного движения приходится энергия

$$kT \text{ (на 1 моль газа } RT),$$

так как на потенциальную энергию гармонических колебаний молекулы приходится такая же тепловая энергия, как и на кинетическую,  $\frac{1}{2}kT$ . Поэтому на колебательную степень свободы приходится вдвое больше энергии, чем на одну степень свободы поступательного и вращательного движения.

Для одноатомного идеального газа число поступательных степеней свободы равно 3, и изохорная теплоемкость равна

$$C_V = 3/2R = 12,5 \text{ Дж/моль К,}$$

а изобарная теплоемкость –

$$C_P = C_V + R = 20,8 \text{ Дж/моль К.}$$

Отношение  $C_P/C_V = \gamma$  называют *адиабатическим коэффициентом*, который для одноатомных идеальных газов равен 1,67.

Двухатомная молекула помимо 3 поступательных степеней свободы имеет 2 вращательные степени свободы. Если атомы в таких молекулах не колеблются (молекула— жесткий ротатор), то число степеней свободы будет равно 5, тогда

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad C_P = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1,4.$$

Для трехатомных нелинейных молекул (без учета колебательных степеней свободы) число степеней свободы равно 6, тогда

$$C_V = \frac{6}{2}R, \quad C_P = \frac{8}{2}R, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1,33.$$

Теплоемкость многоатомного идеального газа, согласно классической теории теплоемкости, вычисляется по уравнению

$$C_V = (3 + r + 2s) \cdot \frac{R}{2} \tag{2.53}$$

где  $r$  – число вращательных степеней свободы,  $s$  – число колебательных степеней свободы. Число колебательных степеней свободы

$$s = 3m - 5 \text{ для линейных молекул}$$

$$\text{и } s = 3m - 6 \text{ для нелинейных молекул,}$$

где  $m$  – число атомов в молекуле газа.

Следовательно, максимальная теплоемкость идеального газа  $C_P$  по классической теории будет определяться соотношениями:

для линейных молекул:

$$C_p = C_V + R = (3 + 2 + 6m - 10) \cdot \frac{R}{2} + 2 \frac{R}{2} = (3 + 2 + 6m - 10 + 2) \cdot \frac{R}{2} = (6m - 3) \cdot \frac{R}{2},$$

$$C_p = (3m - 1,5)R; \tag{2.54}$$

для нелинейных молекул:

$$C_p = C_V + R = (3 + 3 + 6m - 12) \cdot \frac{R}{2} + 2 \frac{R}{2} = (6m - 4) \cdot \frac{R}{2},$$

$$C_p = (3m - 2)R. \quad (2.55)$$

Вычисленные по уравнениям (2.54) и (2.55) теплоемкости газов при обычных температурах соответствуют определенным экспериментально только для одноатомных (инертных) газов. Так, для двухатомного газа, согласно (2.54)  $C_V = 7/2R$ , а опытное значение  $C_V = 5/2 R$ .

Такое расхождение теории и эксперимента связано с тем, что при вычислении теплоемкости необходимо учитывать квантовые эффекты, т.е. пользоваться квантовой статистикой. *Согласно квантовой механике, всякая система частиц, совершающих колебания и вращения, может обладать лишь определенными дискретными значениями энергии. Если энергия теплового движения в системе недостаточна для возбуждения колебаний определенной частоты, то эти колебания не вносят своего вклада в теплоемкость системы. Соответствующая степень свободы оказывается «замороженной» – к ней не применим закон равномерного распределения.*

*Температура, при достижении которой закон равномерного распределения оказывается применимым к вращательным и колебательным степеням свободы, определяется квантово-механическим соотношением*

$$T \gg \frac{h\nu}{k},$$

где  $\nu$  – частота колебаний. Величину  $h\nu/k$ , как уже отмечалось, называют *характеристической температурой*.

Интервалы между вращательными уровнями энергии двухатомной молекулы, деленные на  $k$ , составляют всего несколько К и лишь для легких молекул (молекул водорода) достигают сотни К. Поэтому *вращательные степени свободы при обычных температурах подчиняются закону равномерного распределения*. Интервалы между колебательными уровнями энергии достигают нескольких тысяч К, поэтому *при обычных температурах они «заморожены» и закон равномерного распределения не применим к колебательной части теплоемкости*. При понижении температуры  $C_{\text{кол}}$  быстро убывает, стремясь к нулю. Этим объясняется то обстоятельство, что при обычных температурах колебательная часть теплоемкости практически отсутствует и теплоемкость  $C_V$  моля двухатомного газа равна  $5/2R$  вместо  $7/2R$ .

Таким образом, *согласно классической теории, теплоемкость идеальных газов может принимать значения только кратные  $1/2R$ , они не должны зависеть от температуры и, при одинаковой атомности и структуре молекул, от природы вещества*.

Экспериментально установлено, что слабо зависит от температуры только теплоемкость одноатомных газов. Теплоемкость же многоатомных газов увеличивается с ростом температуры. Зависимость теплоемкости газов от температуры можно описать с помощью *квантовой теории теплоемкости Эйнштейна*.

*Если рассматривать каждую колебательную степень свободы как гармонический линейный осциллятор с частотой  $\nu$ , то ее теплоемкость, согласно Эйнштейну, равна*

$$C_{\text{кол}} = R \left( \frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} = C_E \left( \frac{\Theta}{T} \right), \quad (2.56)$$

где  $\Theta = hv/k$  – характеристическая температура,  $C_E(\Theta/T)$  – функция Планка-Эйнштейна.

В общем случае каждой колебательной степени свободы молекулы соответствует собственная частота колебаний  $\nu$ , следовательно, своя характеристическая температура  $\Theta$ . Однако в некоторых молекулах может совершаться несколько колебаний с одинаковой частотой. Такие колебания называются *вырожденными*, а число колебаний с одинаковой частотой – *кратностью вырождения*. Таким образом, для расчета изохорной теплоемкости газа получаем следующие уравнения:

Для линейных молекул:

$$C_V = \frac{5}{2}R + \sum_{i=1}^s C_E(\Theta_i/T); \quad (2.57)$$

Для нелинейных молекул:

$$C_V = \frac{6}{2}R + \sum_{i=1}^s C_E(\Theta_i/T) = 3R + \sum_{i=1}^s C_E(\Theta_i/T); \quad (2.58)$$

Частоты колебаний молекул находят по инфракрасным спектрам поглощения и спектрам комбинационного рассеяния молекул. В справочниках приводятся данные о частотах колебаний и характеристических температурах  $\Theta$ , затем по отношению  $\Theta/T$  (аргумента функции Планка-Эйнштейна) по справочнику определяют  $C_E$  – колебательную составляющую теплоемкости, соответствующую данной частоте.

Метод Эйнштейна позволяет оценивать теплоемкость газов с точностью  $\pm 1,5\%$ , если расчеты ведутся в интервале температур от 293 К и выше.

Следует отметить, что теория теплоемкости, особенно для веществ в конденсированном состоянии, полностью не разработана. Поэтому наиболее надежный путь представления зависимости теплоемкости веществ от температуры состоит в использовании эмпирических формул. Экспериментальные данные зависимости теплоемкости  $C_p$  от температуры выражают в виде многочленов

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (2.59)$$

(обычно для простых и неорганических веществ),

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (2.60)$$

(обычно для органических веществ).

Необходимо иметь в виду, что эти многочлены передают зависимость  $C_p$  от  $T$  только при высоких температурах. В справочниках для каждого вещества приводятся величины коэффициентов  $a$ ,  $b$  и т.д. и указывается температурный интервал, в котором эти коэффициенты можно использовать.

## § 2.7. Адиабатическое расширение газа. Уравнение адиабаты идеального газа.

В любой термодинамической системе (*простой* или *сложной*) могут протекать три процесса: *изотермический* ( $T = const$ ), *адиабатический* ( $Q = 0$ ) и *политропный* ( $C = const$ ,  $C$  – теплоемкость). В *простой* системе, в которой *внешним параметром* является объем  $V$ , а сопряженной ему обобщенной силой – давление  $P$ , возможны еще два процесса: *изохорный* ( $V = const$ ) и *изобарный* ( $P = const$ ). Эти пять процессов (изотермический, адиабатический, политропный, изохорный, изобарный) считаются основными в термодинамике, причем адиабатический процесс является частным случаем политропного.

Уравнения изохорного, изобарного, изотермического процессов для идеального газа получаются из уравнения состояния Клапейрона-Менделеева:

$PV = const$  – уравнение изотермы;

$P = aT$ , где  $a = R/V = const$  – уравнение изохоры;

$V = a_1T$ ,  $a_1 = R/P = const$  – уравнение изобары.

Получим уравнения политропы и адиабаты идеального газа.

Для политропного процесса  $\delta Q = CdT$ , где  $C = const$  (для адиабатического процесса  $C = 0$ ), поэтому согласно первому закону термодинамики

$$\delta Q = dU + PdV$$

с учетом

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

получим

$$CdT = C_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (2.61)$$

Используя соотношение (2.39)

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

уравнение (2.61) можно представить в виде

$$(C - C_V)dT = \frac{C_P - C_V}{(\partial V / \partial T)_P} dV \quad (2.62)$$

Если  $C \neq C_V$ , то

$$0 = \frac{C_P - C_V}{(\partial V / \partial T)_P} dV - (C - C_V)dT = \frac{C_P - C_V}{(\partial V / \partial T)_P} dV + (C_V - C)dT$$

$$dT + \frac{C_P - C_V}{C_V - C} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0 \quad (2.63)$$

Уравнение (2.63) является дифференциальным уравнением политропы в переменных  $T$  и  $V$ . В переменных  $P$  и  $V$  уравнение политропы можно получить, если найти  $dT$  из термического уравнения состояния  $T = T(P, V)$

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (2.64)$$

и подставив (2.64) в (2.63), получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \frac{C_P - C_V}{C_V - C} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left[1 + \frac{C_P - C_V}{C_V - C}\right] \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0 = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left[\frac{C_V - C + C_P - C_V}{C_V - C}\right] \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \frac{C_P - C}{C_V - C} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0 \end{aligned} \quad (2.65)$$

Для адиабатического процесса  $C = 0$  и уравнение адиабаты имеет вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0 \quad (2.66)$$

где  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  – адиабатический коэффициент.

Обозначив отношение  $\frac{C_P - C}{C_V - C} = n$  (показатель политропы), получим в общем случае:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + n \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0. \quad (2.65)$$

Подставив в уравнения (2.65), (2.66) производные  $(\partial T/\partial P)_V$  и  $(\partial T/\partial V)_P$ , определяемые из уравнения  $PV = RT$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{R}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{P}{R},$$

получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = \frac{V}{R} dP + \gamma \frac{P}{R} dV = VdP + \gamma PdV = 0 \\ \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \end{aligned} \quad (2.67)$$

$$\frac{dP}{P} + n \frac{dV}{V} = 0, \quad (2.68)$$

Проинтегрировав последние уравнения, полагая, что  $C_P$ ,  $C_V$  и  $C$  идеального газа не зависят от давления и объема (закон Джоуля), получим уравнения политропы и адиабаты:

$$\int \frac{dP}{P} + \int n \frac{dV}{V} = \int d \ln P + n \int d \ln V = \int 0$$

$$\ln P + n \ln V = \ln(PV^n) = \text{const}'$$

$$PV^n = \text{const} \quad \text{– уравнение политропы,} \quad (2.69)$$

$$PV^\gamma = \text{const} \quad \text{– уравнение адиабаты} \quad (2.70)$$

В переменных  $V$  и  $T$  уравнение адиабаты имеет вид

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (2.71)$$

так как

$$\text{const} = PV^\gamma = \frac{RT}{V} V^\gamma = RTV^{\gamma-1}.$$

В переменных  $P$  и  $T$  уравнение адиабаты имеет вид

$$P^{1-\gamma}T^\gamma = const, \quad (2.72)$$

так как

$$const = PV^\gamma = P\left(\frac{RT}{P}\right)^\gamma = P^{1-\gamma}R^\gamma T^\gamma.$$

Уравнения адиабат (2.70), (2.71), (2.72) называются **уравнениями Пуассона**.

Используя уравнения адиабат идеального газа, можно получить несколько уравнений для работы равновесного адиабатического процесса. Так как для адиабатического процесса

$$dU + \delta W = 0,$$

а

$$dU = C_V dT,$$

то

$$\delta W = -C_V dT.$$

Поэтому работа расширения одного моля идеального газа равна

$$W = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_1 - T_2) = \frac{C_V}{R} (P_1 V_1 - P_2 V_2), \quad (2.73)$$

а так как  $C_p - C_V = R$  и  $C_p / C_V = \gamma$ , то

$$W = \frac{C_V}{C_p - C_V} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2). \quad (2.74)$$

На практике условиям адиабатического расширения отвечает быстрое (мгновенное) проведение процессов, когда сравнительно медленно протекающий теплообмен мало влияет на изменение внутренней энергии и температуры. Так, при адиабатическом сжатии газа ударной волной газ не успевает отдать выделившуюся теплоту и сильно нагревается. При адиабатическом расширении газа с совершением работы против внешних сил и сил взаимного притяжения молекул происходит его охлаждение, что используется в процессе сжижения газов. Адиабатическое размагничивание парамагнитных солей позволяет получать температуры, близкие к абсолютному нулю.

Уравнения равновесных процессов можно изобразить в виде диаграмм (графиков) на плоскости в координатах давление – объем:  $PV^n = const$ .

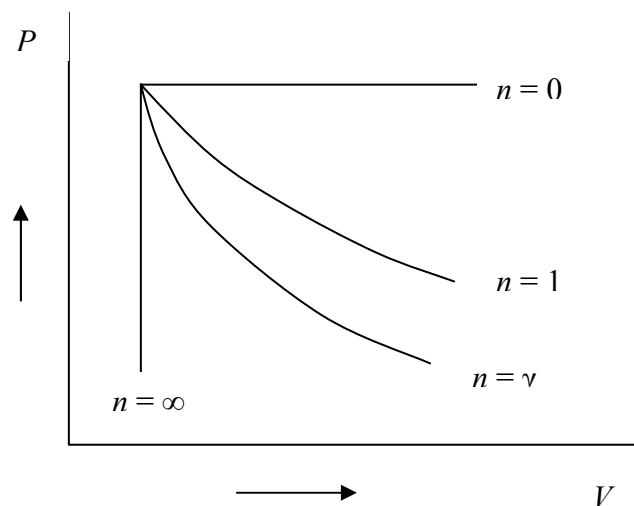


Рис. 2.1. Простейшие политропные процессы

Элемент площади на этой плоскости изображает работу. Через каждую точку на плоскости  $P$ – $V$  можно провести изотерму и адиабату. Наклон этих кривых к оси абсцисс (объему) определяется производными  $(\partial P/\partial V)_T$  и  $(\partial P/\partial V)_Q$ , которые вычисляются для идеального газа из уравнения состояния и уравнении адиабаты.

Для изотермы  $P = RTV^{-1}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} = -\frac{P}{V}$$

а для адиабаты  $P = \text{const} \cdot V^{-\gamma}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_Q = -\gamma \frac{\text{const}}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{PV^\gamma}{V^\gamma \cdot V} = -\gamma \frac{P}{V},$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_Q = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.75)$$

Поскольку  $\gamma = C_p/C_v > 1$ , то на плоскости  $P$ – $V$  адиабата наклонена сильнее к оси абсцисс, чем изотерма. Следовательно, **работа адиабатического расширения идеального газа меньше работы изотермического его расширения при одинаковом изменении его объема.**

## § 2.8. Термохимия. Закон Гесса.

При химических реакциях происходит изменение внутренней энергии, так как в ходе реакции связи в исходных веществах разрушаются и образуются новые связи продуктов реакции с другой энергией. *Изменение внутренней энергии при химических реакциях* может происходить только *путем теплообмена* (поглощения или выделения теплоты) и *совершения работы*. Работа химических реакций невелика и ее можно вычислить. Теплоты же реакций бывают значительными и их необходимо учитывать при проектировании установок и при работе в лаборатории.

*Раздел химической термодинамики, в котором изучают тепловые эффекты реакций, называют термохимией.*

В химии чаще совершаются процессы при постоянном давлении, чем при постоянном объеме. Если при этом совершается только работа расширения ( $P = \text{const}$ ), то первый закон термодинамики можно записать

$$\delta Q_p = dU + PdV = d(U + PV) = dH \quad (2.76)$$

или в интегральной форме

$$Q_p = \Delta_r H \quad (2.77)$$

где  $\Delta_r H$  – изменение энтальпии реакции.

При проведении реакции при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ )

$$Q_v = \Delta_r U, \quad (2.78)$$

где  $\Delta_r U$  – изменение внутренней энергии реакции.

Теплоту  $Q_p$ , выражаемую соотношением (2.77), называют **тепловым эффектом реакции при постоянном давлении или энтальпией реакции**; а теплоту  $Q_v$ , выражаемую соотношением (2.78), – **тепловым эффектом реакции при постоянном объеме.**

В термохимии вместо «теплота химической реакции» используют термин «тепловой эффект химической реакции», причем эти термины не тождественны. Если реакция протекает необратимо при постоянном давлении или постоянном объеме, а продукты имеют ту же температуру, что и исходные вещества, то теплоту, выделяемую или поглощаемую в таком процессе, называют тепловым эффектом химической реакции.

В 1840 году русским академиком Г.И. Гессом опытным путем было установлено, что *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания (промежуточных стадий), а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы* (т.е. состоянием исходных веществ и продуктов реакции) – *закон Гесса*. Закон Гесса является основным законом термохимии и представляет собой химическое выражение первого закона термодинамики.

Далее, можно записать, что

$$Q_V = (\Delta_r U)_V,$$

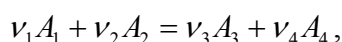
а при  $P = const$

$$Q_P = (\Delta_r U)_P + P\Delta V.$$

Таким образом, при условии, что  $(\Delta_r U)_V = (\Delta_r U)_P$ , получаем

$$Q_P - Q_V = P\Delta V, \quad (2.79)$$

т.е. *разность тепловых эффектов при постоянном давлении и постоянном объеме равна работе расширения (сжатия) системы при завершении изобарно-изотермической реакции*. Если в системе протекает реакция



где  $A_1, A_2$  – исходные вещества;  $A_3, A_4$  – продукты реакции;

$\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты.

Если все  $A_i$  – идеальные газы, то при  $T = const$

$$P\Delta V = \Delta \nu \cdot RT$$

где  $\Delta \nu = (\nu_3 + \nu_4) - (\nu_1 + \nu_2)$ . Подставив  $P\Delta V = \Delta \nu \cdot RT$  в уравнение (2.79), получим

$$Q_P - Q_V = \Delta \nu \cdot RT. \quad (2.80)$$

Соотношение (2.80) будет выполняться и для реальных газов при невысоких давлениях. Если в реакции кроме газов участвуют твердые или жидкие вещества, то при вычислении  $\Delta \nu$  учитываются стехиометрические коэффициенты только при газообразных веществах. Для реакции с веществами в *конденсированном состоянии*  $\Delta \nu \approx 0$  и  $Q_P \approx Q_V$ .

В химической термодинамике и технологии чаще рассматриваются изобарные процессы, для которых  $Q_P = \Delta H$ . Поэтому термин «тепловой эффект химической реакции» заменяют термином «*энтальпия реакции*», понимая под последним изменение энтальпии при протекании химической реакции.

Энтальпия реакции  $\Delta_r H$  может быть больше нуля ( $\Delta_r H > 0$ ) – такие реакции называются *эндотермическими реакциями*, и меньше нуля ( $\Delta_r H < 0$ ) – такие реакции называются *экзотермическими реакциями*.

Огромное значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет определять энтальпии реакций, недоступных для непосредственного измерения или ранее не изученных. При этом пользуются следующими следствиями из закона Гесса.



**Первое следствие.**

*Энтальпия реакции (тепловой эффект химической реакции) равен сумме энтальпий образования теплот образования) продуктов реакции минус сумма энтальпий образования исходных веществ.*

Для реакции  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$  согласно следствию

$$\Delta_r H = \sum \nu_i \Delta_f H_i(\text{продукты}) - \sum \nu_i \Delta_f H_i(\text{исходные в - ва}) \quad (2.81)$$

где  $\Delta_f H_i$  – энтальпия образования вещества.

*Сопоставление энтальпий реакций и проведение термодинамических расчетов привело к необходимости введения понятий **стандартных энтальпий и стандартных состояний веществ**. Состояние системы, при котором значение термодинамической функции принимается за начало ее отсчета, называют **стандартным состоянием**.*

**Стандартное состояние** в соответствии с рекомендациями ИЮПАК выбрано следующим образом:

а) температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы  $T = T$  (системы);

б) давление над веществом или давление газообразного вещества в стандартном состоянии ( $P_0$ ) равно **1 бар** ( $P_0 = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ );

в) для *газообразных веществ* в качестве стандартного состояния выбирают *гипотетическое состояние в виде идеальных газов при давлении 1 бар, а их энтальпии равны энтальпиям реальных газов*;

г) для *жидких и твердых (кристаллических) веществ* в качестве стандартных выбирают их *наиболее устойчивые физические состояния* при данной температуре и давлении  $P_0 = 1$  бар. Исключения сделаны для фосфора и олова. Их стабильные модификации – ромбический черный фосфор и кубическая модификация серого олова – трудно доступны. Поэтому за стандартное состояние принимают *белый фосфор и белое олово (δ-олово)*.

Для проведения термодинамических расчетов необходимы данные о термодинамических свойствах веществ при любой температуре, поэтому удобно задать некоторое значение температуры  $T_0$ , которое принимают за начало отсчета. В качестве  $T_0$  используют температуру, равную **298,15 К** (для краткости **298 К**). За **стандартное условие**, в котором находится вещество, принимают его **стандартное состояние при 298,15 К**.

Сейчас можно дать определение *стандартной энтальпии образования вещества*

$$\Delta_f H^\circ,$$

где верхний индекс «°» указывает на стандартное состояние. *Стандартной энтальпией образования называют изобарный тепловой эффект химической реакции образования 1 моль данного вещества из соответствующих простых веществ при условии, что как рассматриваемое сложное вещество, так и простые вещества находятся в стандартных состояниях.*

В справочниках стандартные энтальпии образования чаще всего приводятся для температуры  $T_0 = 298,15 \text{ К}$  и обозначают  $\Delta_f H^\circ(298)$  или  $\Delta_f H_{298}^\circ$ . Индекс  $f$  от английского слова formation.

Для **простых (базисных) веществ в стандартном состоянии**  $\Delta_f H^\circ = 0$  (нуль отсчета).

**Второе следствие.**

Энтальпия реакции равна разности между суммой теплот сгорания **исходных веществ** и суммой теплот сгорания **продуктов реакции**. Чаще всего этим следствием пользуются для вычисления энтальпий реакций с участием *органических веществ*.

Теплотой сгорания называют тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль вещества до высших оксидов при данных условиях ( $P, T$ ). Сгорание считается полным, когда углерод, водород, азот, сера, хлор и бром, входящие в соединение, превращаются соответственно в диоксид углерода, жидкую воду, молекулярный азот, диоксид серы и галогенводородную кислоту.

Современная калориметрия позволяет определить теплоту сгорания с точностью до сотых долей процента. Суммарная погрешность в определении теплоты сгорания зависит от точности анализа продуктов сгорания. Экспериментально при сжигании в калориметрической бомбе определяют теплоту сгорания при постоянном объеме

$$(Q_c)_V = \Delta_c U$$

(индекс «с» от combustion – сгорание). Из полученной величины затем вычисляют *стандартную теплоту (энтальпию) сгорания при постоянном давлении*  $\Delta_c H^\circ$ .

*Стандартной теплотой сгорания называют тепловой эффект процесса, когда исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии.*

Для реакции  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ , согласно второму следствию из закона Гесса справедливо

$$\Delta_r H^\circ = (\nu_1 \Delta_c H_1^\circ + \nu_2 \Delta_c H_2^\circ) - (\nu_3 \Delta_c H_3^\circ + \nu_4 \Delta_c H_4^\circ) \quad (2.82)$$

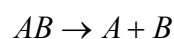
**Третье следствие из закона Гесса.** *Тепловой эффект разложения химического соединения равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.* Разложение и образование соединения можно представить в виде цикла, изменение функции состояния в котором, как известно, равно нулю.

**Четвертое следствие из закона Гесса.** *Если из различных исходных веществ получают одни и те же продукты, то разность тепловых эффектов этих двух реакций равна тепловому эффекту перехода одного исходного вещества в другое.* Если же, наоборот, из одинаковых исходных веществ образуются различные продукты, то разность между тепловыми эффектами этих реакций равна тепловому эффекту перехода одного конечного продукта в другой.

**Пятое следствие из закона Гесса.** *Тепловой эффект реакции, протекающей в газовой фазе, равен сумме энергий связи исходных веществ минус сумма энергий связи продуктов реакции:*

$$\Delta_r H = \sum \nu_i \varepsilon_i(\text{исходные вещества}) - \sum \nu_i \varepsilon_i(\text{продукты}), \quad (2.82a)$$

где  $\varepsilon_i$  – энергия связи. Энергия связи – это минимальная энергия, необходимая для удаления фрагментов ( $A$  и  $B$ ) молекулы  $AB$  на бесконечно большое расстояние друг от друга при температуре абсолютного нуля:



Энергию связи часто обозначают  $D_0$  и для двухатомных молекул отождествляют с энергией диссоциации при абсолютном нуле. Понятие «энергия связи» следует отличать от

понятия «энергия разрыва связи», так как эти понятия совпадают только в случае двухатомных молекул. Энергия разрыва связей СН у молекулы метана при последовательном удалении атомов водорода равна 435,1; 457,7; 430,1; 438,9 кДж/моль. Энергия же связи СН равна их усредненной величине 415,45 кДж/моль. Использование соотношения (2.82a) как следствия из закона Гесса требует принятия дополнительного условия об аддитивности и неизменности энергий связи при переходе от одной молекулы к другой. Опыт показывает, что использование принципа аддитивности связей весьма ограничено, поэтому вычисление теплового эффекта реакции по энергиям связи не является точным, но в ряде случаев является полезным.

*Закон Гесса и следствия из него дают возможность оперировать с термодимическими уравнениями как с алгебраическими (т.е. складывать, вычитать, почленно делить или умножать на постоянный множитель), если только тепловые эффекты этих реакций относятся к одинаковым условиям.*

Термодимические уравнения отличаются от обычных тем, что нижний индекс после формулы указывает агрегатное состояние вещества и справа от уравнения реакции записывается величина теплового эффекта. Конкретные примеры использования закона Гесса и следствий из него для вычисления тепловых эффектов разбираются на практических и лабораторных занятиях.

## § 2.9. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.

### Уравнение Кирхгоффа.

Запишем уравнение химической реакции в общем виде



где символы  $A_i$  обозначают вещества в любом агрегатном состоянии,  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты.

Каждый из участников этой реакции имеет определенную *мольную энтальпию*  $H_i$ . Если реакция совершила один пробег, т.е. вступило в реакцию число молей каждого вещества, равное стехиометрическому коэффициенту, то изменение энтальпии (*энтальпия реакции*) будет равно алгебраической сумме энтальпий компонентов (стехиометрические коэффициенты продуктов реакции берутся со знаком плюс, а исходных веществ – со знаком минус):

$$\Delta_r H = \sum v_i H_{i(\text{продукты})} - \sum v_i H_{i(\text{исходные вещества})} \quad (2.84)$$

Продифференцируем уравнение (2.84) по температуре при постоянном давлении

$$\frac{\partial}{\partial T} (\Delta_r H)_P = \sum v_i \left( \frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P = v_3 \left( \frac{\partial H_3}{\partial T} \right)_P + v_4 \left( \frac{\partial H_4}{\partial T} \right)_P - v_1 \left( \frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_P - v_2 \left( \frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_P \quad (2.85)$$

Но  $(\partial H_i / \partial T)_P = C_{P_i}$  – истинная теплоемкость  $i$ -го компонента, поэтому получим

$$\left( \frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_P = v_3 C_{P_3} + v_4 C_{P_4} - v_1 C_{P_1} - v_2 C_{P_2} = \sum v_i C_{P_i} \quad (2.86)$$

Алгебраическую сумму  $\sum \nu_i C_{P_i}$  записывают в виде  $\Delta C_P$ , тогда

$$\left( \frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P. \quad (2.87)$$

Температурный коэффициент энтальпии реакции  $(\partial \Delta_r H / \partial T)_P$  равен разности сумм теплоемкостей продуктов реакции и сумм теплоемкостей исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

При стандартном давлении частную производную можно заменить полной:

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta C_P^\circ. \quad (2.88)$$

Если реакция протекает при постоянном объеме, то будет выполняться соотношение

$$\frac{d\Delta_r U^\circ}{dT} = \Delta C_V^\circ. \quad (2.89)$$

Уравнения (2.88), (2.89) были получены **Кирхгоффом** в 1858 году и называются **уравнениями Кирхгоффа**.

Согласно уравнению (2.88), знак температурного коэффициента энтальпии реакции определяется знаком  $\Delta C_P$ :

Если  $\Delta C_P^\circ > 0$ , то  $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} > 0$  и тепловой эффект увеличивается с ростом температуры.

Если  $\Delta C_P^\circ < 0$ , то  $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} < 0$  и тепловой эффект уменьшается с ростом температуры.

Если  $\Delta C_P^\circ = 0$ , то тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

Проинтегрировав уравнение (2.88) в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , получим **уравнение Кирхгоффа в интегральной форме**:

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^\circ dT, \quad (2.90)$$

где  $\Delta_r H^\circ(T_1)$  – энтальпия реакции при температуре  $T_1$ , чаще всего  $T_1 = 298,15$  К.

Для вычисления интеграла необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры для всех веществ, что не всегда возможно. Поэтому уравнение Кирхгоффа (2.90) применяют в трех приближениях.

1). При наиболее грубом приближении полагают  $\Delta C_P = 0$ , т.е. суммарные теплоемкости продуктов и исходных веществ считаются равными и энтальпия реакции не зависит от температуры. Этим приближением пользуются при отсутствии сведений о теплоемкостях некоторых участников реакции.

2). Во втором приближении считают

$$\Delta C_P = \sum \nu_i C_{P_i} = const$$

и при интегрировании уравнения (2.88)  $\Delta C_P$  в таком случае можно вынести за знак интеграла:

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta C_P^\circ \cdot (T_2 - T_1), \quad (2.91)$$

Последнее уравнение применяют только для небольшого интервала температур, в котором известны величины теплоемкостей реагентов.

3). В наиболее точном приближении используют зависимость всех теплоемкостей веществ  $C_{Pi}$  от температуры

$$C_{Pi} = a_i + b_i T + c'_i T^{-2} + c T^2$$

тогда

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2} + \Delta c T^2,$$

$$\text{где } \Delta a = \sum \nu_i a_i, \Delta b = \sum \nu_i b_i, \Delta c' = \sum \nu_i c'_i, \Delta c = \sum \nu_i c_i;$$

$a_i, b_i, c'_i, c_i$  – соответствующие коэффициенты в выражении для теплоемкости  $i$ -го химического соединения.

Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(T) &= \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT = \\ &= \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2} + \Delta c T^2) dT = \\ &= \Delta_r H^\circ_{298} + \Delta a (T - 298,15) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298,15^2) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298,15^3). \end{aligned} \quad (2.92)$$

Уравнение (2.92) можно использовать в том интервале температур, для которого определены коэффициенты температурной зависимости теплоемкости реагентов. Если реагент в данном температурном интервале испытывает фазовое превращение, то необходимо учесть изменение энтальпии в этом превращении.

Вычисление теплового эффекта реакции по уравнению Кирхгофа значительно упрощается, если воспользоваться вместо температурных рядов средними теплоемкостями для реагентов. Средней теплоемкостью вещества в интервале  $298,15 - T$  называется величина, вычисляемая по формуле

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{298,15}^T C_p dT}{T - 298,15}.$$

Тогда после интегрирования уравнения Кирхгофа от  $298,15$  К до  $T$  получим

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \bar{C}_p dT = \Delta_r H^\circ_{298} + \Delta \bar{C}_p \cdot (T - 298,15), \quad (2.93)$$

где  $\Delta \bar{C}_p = \sum \nu_i \bar{C}_{pi}$  – разность средних теплоемкостей веществ, участвующих в реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов) в интервале пересчета. Для рассматриваемой реакции

$$\Delta \bar{C}_p = (\nu_3 \bar{C}_{p3} + \nu_4 \bar{C}_{p4}) - (\nu_1 \bar{C}_{p1} + \nu_2 \bar{C}_{p2}), \quad (2.94)$$

где  $\bar{C}_{pi}$  – средняя теплоемкость реагента в температурном интервале  $298 - T$ , их значения приводятся в справочниках.

Наиболее просто тепловой эффект реакции при  $T > 298$  К вычисляется, если имеются справочные данные по высокотемпературным составляющим энтальпий реагентов

$$[H^\circ(T) - H^\circ(298)] = [H_T^\circ - H_{298}^\circ] = \int_{298,15}^T C_p dT \quad \text{или} \quad [H^\circ(T) - H^\circ(0)] = [H_T^\circ - H_0^\circ] = \int_0^T C_p dT.$$

Тогда уравнение Кирхгофа (2.90) запишется

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r [H_T^\circ - H_{298}^\circ], \quad (2.95)$$

или

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H_0^\circ + \int_0^T \Delta C_p dT = \Delta_r H_0^\circ + \Delta_r [H_T^\circ - H_0^\circ], \quad (2.96)$$

где  $\Delta_r H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{298i}^\circ$  – энтальпия реакции при 298,15 К;

$\Delta_r H_0^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{0i}^\circ$  – энтальпия реакции при 0 К;

$\Delta_r [H_T^\circ - H_{298}^\circ] = \sum \nu_i [H_T^\circ - H_{298}^\circ]_i$  или  $\Delta_r [H_T^\circ - H_0^\circ] = \sum \nu_i [H_T^\circ - H_0^\circ]_i$  – разность приращений энтальпий веществ, участвующих в реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Например, энтальпия реакция при абсолютном нуле может быть получена из выражения:

$$\Delta_r H_0^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - \Delta_r [H_{298}^\circ - H_0^\circ].$$

### Глава 3. Второй закон термодинамики и его приложения.

#### § 3.1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.

Наши наблюдения показывают что *многие процессы происходят самопроизвольно (спонтанно), другие нет*. Газ расширяется и заполняет весь предоставленный ему объем, но спонтанно не сжимается. Горячие тела остывают до температуры окружающей среды, но самопроизвольно не становятся горячее, чем окружающая среда. *Многие химические реакции в одном направлении протекают быстрее, чем в другом*. При сгорании алмаза образуется горячий диоксид углерода, но нагревание диоксида углерода не приводит к образованию алмаза. Следовательно, *существует что-то, что определяет направление самопроизвольного изменения – изменения, тенденция к которому существует у всех веществ, если этому не мешают внешние воздействия*. Можно сжать газ до меньшего объема, получить более низкую температуру, чем температура окружающей среды, можно синтезировать алмазы, но *на осуществление этих процессов необходимо затратить работу*.

*Процессы, происходящие спонтанно без внешних воздействий, называются самопроизвольными*. Их иногда называют *положительными*, так как при их протекании можно получить работу. Хотя самопроизвольные процессы разнообразны, они обладают определенными характерными признаками:

1. В этих процессах *часть энергии переходит в теплоту*. Обратного самопроизвольного процесса превращения теплоты в механическую, электрическую, световую или другие виды энергии нкогда не наблюдается.
2. Их можно использовать для получения работы. По мере протекания самопроизвольного процесса система теряет способность производить работу.
3. В самопроизвольном процессе *конечное состояние более вероятно, чем исходное*.
4. Самопроизвольные процессы *термодинамически необратимы*.

*Несамостоятельными (отрицательными) называются процессы, для осуществления которых необходимо подвести энергию извне*.

Что же определяет направление самопроизвольного процесса? Может, энергия системы стремится к минимуму? Но, согласно первому закону термодинамики, в любом процессе энергия сохраняется, следовательно, нельзя утверждать, что все стремится к состоянию с минимальной энергией. Например, идеальный газ самопроизвольно расширяется в вакуум. Однако при постоянной температуре его внутренняя энергия не изменяется.

Кроме того, *если энергия системы в результате самопроизвольного процесса уменьшилась, то энергия окружающей среды увеличилась на ту же величину*. Но увеличение энергии окружающей среды было также спонтанно, как и уменьшение энергии системы. Однако, *хотя общая энергия остается постоянной, при самопроизвольном процессе происходит распределение энергии, ее диссипация – переход части энергии упорядоченных процессов в энергию неупорядоченных процессов и в итоге в теплоту* (латинское *dissipatio* – рассеяние). **Диссипация** – это максимально равномерное распределение энергии или вещества, при котором выравниваются интенсивные параметры систем. Такое состояние является наиболее вероятным.

При самопроизвольном процессе энергия рассеивается, из более упорядоченной формы переходит в беспорядочное, хаотическое движение молекул. Обратный процесс превращения хаотического движения молекул в упорядоченное маловероятно; чтобы он произошел, необходимо затратить работу. Поэтому обращение самопроизвольного процесса возможно лишь при использовании энергии, получаемой при другом самопроизвольном процессе, т.е. должна иметь место компенсация: отрицательный процесс должен компенсироваться положительным.

Таким образом, направлением процесса управляет необратимое рассеивание энергии. Второй закон термодинамики дает количественную характеристику самопроизвольности (необратимости) процесса через функцию состояния — *энтропию*.

### § 3.2. Второй закон термодинамики. Энтропия.

Второй закон термодинамики, как и первый, является постулатом, обоснованным многовековым опытом человечества. Открытию этого закона способствовало изучение тепловых машин. Французский ученый **С. Карно** первым показал (1824 г.), что любая тепловая машина должна содержать помимо источника теплоты (нагревателя) и рабочего тела (пар, идеальный газ и др.), совершающего термодинамический цикл, также и холодильник, имеющий температуру обязательно более низкую, чем температура нагревателя. Коэффициент полезного действия  $\eta$  такой тепловой машины, работающей по обратимому циклу (*циклу Карно*), не зависит от природы рабочего тела, совершающего этот цикл, а определяется только температурами нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$  (*теорема Карно-Клаузиуса*):

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (3.1)$$

где  $Q_1$  – количество теплоты, сообщенное рабочему телу при температуре  $T_1$  от нагревателя;  $Q_2$  – количество теплоты, отданное рабочим телом при температуре  $T_2$  холодильнику.

Второй закон термодинамики представляет собой обобщение вывода Карно на произвольные термодинамические процессы, протекающие в природе. Известно несколько формулировок этого закона.

**Клаузиус** (1850 г.) сформулировал *второй закон термодинамики* следующим образом: *невозможен процесс, при котором теплота переходила бы самопроизвольно от тел более холодных к телам более горячим.*

Независимо от Клаузиуса **У. Томсон (Кельвин)** (1851 г.) дал такую формулировку этому закону: *невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к совершению механической работы и соответствующему охлаждению резервуара.*

Постулат Томсона может быть сформулированным и так: *вечный двигатель второго рода невозможен. Вечным двигателем второго рода называют устройство, которое без компенсации полностью превращало бы периодически теплоту какого-либо тела (В.Оствальд).* Под *компенсацией* понимают изменение состояния рабочего тела или отдачу части теплоты рабочим телом другим телам и изменение термодинамического состояния этих тел при круговом процессе превращения теплоты в работу. *Второй закон термодинамики устанавливает, что без компенсации в круговом процессе ни один джо-*



уль теплоты нельзя превратить в работу. Работа же превращается в теплоту полностью без всякой компенсации. Последнее связано, как отмечалось ранее, с самопроизвольностью процесса рассеивания (обесценивания) энергии.

Второй закон термодинамики вводит функцию состояния системы, которая количественно характеризует процесс рассеивания энергии. В этом смысле приведенные формулировки второго закона термодинамики равноценны, ибо из них следует существование **функции состояния системы – энтропии**.

Итак, **второй закон термодинамики** формулируется следующим образом: **существует аддитивная функция состояния системы  $S$  – энтропия, которая следующим образом связана с теплотой, поступающей в систему, и температурой системы:**

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ для обратимых процессов;} \quad (3.2)$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \text{ для необратимых процессов.} \quad (3.3)$$

Таким образом, при обратимых процессах в адиабатически изолированной системе ее энтропия не изменяется ( $dS = 0$ ), а при необратимых процессах увеличивается ( $dS > 0$ ).

В отличие от внутренней энергии значение энтропии изолированной системы зависит от характера происходящих в ней процессов: в ходе релаксации энтропия изолированной системы должна возрасти, достигая **максимального значения при равновесии**.

В общем виде второй закон термодинамики для изолированной системы запишется:

$$dS \geq 0 \text{ (неравенство Клаузиуса).} \quad (3.4)$$

Энтропия изолированной системы или увеличивается, если в ней протекают самопроизвольные необратимые процессы, или остается постоянной. Поэтому **второй закон термодинамики определяют также как закон о неубывании энтропии в изолированных системах**. Следовательно, **второй закон термодинамики дает критерий самопроизвольности процессов в изолированной системе**. Спонтанно в такой системе могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии. Самопроизвольные процессы заканчиваются с установлением равновесия в системе. Значит, в состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна. В соответствии с этим **критерием равновесия в изолированной системе будет**

$$(dS)_{U,V} = 0, \quad (d^2S)_{U,V} < 0. \quad (3.5)$$

Если в процессе принимает участие **неизолированная система**, то для оценки необратимости (самопроизвольности) процесса необходимо знать изменение энтропии системы  $dS_1$  и изменение энтропии окружающей среды  $dS_2$ . Полагая, что система и окружающая среда (их часто называют «вселенной») образуют **изолированную систему**, то условием необратимости процесса будет

$$dS_1 + dS_2 > 0,$$

т.е. процесс будет необратим, если общее изменение энтропии системы и окружающей среды будет больше нуля.

Окружающая среда – огромный резервуар; ее объем и температура не изменяются при теплообмене с системой. Поэтому можно для окружающей среды приравнять

$$\delta Q = dU,$$

и не важно, обратимо или необратимо происходит переход теплоты, так как и  $\delta Q_{\text{обр}}$ , и  $\delta Q_{\text{необр}}$  точно равны  $dU$  окружающей среды. Таким образом, изменение энтропии окружающей среды всегда равно

$$dS_2 = \frac{\delta Q}{T}.$$

### § 3.3. Обоснование существования энтропии как функции состояния.

Понятие об энтропии можно ввести *термодинамически*, если связывать рассеивание энергии с количеством теплоты, поступившей в систему, или *статистически*, если придерживаться точки зрения, что рассеивание энергии среди компонентов системы может быть вычислено.

**Энтропия** (от греческого entropia – поворот, превращение) – понятие, впервые введенное в термодинамике для *определения меры необратимости рассеивания энергии*. В *статистической физике энтропия* – мера вероятности осуществления какого-либо макроскопического состояния; в *теории информации энтропия* – мера неопределенности какого-либо опыта (испытания), который может иметь разные исходы. Различные трактовки энтропии имеют глубокую внутреннюю связь.

В термодинамике понятие **энтропия** введено **Р. Клаузиусом** в 1865 году. Клаузиус показал, что процесс превращения теплоты в работу подчиняется второму закону термодинамики, который можно сформулировать строго математически, если ввести **новую функцию состояния – энтропию  $S$** . Энтропия была введена на основе доказательства теоремы Карно о независимости термического КПД обратимого цикла Карно от природы рабочего тела. Цикл Карно рассматривался в курсе физики. Здесь напомним, что КПД тепловой машины при работе по обратимому циклу определяется выражением (3.1), которое можно записать в таком виде

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3.6)$$

По принятой в термодинамике системе знаков  $Q_2 < 0$ , поэтому уравнение (3.6) можно записать

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3.7)$$

Для элементарного цикла Карно, осуществляемого между температурами  $T_1$  и  $T_2$ , получим

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

Величину  $\delta Q/T$  называют **приведенной теплотой**. Любой обратимый цикл можно заменить бесконечно большим числом бесконечно малых (элементарных) циклов Карно. Суммирование этих циклов дает

$$\sum_i \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Если  $i \rightarrow \infty$ , то суммирование превращается в интеграл по замкнутому контуру

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (3.8)$$

## Раздел 4

т.е. алгебраическая сумма приведенных теплот любого обратимого кругового процесса равна нулю. Но если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции параметров, определяющих состояние системы. Следовательно,

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

где  $S$  – функция состояния системы – энтропия.

Приведенные рассуждения применимы к любому веществу и к любому обратимому циклу. Поэтому каждая система в любом ее состоянии имеет определенное значение энтропии. Разность энтропий системы в двух произвольных состояниях 1 и 2 равна

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.9)$$

Интегрирование ведется вдоль пути любого квазистатического процесса, связывающего состояния 1 и 2, при этом приращение энтропии  $\Delta S$  не зависит от пути интегрирования.

Таким образом, из второго начала термодинамики следует, что *существует однозначная функция состояния  $S$  – энтропия, которая при обратимых адиабатических процессах ( $Q = 0$ ) остается постоянной*. Процессы, в которых энтропия остается постоянной, называются *изоэнтропийными*.

Для необратимых процессов интеграл от приведенной теплоты  $\delta Q/T$  по замкнутому контуру отрицателен

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (3.10)$$

Последнее соотношение называют *неравенством Клаузиуса*, являющееся следствием теоремы Карно: *КПД частично или полностью необратимого цикла всегда меньше, чем КПД обратимого цикла*. Из неравенства Клаузиуса вытекает, что

$$\Delta S = (S_2 - S_1) > \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр.}}, \quad (3.11)$$

поэтому энтропия адиабатически изолированной системы при необратимых процессах может только возрасть. Таким образом, энтропия определяет характер процессов в адиабатических условиях: возможны только такие процессы, при которых энтропия либо остается неизменной (обратимые, квазистатические процессы), либо возрастает (необратимые процессы). При этом не обязательно, чтобы возросла энтропия каждого из тел, участвующих в процессе. Увеличивается общая сумма энтропий тел, в которых процесс вызвал изменения:

$$\sum \Delta S_i > 0.$$

**В общем виде второй закон термодинамики записывается**

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.12)$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства – к необратимым процессам.

## Раздел 4

В обратимых процессах система выполняет максимальную работу, при необратимом протекании того же процесса выполняется меньшая работа. Причем «потерянная» работа всегда больше нуля:

$$W_{\text{потер.}} = (W_{\text{обр}} - W_{\text{необр}}) > 0.$$

Из закона сохранения энергии следует, что энергетический эквивалент «потерянной» работы не может исчезнуть совсем. Опыт показывает, что *«потерянная» работа чаще всего переходит в теплоту*. Тогда в балансе теплоты и работы при необратимых процессах следует учитывать дополнительный внутренний источник теплоты, который в реальном эксперименте проявляется как теплота трения:

$$\delta Q^* = \delta W_{\text{потер}} > 0 \quad (3.13)$$

Величину  $\delta Q^*$  Клаузиус назвал **некомпенсированной теплотой независимо от физической природы работы**. *Переход потерянной работы в теплоту – это особенность теплоты как микроскопически неупорядоченной формы передачи энергии*. Поэтому более строго неравенство (3.12) следует записывать так

$$dS \geq \frac{\delta Q^e}{T}, \quad (3.14)$$

где  $\delta Q^e$  – теплота, которой система обменивается с окружающей средой.

Особенность теплообмена при необратимых процессах состоит в появлении нового источника теплоты  $\delta Q^*$  – некомпенсированной теплоты. Вместо неравенства Клаузиуса (3.12) уравнение баланса энтропии можно выразить равенством

$$\delta Q = \delta Q^e + \delta Q^*, \quad (3.15)$$

или

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q^e}{T} + \frac{\delta Q^*}{T} = dS^e + dS^i, \quad (3.16)$$

где вклад  $dS^e$  связан с переносом тепла извне (окружающей среды), а  $dS^i$  обусловлен необратимыми изменениями внутри системы:

$$dS^i > 0 \text{ для необратимых процессов и } dS^i = 0 \text{ для обратимых процессов.}$$

**Термодинамика необратимых процессов** позволяет более детально исследовать возрастание энтропии  $dS^i$  и вычислить *количество энтропии, образующейся в единице объема в единицу времени вследствие отклонения от термодинамического равновесия – производство энтропии*.

Статистическая физика связывает энтропию с вероятностью осуществления данного макроскопического состояния системы. Энтропия определяется через логарифм статистического веса  $\Omega$  (термодинамическая вероятность) данного равновесного состояния:

$$S = k \ln \Omega_{(\epsilon, N)}, \quad (3.17)$$

где  $\Omega_{(\epsilon, N)}$  – число квантовомеханических уровней энергии в узком интервале энергии  $\Delta\epsilon$  вблизи значения энергии  $\epsilon$  системы из  $N$  частиц; в классической статистической физике  $\Omega$  – величина объема в фазовом пространстве системы при заданных  $\epsilon$  и  $N$ . Впервые связь энтропии с вероятностью состояния системы установил Л. Больцман в 1872 году: *возрастание энтропии системы обусловлено ее переходом из менее вероятного состояния в бо-*

лее вероятное. Изолированная система эволюционирует в направлении наиболее вероятного распределения энергии по отдельным подсистемам.

В статистической физике рассматривается особый класс процессов – *флуктуации*, при которых система переходит из более вероятного состояния в менее вероятное, и ее энтропия уменьшается. Наличие флуктуаций показывает, что закон возрастания энтропии имеет статистический характер и выполняется только в среднем для макроскопических систем для большого промежутка времени.

Энтропия в статистической физике тесно связана с *информационной энтропией*, которая служит мерой неопределенности сообщений. Сообщения описываются множеством величин  $x_1, x_2, \dots, x_n$  и вероятностей  $P_1, P_2, \dots, P_n$  появления этих величин. Для определенного (дискретного) статистического распределения вероятностей  $P_k$  информационной энтропией называют величину

$$H_u = -\sum_{k=1}^n P_k \ln P_k \quad \text{при} \quad \sum_{k=1}^n P_k = 1.$$

$H_u = 0$ , если какая-либо из  $P_k$  равна 1, а остальные равны нулю (т.е. информация достоверна, неопределенность отсутствует). Энтропия принимает наибольшее значение, когда все  $P_k$  одинаковы (неопределенность в информации максимальна). Информационная энтропия, как и термодинамическая, обладает свойством аддитивности: энтропия нескольких сообщений равна сумме энтропий отдельных сообщений.

### § 3.4. Принцип адиабатической недостижимости Каратеодоры.

Формулировки второго закона термодинамики Клаузиуса и Томсона, а также Томсона-Оствальда о невозможности вечного двигателя второго рода, ведут к утверждению существования у систем новой функции состояния – энтропии. Это также следует из *принципа Каратеодоры*, называемого *принципом адиабатической недостижимости*: *около каждого состояния термически однородной системы существуют такие состояния, которые недостижимы из него равновесным адиабатическим путем.*

Пусть из состояния 1 система *равновесно* переходит в состояние 2, получая от среды (или другого тела) положительное количество теплоты  $\delta Q > 0$  и совершает работу  $\delta W$ , тогда

$$\delta Q = dU + \delta W \tag{3.18}$$

Полагая, что из состояния 2 система *адиабатически* может перейти в состояние 1, совершив работу  $\delta W_1$ , получим

$$0 = -dU + \delta W_1 \tag{3.19}$$

Сложив (3.18) и (3.19), находим, что за весь круговой процесс была совершена работа

$$\delta W + \delta W_1$$

за счет некомпенсированного превращения теплоты (вечный двигатель второго рода)

$$\delta Q = \delta W + \delta W_1 \tag{3.20}$$

*Поскольку по второму закону термодинамики такой процесс невозможен, то, следовательно, состояние 1 адиабатически недостижимо из состояния 2.*

Таким образом, в непосредственной близости от любого состояния термодинамической системы имеются такие состояния, которые недостижимы адиабатическим путем, т.е. без теплообмена. Физический смысл адиабатической недостижимости состоит

## Раздел 4

в утверждении, что у *всякой равновесной системы существует некоторая новая функция состояния, которая при равновесных адиабатических процессах не меняется и которая связана с теплообменом.*

Невозможность адиабатически перевести равновесную систему из состояния 1 в состояние 2 означает, что в состоянии 1 система имеет значение некоторой функции состояния  $\sigma = \sigma_1$ , а в состоянии 2  $\sigma = \sigma_2 \neq \sigma_1$ . Эта функция при адиабатических равновесных процессах не меняется ( $d\sigma = 0$  при  $\delta Q = 0$ ). Существование новой функции состояния

$$\sigma(T, a_1, \dots, a_n),$$

где  $a_i$  – внешние параметры, приводит к заключению, что пфаффова форма для элементарного количества теплоты  $\delta Q$  (3.18), которая не является полным дифференциалом, всегда имеет интегрирующий множитель, т.е. является голономной.

Поскольку  $\delta Q$  и  $d\sigma$  являются линейными дифференциальными формами в полных дифференциалах одних и тех же независимых переменных и одновременно превращаются в нуль, то они пропорциональны:

$$\delta Q = \lambda d\sigma .$$

Здесь  $\lambda = \lambda(T, a_1, \dots, a_n)$ , поэтому

$$\frac{\delta Q}{\lambda} = d\sigma ,$$

т.е. пфаффова форма  $\delta Q$  голономна.

Можно показать, что среди интегрирующих делителей  $\lambda$  имеется делитель, зависящий только от температуры  $\lambda = f(t)$ , причем вид функции  $f(t)$  зависит от выбора эмпирической температуры  $t$  в данном состоянии, а ее численное значение – нет. Поэтому в каждом состоянии системы функция  $f(t)$  имеет некоторую абсолютную (не зависящую от выбора эмпирической температуры) величину. Принимая значение функции  $f(t)$  за меру температуры и обозначая  $f(t) = T$ , получим

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{3.21}$$

Функция  $S$ , определяемая уравнением (3.21), называется *энтропией*, а не зависящая от выбора термометрического вещества температура  $T$  – *абсолютной температурой*.

Невозможность вечного двигателя второго рода приводит к невозможности пересечения адиабат, т.е. к однозначности энтропии. Математически это выражается уравнением для любого кругового процесса

$$\oint dS = 0 . \tag{3.22}$$

Для равновесных некруговых процессов второй закон термодинамики записывается

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ или } \delta Q = TdS . \tag{3.23}$$

Выражение для элементарной теплоты (3.23) имеет такой же вид, как и для элементарной работы

$$\delta W = \sum P_i dX_i ,$$

причем абсолютная температура  $T$  является интенсивным параметром (термическая обобщенная сила), а энтропия  $S$  – экстенсивным параметром (тепловая координата). Сход-

ство выражений для  $\delta W$  и  $\delta Q$  обусловлено родственностью природы этих величин: обе выражают количество энергии, которой обменивается система.

Классическая феноменологическая термодинамика основана на ряде исходных постулатов и законов. Возможно построение термодинамического аппарата, основанное на единственной аксиоме – законе устойчивого равновесия (ЗУР). Этот закон был сформулирован **Хацопулусом и Кинаном** (1971 г.) в следующей форме: *в системе с определенными доступными состояниями и ограниченным объемом из любого данного состояния достигается одно и только одно устойчивое состояние без результирующих изменений внешней среды*. В подходе Хацопулуса и Кинана все законы термодинамики оказываются основанными на законе устойчивого равновесия. Подробное изложение аксиоматики Хацопулуса и Кинана приведено в книге Р.У. Хейвуда «Термодинамика равновесных процессов» М.: Мир.1983. В ней показано, что первый и второй законы термодинамики представляют собой результат логической цепи рассуждений, отправной точкой которых является более фундаментальный закон устойчивого равновесия (ЗУР).

### § 3.5. Абсолютная температура. Температурные шкалы.

Согласно *нулевому закону термодинамики*, существует интенсивная функция состояния равновесной системы – **температура** (от латинского *temperatura* – надлежащее смешение, правильное соотношение частей, нормальное состояние).

Температура наряду с внешними параметрами определяет состояние термодинамического равновесия, поэтому все внутренние параметры равновесной системы являются функциями внешних параметров и температуры. В равновесных условиях температура пропорциональна средней кинетической энергии тела.

*Температуру нельзя измерить непосредственно. Ее определяют по численным значениям других параметров, зависящих от температуры*, что и положено в основу построения эмпирических температурных шкал. *Свойства, пригодные для определения температуры, называют термометрическими* (объем, давление, электрическое сопротивление, скорость звука, ЭДС, интенсивность излучения и др.). В качестве **реперных точек** (*эталон постоянной температуры*) при построении температурных шкал используют температуры тройных точек и фазовых превращений чистых веществ.

**Эмпирическая температурная шкала** – это принятие определенных правил приписания численных значений температуры вещества в определенном состоянии. При этом пользуются тремя допущениями:

- 1). Размер градуса задается выбором численного значения величины  $\Delta t$  между двумя реперными точками  $t_1 - t_2$ .
- 2). Положение температурного нуля в эмпирических шкалах является произвольным.
- 3). Принимается, что термометрическая функция линейна в данном интервале температур.

Однако большинство термометрических функций нелинейны, поэтому термометры, показывающие одинаковую температуру в реперных точках (например, при  $0^\circ\text{C}$  и  $100^\circ\text{C}$ ), могут показывать различные температуры внутри этого интервала.

Возможно неограниченное число эмпирических температурных шкал, различающихся по термометрическому свойству, принятой зависимости температуры  $t$  от термометрического свойства  $x$  и температурам фиксированных точек. Чаще всего эмпирические температурные шкалы различаются значениями  $t_1$  и  $t_2$ , принятых для одинаковых физических состояний.

#### Раздел 4

Так, в шкалах *Цельсия* ( $t$  °C) (1701-1744), *Реомюра* ( $t$  °R) (1683-1757), *Фаренгейта* ( $t$  °F) (1686-1736) точке плавления льда и кипения воды при нормальном давлении приписываются разные температуры:

$t$  плавления льда – 0 °C, 0 °R, 32 °F соответственно;

$t$  кипения воды – 100 °C, 80 °R, 212 °F.

Соотношения для пересчета температуры из одной шкалы в другую следующие:

$$t \text{ (}^\circ\text{C)} = 1,25 t \text{ (}^\circ\text{R)} = 5/9 [t \text{ (}^\circ\text{F)} - 32].$$

*Объективную физическую температурную шкалу можно построить при использовании любой теоретически определенной термометрической функции, т.е. из термического уравнения состояния. С этой целью в термодинамике используют уравнение состояния идеального газа*

$$PV = nRT \quad (3.24)$$

По известным значениям  $P$ ,  $V$ ,  $n$  легко вычислить  $T$  для тех же условий. Однако реальные газы вполне строго не описываются этим уравнением. Оно выполняется только при  $P \rightarrow 0$ , т.е. как предельное соотношение

$$\lim(PV)_{P \rightarrow 0} = nRT \quad (3.25)$$

Экстраполяция к малым давлениям является сложной экспериментальной задачей. Поэтому определение температур по шкале газового термометра проводят для установления абсолютных температур некоторых реперных точек, принимая их за эталонные. Промежуточные температуры определяют обычно эмпирическими методами.

В 1954 году принята Международная практическая шкала (МПТШ) как наиболее точное приближение к *абсолютной температурной шкале*. В этой шкале выбрана одна реперная точка с закрепленным постоянным значением температуры. В качестве такой точки использована температура тройной точки воды (равновесие лед – вода – пар при равновесном давлении водяного пара 611 Па). По шкале МПТШ–68 принята температура тройной точки воды  $T_{\text{тр.т.}} = 273,1600$  К (точно). Численное значение температур для всех других реперных точек непрерывно изменяют по мере повышения точности работы с газовым термометром. В 1968 году в качестве эталонных (реперных) температурных точек рекомендовано использовать 12 реперных точек, охватывающих интервал от тройной точки водорода до температуры плавления золота. Кроме того, используются вторичные реперные точки вплоть до температуры плавления вольфрама.

*Международная температурная шкала 1990 года (МТШ-90)*. Положение о ней было принято Международным комитетом по мерам и весам в 1989 г. в соответствии с решением XVIII Генеральной конференции по мерам и весам (1987 г.).

МТШ-90 устанавливает, что основной температурой является термодинамическая температура ( $T$ ), ее единицей служит Кельвин (символ К), определенный как  $1/273.16$  термодинамической температуры тройной точки воды. Международная температура в МТШ-90 может быть выражена в форме Международной температуры Кельвина (символ  $T_{90}$ ) или Международной температуры Цельсия (символ  $t_{90}$ ). Соотношение между  $T_{90}$  и  $t_{90}$  такое же, как и между термодинамическими температурами  $T$  и  $t$ :

$$t_{90}, \text{ }^\circ\text{C} = T_{90}, \text{ К} - 273.15.$$

МТШ-90 базируется на 17 постоянных (реперных) точках.



## Раздел 4

Принципиальный недостаток эмпирических температурных шкал – их зависимость от термометрического свойства. Этот недостаток отсутствует у **термодинамической температурной шкалы**, основанной на втором законе термодинамики. Томсон (Кельвин) показал, что с точностью до масштабного множителя *абсолютную температуру можно определить, не прибегая к свойствам идеального газа*. Коэффициент полезного действия цикла Карно равен

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.26)$$

Уравнение (3.26) можно записать следующим образом:

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

$$T_1 = \frac{Q_1}{W} \Delta T, \quad (3.27)$$

где  $\Delta T = T_1 - T_2$ ,  $Q_1$  и  $W$  – величины, определяемые на опыте и не зависящие от свойств рабочего тела.

Если  $\Delta T$  цикла, проведенного между температурами кипящей воды (при стандартном давлении) и тающего льда, принять за 100, то абсолютная температура нагревателя окажется равной 373,15 К, и *термодинамическая шкала температур (абсолютная шкала температур) совпадет со шкалой газового термометра*. Таким образом, *шкала газового термометра играет роль абсолютной шкалы температур*.

Температура по термодинамической шкале температур измеряется в кельвинах (К). Единица температуры этой шкалы К совпадает с единицей температуры для стоградусной шкалы Цельсия, т.е. размер кельвина и градуса Цельсия одинаков: изменение температуры на 1 К эквивалентно изменению температуры на 1 °С,  $\Delta T$  (К) =  $\Delta t$  (°С). Соотношение между температурами по шкалам Кельвина и Цельсия следующее:  $T$  (К) =  $t$  (°С) + 273,15. *Дополнительное преимущество термодинамической (абсолютной) температурной шкалы состоит в том, что определенные по ней температуры входят в уравнения термодинамики, служащие основой всех теплофизических расчетов*. Так, для обратимого процесса простой системы

$$dU = \delta Q - PdV, \text{ а } \delta Q = TdS,$$

поэтому

$$dU = TdS - PdV \quad (3.28)$$

Последнее уравнение выражает **объединенный первый и второй законы термодинамики** и называется **фундаментальным уравнением термодинамики**. При постоянном объеме ( $V = const$ ) из уравнения (3.28) получим

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (3.29)$$

Соотношение (3.29) является *определением термодинамической температуры*.

### § 3.6. Вычисление изменения энтропии в различных процессах.

Второй закон термодинамики, записанный для равновесных процессов  $dS = \delta Q/T$ , позволяет вычислить не абсолютное значение энтропии, а разность энтропий в двух состояниях системы. Рассмотрим, как вычисляется изменение энтропии сначала в равновесных процессах.

1). **Изотермический процесс.** При постоянной температуре протекают процессы фазовых превращений первого рода – плавление, испарение, возгонка, конденсация, превращение кристаллических модификаций. При равновесном протекании этих процессов при постоянном давлении  $\delta Q_p = dH$ , поэтому второй закон термодинамики можно записать в виде

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \int_1^2 \frac{dH}{T}, \quad (3.30)$$

откуда

$$S_2 - S_1 = \Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T}, \quad (3.31)$$

где  $\Delta_{tr}S$ ,  $\Delta_{tr}H$  – изменения энтропии и энтальпии при фазовом переходе,  $T$  – температура фазового перехода.

Если рассматривать, например, плавление, то изменение энтропии при плавлении

$$\Delta_m S = S(l) - S(s) = \frac{\Delta_m H}{T_m},$$

где  $\Delta_m H$  – изменение энтальпии при переходе вещества из твердого состояния (обозначается строчным индексом (s)) в жидкое состояние (обозначается строчным индексом (l)), а  $T_m$  – температура плавления (плавление обозначают подстрочным индексом **m**). Энтропия плавления является важнейшей термодинамической характеристикой процесса перехода вещества из твердого состояния в жидкое. Ее величина связана как с разупорядочением кристалла при плавлении (разрушение дальнего порядка), так и с изменением характера химической связи (изменение ближнего порядка). Так как  $\Delta_m H > 0$ , то **при плавлении энтропия увеличивается**. Для большинства металлов  $\Delta_m S \approx 10$  Дж/моль К. Энтропия плавления полуметаллов и элементарных полупроводников значительно выше.

Изменение энтропии при испарении

$$\Delta_v S = S(v) - S(l) = \frac{\Delta_v H}{T_v}$$

(подстрочный индекс **v** означает испарение, пар) существенно больше энтропии плавления. По эмпирическому **правилу Трутона** (1884) *мольное увеличение энтропии в процессе парообразования при нормальной температуре кипения примерно одинаково для различных жидкостей и равно 85-89 Дж/моль К*. Правило Трутона приближенно выполняется для неассоциированных (неполярных) жидкостей.

Более точно выполняется **правило Гильдебранта** (1915), согласно которому *энтропии испарения жидкостей равны между собой при температурах, для которых мольные объемы пара одинаковы*. Причем  $\Delta_v S = 85-89$  Дж/моль К, если объем пара равен 49,5 л/моль.

2). **Вычисление изменения энтропии при нагревании.** Если нагревание происходит при постоянном давлении, то

$$\delta Q_p = dH = nC_p dT$$

где  $n$  – число молей вещества. Тогда изменение энтропии, связанное с нагреванием, будет равно

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (3.32)$$

Для вычисления интеграла необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры. Для небольшого интервала изменения температуры можно считать теплоемкость постоянной величиной, тогда

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.33)$$

Если  $T_2 > T_1$ , то  $\Delta S > 0$ , т.е. при нагревании энтропия увеличивается. Если нагревание ведется при постоянном объеме, то (по аналогии)

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT \quad (3.34)$$

Если в указанном интервале температур в веществе происходят фазовые превращения, то при вычислении  $\Delta S$  необходимо учитывать изменения энтропии ( $\Delta_{tr}S$ ) в изотермических условиях.

Для вычисления интегралов в уравнениях (3.32), (3.34) необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры. Наиболее сложная функциональная зависимость теплоемкости от температуры у кристаллических веществ. Для твердых веществ интегралы (3.32) обычно вычисляют графическим методом. По экспериментальным данным для теплоемкости  $C_p$  строят график в координатах  $(C_p/T) - T$  или  $C_p - \ln T$ . Площадь между кривой и осью абсцисс ( $T$  или  $\ln T$ ) будет равна интегралу в уравнении (3.32).

3). **Вычисление изменения энтропии идеального газа.** Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики (3.28) для равновесных процессов записывается

$$TdS = dU + PdV .$$

Его называют также **фундаментальным уравнением Гиббса**. Для идеального газа фундаментальное уравнение можно записать так

$$dS = \frac{nC_v dT}{T} + \frac{nRT}{VT} dV = \frac{nC_v dT}{T} + \frac{nR}{V} dV \quad (3.35)$$

После интегрирования при условии  $C_v = const$ , получим

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.36)$$

Так как

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} ,$$

то изменение энтропии  $\Delta S$  можно представить в виде функции давления и объема:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_v \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Раздел 4

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.37a)$$

Так как

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2},$$

то изменение энтропии  $\Delta S$  можно представить в виде функции температуры и давления:

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2} \right) = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} \\ \Delta S &= nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned} \quad (3.37б)$$

При *изотермическом расширении идеального газа* ( $T = const$ ) из уравнений (3.36) и (3.37б) получаем:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (3.38)$$

т.е. *при изотермическом расширении идеального газа энтропия увеличивается.*

*При изохорическом или изобарическом нагревании идеального газа энтропия также увеличивается:*

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (3.39)$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.40)$$

Помимо вычисления изменения энтропии, важно определить значение энтропии  $S$  для одного моля идеального газа. Соответствующую формулу получим, исходя из уравнения (3.35)

$$dS = \frac{C_v dT}{T} + \frac{R}{V} dV,$$

подставив значение  $dV$  из уравнения состояния идеального газа:

$$\begin{aligned} V &= \frac{RT}{P}, \quad dV = \frac{R}{P} dT + \frac{RT}{dP}, \\ dS &= \frac{C_v dT}{T} + \frac{R}{V} \left[ \frac{R}{P} dT + \frac{RT}{dP} \right] = \frac{C_v dT}{T} + \frac{R \cdot R dT}{PV} + \frac{RT}{V} \frac{R}{dP} = \frac{C_v dT}{T} + \frac{R dT}{T} + R \frac{P}{dP} \\ dS &= \frac{C_p}{T} dT - R \frac{dP}{P}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Положим  $P_1 = P^0$  и  $T = 1$  К, где  $P^0$  – стандартное давление. Тогда

$$S_2 = S_1^0 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - R \int_{P^0}^P \frac{dP}{P} = S_1^0 + C_p \ln \frac{T_2}{1} - R \ln \frac{P_2}{P^0}. \quad (3.42)$$

где  $S_1^0$  – стандартная энтропия идеального газа при  $T = 1$  К, которую называют *энтропийной постоянной идеального газа и обозначают  $S'$* . Индекс 2 можно отбросить и уравнение (3.42) записать в виде

$$S_2 = S' + C_p \ln T - R \ln \tilde{P}, \quad (3.43)$$

где  $\tilde{P} = P/P^0$  – относительное давление.

Стоящие под знаком логарифма в (3.43) величины  $T = T/(1 \text{ К})$  и  $\tilde{P} = P/P^0$  – безразмерны. Энтروпийная постоянная идеального газа  $S'$  может быть вычислена по молекулярным данным методами статистической термодинамики.

**4). Изменение энтропии при смешении идеальных газов в изобарно-изотермическом процессе.**

*В смеси идеальные газы не взаимодействуют друг с другом и энтропия смеси идеальных газов будет равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности занимает при температуре смеси тот же объем, что и вся смесь (теорема Гиббса).* Если смешиваются  $n_1$  моль первого газа, занимавшего объем  $V_1$  при давлении  $P$ , с  $n_2$  моль второго газа, занимавшего объем  $V_2$  при том же давлении  $P$ , при постоянной температуре и общем давлении  $P$ , то изменение энтропии при смешении  $\Delta_{\text{mix}}S$  (подстрочный индекс  $\text{mix}$  – смешение) складывается из изменения энтропии каждого газа при его изотермическом расширении от объема  $V_1$  ( $V_2$ ) до объема  $V_1 + V_2$ . При этом парциальное давление каждого газа изменяется от  $P$  до  $P_i = P \cdot x_i$  (закон Дальтона для смеси идеальных газов, т.к. исходное давление  $P = P_{\text{смеси}}$ ), где  $x_i$  – мольная доля данного газа в смеси.

Изменение энтропии как функции состояния в результате смешения двух газов будет равно разности

$$\Delta_{\text{mix}}S = S_{\text{смеси}} - S_{\text{исход}},$$

где  $S_{\text{смеси}}$  – энтропия смеси газов, а  $S_{\text{исход}}$  – сумма энтропий газов до смешения. Энтропия газов до смешения  $S_{\text{исход}}$  в соответствии с уравнением (3.43) будет равна

$$S_{\text{исход}} = n_1(C_{P1} \ln T - R \ln \tilde{P} + S'_1) + n_2(C_{P2} \ln T - R \ln \tilde{P} + S'_2). \quad (3.44)$$

А энтропия смеси газов

$$S_{\text{смеси}} = n_1(C_{P1} \ln T - R \ln x_1 \tilde{P} + S'_1) + n_2(C_{P2} \ln T - R \ln x_2 \tilde{P} + S'_2). \quad (3.45)$$

где  $x_i \tilde{P} = \tilde{P}_i$  – относительное парциальное давление данного газа в смеси.

Тогда энтропия смешения будет равна

$$\Delta_{\text{mix}}S = S_{\text{смеси}} - S_{\text{исход}} = -R \left( n_1 \ln \frac{\tilde{P}_1}{\tilde{P}} + n_2 \ln \frac{\tilde{P}_2}{\tilde{P}} \right) = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3.46)$$

Изменение энтропии при образовании 1 моль смеси идеальных газов будет равно

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3.47)$$

Согласно (3.47)  $\Delta_{\text{mix}}S > 0$ , так как  $x_i < 1$  и  $\ln x_i < 0$ .

Если смешивается  $n$  идеальных газов при  $T, P = \text{const}$ , то энтропия смешения в расчете на 1 моль смеси будет равна

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (3.48)$$

Следует обратить внимание, что энтропия газа при  $T = \text{const}$  изменяется, если только изменяется его парциальное давление.

Уравнение для расчета энтропии смешения легко получить как сумму изменений энтропий каждого газа при их изотермическом расширении до объема смеси:

$$\Delta_{\text{mix}}S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \quad (3.49)$$

Из уравнения (3.49) следует, что *возрастание энтропии при смешении двух идеальных газов зависит только от количества молей газов, но не зависит от их природы*. В предельном случае, когда смешивается один и тот же газ, разделенный перегородкой на две части, то увеличение энтропии, согласно (3.49), не должно быть, так как парциальное давление газа не меняется и никакого термодинамического процесса не происходит. Таким образом, смешение двух идентичных газов нельзя рассматривать как предельный случай смешения двух различных газов. *При переходе от образования смеси сколь угодно близких (различных) газов к смеси одинаковых (неразличимых) газов  $\Delta_{\text{mix}}S$  испытывает скачок*. Это утверждение получило название *парадокса Гиббса*.

**5). Вычисление изменения энтропии при необратимых процессах.**

Для необратимых процессов  $dS > \delta Q/T$ . Но энтропия – функция состояния и ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется конечным и начальным состоянием системы. Если из состояния 1 система перешла в состояние 2 один раз обратимо, а другой раз необратимо, то  $dS_{\text{обр}} = dS_{\text{необр}}$ . Теплота же обратимого процесса  $\delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$ . Поэтому для вычисления изменения энтропии в необратимом (нестатическом) процессе его следует заменить процессом, протекающем через ряд обратимых стадий, причем начальное и конечное состояния в обоих процессах должны совпадать.

Например, необходимо определить изменение энтропии при замерзании 1 моля переохлажденной воды при 263,15 К. Так как переохлажденная жидкость не может находиться в равновесии с твердой фазой при этой температуре, то этот процесс является необратимым. Следовательно, вычислить изменение энтропии по теплоте кристаллизации воды при 263,15 К нельзя. Но необратимый процесс кристаллизации переохлажденной воды можно мысленно заменить следующими тремя квазистатическими процессами:

1). Нагревание 1 моль переохлажденной воды от 263,15 К до 273,15 К. При этом процессе изменение энтропии  $\Delta S_1$  будет равно

$$\Delta S_1 = \int_{263,15}^{273,15} \frac{C_p(l)}{T} dT$$

2). Обратимая кристаллизация воды при температуре плавления льда 273,15 К:

$$\Delta S_2 = -\Delta_m S = \frac{-\Delta_m H}{273,15},$$

где  $\Delta_m H$  – энтальпия плавления льда.

3). Обратимое охлаждение льда от 273,15 К до 263,15 К, тогда

$$\Delta S_3 = \int_{273,15}^{263,15} \frac{C_p(s)}{T} dT$$

В результате изменение энтропии при кристаллизации переохлажденной воды при 263,15 К будет равно

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

### § 3.7. Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии.

Согласно второму закону термодинамики для обратимых процессов

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Следовательно, энтропия, также как и внутренняя энергия, определена с точностью до произвольной постоянной. Ею является постоянная интегрирования приведенного выражения:

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0. \quad (3.50)$$

Постоянная  $S_0$ , которая хотя и не зависит от температуры, но могла бы быть различной для разных тел в состоянии равновесия. Отсутствие сведений о  $S_0$  создает для практического применения термодинамики большие трудности, так как приводит к появлению неопределенных слагаемых и у других термодинамических функций (энергий Гиббса и Гельмгольца).

Отмеченные трудности устраняются, если для исследуемой системы можно использовать третий закон термодинамики, установленный в 1906 году **В. Нернстом** (третий закон термодинамики называют также **тепловой теоремой Нернста**). Этот закон формулируют в виде двух взаимосвязанных положений. *При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одинаковое значение, не зависящее от фазы вещества. В изотермических процессах, происходящих при  $T = 0$  К, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.*

**М. Планк** (1911) показал, что третий закон термодинамики равносителен условию: *энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к абсолютному нулю (т.е. константу интегрирования  $S_0$  в уравнении (3.50) можно положить равной нулю) – постулат Планка.* Часто постулат Планка формулируют следующим образом: *энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю.*

*Предельное значение энтропии, поскольку оно одно и то же для всех систем, не имеет какого-либо физического смысла и поэтому полагается равным нулю.* Однако вывод о постоянстве  $S_0$  относится лишь к полностью равновесным при  $T = 0$  К системам, что ограничивает область его практического применения. При понижении температуры релаксация неравновесных состояний затрудняется, и обычно внутреннее равновесие в веществе не успевает установиться за время наблюдения. Это в особенности относится к веществам в кристаллическом состоянии. Процессы упорядочения при низких температурах, как правило, не завершаются. И в веществе «замораживается» некоторая неизвестная остаточная энтропия.

Постулат Планка может быть обоснован с помощью формулы **Больцмана** (3.17)

$$S = k \ln \Omega.$$

С точки зрения статистической термодинамики *энтропия идеального кристаллического вещества может быть равна нулю при 0 К только при условии  $\Omega = 1$ , т.е. когда данное макросостояние может быть осуществлено единственным микросостоянием.* Во всех остальных случаях энтропия кристаллического вещества при абсолютном нуле должна

## Раздел 4

быть больше нуля. Поэтому *утверждение, что  $S_0 = 0$  нельзя распространять на твердые растворы*. Для них при  $T = 0$  К появляется остаточная (нулевая) энтропия. Для одного моля твердого раствора, если предположить, что он является идеальным вплоть до абсолютного нуля, и если для каждого  $i$ -го компонента  $S_{0i} = 0$ , то при  $T = 0$  К согласно (3.48) остаточная энтропия будет равна

$$S_0 = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

Для бинарного твердого раствора с  $x_1 = x_2 = 0,5$ , следовательно:

$$S_0 = R \ln 2 = 5,76 \text{ Дж/моль К.}$$

Остаточная энтропия для водорода при  $T = 0$  К обусловлена существованием двух его модификаций: пара- и орто-водорода. Наличие остаточной энтропии у несимметричных молекул (CO, NO, N<sub>2</sub>O) связано с различной ориентацией молекул в кристалле. Для кристаллических веществ, решетки которых имеют какие-либо дефекты,  $S_0 \neq 0$ . Однако значение остаточной энтропии у отдельных веществ, как правило, невелико по сравнению с  $S^\circ(298)$ . Поэтому, если пренебречь остаточной энтропией (т.е. принять  $S_0 = 0$ ), то это мало повлияет на точность термодинамических расчетов. Кроме того, *при термодинамических расчетах определяют изменение энтропии, в результате чего ошибки в значениях энтропии могут взаимно погашаться*.

Итак, **третий закон термодинамики (постулат Планка)** позволяет вычислить так называемое *абсолютное значение энтропии* для веществ в любом агрегатном состоянии, если известны экспериментальные значения теплоемкостей от  $T = 0$  К до данной температуры, а также теплоты и температуры фазовых переходов. Уравнение для вычисления энтропии вещества в газообразном стандартном состоянии будет иметь вид:

$$S_T^\circ = \int_0^{T_m} \frac{C_P^\circ(s)}{T} dT + \frac{\Delta_m H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_v} \frac{C_P^\circ(l)}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_P^\circ(g)}{T} dT, \quad (3.51)$$

где индексы  $s$ ,  $l$ ,  $g$  относятся соответственно к твердому, жидкому и газообразному состоянию вещества.

Аналогично могут быть вычислены значения энтропий веществ

$$S_{298}^\circ = S^\circ(298)$$

при стандартных условиях (стандартном давлении 1 бар = 10<sup>5</sup> Па и температуре 298,15 К). Значения стандартных энтропий веществ  $S_{298}^\circ = S^\circ(298)$  приводятся в справочниках по термодинамическим свойствам веществ.

Таблица 3.1. Стандартная энтропия  $S^\circ(298)$  некоторых веществ [Дж/(моль К)].

Ag	42,68	P(белый)	44,35	н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	310,0
C(алмаз)	2,38	P(красный)	64,81	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	294,64
C(графит)	5,72	S(моноклин)	32,55	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> цис-2бутен	300,8
H <sub>2</sub> (g)	130,6	S(ромбич)	31,88	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> транс-2бутен	296,5
D <sub>2</sub> (g)	144,9	H <sub>2</sub> O(g)	188,74	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (s)	360,2
O <sub>2</sub>	205,03	H <sub>2</sub> O(l)	69,96	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (l)	298,2
O <sub>3</sub>	238,8	H <sub>2</sub> O(s)	(39,33)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	49,03



Из таблицы 3.1 следует, что

- $S^\circ(298)$  увеличивается при повышении массы частицы (у частиц с большей массой больше возможных квантовых состояний);
- стандартная энтропия  $S^\circ(298)$  ниже в ковалентно связанных твердых веществах с прочными, пространственно направленными связями (алмаз);
- стандартные энтропии газов (за исключением водорода) близки по величине и обычно значительно выше, чем энтропии жидкостей и твердых веществ, состоящих из молекул сравнимой сложности. (Это хорошо согласуется с точкой зрения, что газы менее упорядочены, чем жидкости или твердые вещества.)

Кроме того, энтропия уменьшается при растворении газа в воде или других растворителях:  $S^\circ(298)$  [ $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ ] = 236 Дж/(моль К), а  $S^\circ(298)$  [ $\text{CH}_3\text{OH}$  (раствор в воде)] = 132,3 Дж/(моль К).

Энтропия возрастает при растворении твердого вещества или жидкости в воде или других растворителях.  $S^\circ(298)$  [ $\text{NaCl}(\text{s})$ ] = 72,4 Дж/(моль К), а  $S^\circ(298)$  [ $\text{NaCl}$  (раствор в воде)] = 115,4 Дж/(моль К);  $S^\circ(298)$  [ $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ ] = 127,0 Дж/(моль К), а  $S^\circ(298)$  [ $\text{CH}_3\text{OH}$  (раствор в воде)] = 132,3 Дж/(моль К).

Существует ряд методов приближенного расчета  $S^\circ(298)$ . Аналитические методы основаны на определенном математическом соотношении между физико-химическими свойствами вещества, а графические методы основываются на построении графической зависимости между энтропией и какими-либо другими характеристиками однотипных веществ. Более удобными являются аналитические методы, так как они опираются на сравнительно небольшой объем предварительной информации об исследуемом веществе. Так, в основе *метода Герца* лежит эмпирическая формула для расчета  $S^\circ(298)$  простых веществ и неорганических соединений в твердом состоянии

$$S^\circ(298) = K_r \cdot \left[ \frac{M}{C_p^\circ(298)} \right]^{1/3} \cdot m \quad [\text{Дж}/(\text{моль К})],$$

где  $K_r$  – некоторая постоянная, согласно Герцу  $K_r = 20,5$ ;  $M$  – молярная масса,  $m$  – число атомов в молекуле соединения,  $C_p^\circ(298)$  – стандартная теплоемкость соединения. Однако расчеты показывают, что  $K_r$  остается примерно одинаковой только для соединений, принадлежащих к одному и тому же классу веществ. Поэтому метод Герца с фиксированным значением  $K_r = 20,5$  не обеспечивает удовлетворительной точности для расчета  $S^\circ(298)$  неорганических соединений (погрешность составляет  $\pm 22\%$ ).

В *методе Истмана* энтропия твердого вещества может быть вычислена при данной температуре  $T$ , если известна его температура Дебая  $\Theta_D$ :

$$S_T^\circ = 3R \ln \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) + 4R.$$

Предложены также методы расчета энтропии твердых соединений, основанные на суммировании инкрементов энтропии отдельных ионов, образующих соединение. Наиболее удовлетворительными считаются *методы Латимера и Келли*. В методе Латимера катионам приписываются постоянные значения энтропии, а анионам – значения, зависящие от заряда катиона. В методе Келли каждому конкретному иону в зависимости от его заря-

#### Раздел 4

да приписывается определенное значение энтропии. Инкременты  $S^\circ(298)$  неорганических веществ в кристаллическом состоянии приводятся в справочниках.

Туркдоган и Пирсон показали, что  $S^\circ(298)$  твердых веществ является функцией молярного объема  $V$  (плотности  $\rho$ ):

$$S_{298}^\circ = aV^b = a\left(\frac{M}{\rho}\right)^b,$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные, зависящие от класса соединения (галогениды, оксиды и т.д.), от стехиометрии соединения, от типа кристаллической структуры вещества. Постоянные  $a$  и  $b$  для однотипных соединений определяют с помощью обработки экспериментальных данных по  $S^\circ(298)$  и  $M/\rho$  методом наименьших квадратов.

Практически нет надежных методов оценки энтропии неорганических веществ в жидком состоянии. Оценку  $S^\circ(298)$  жидких соединений можно провести, исходя из  $C_p(298)$  жидкости

$$S_{298}^\circ = C_p(298) \cdot (3,22 \cdot 10^{-3} \cdot T_b + 0,415),$$

где  $T_b$  – стандартная температура кипения жидкости.

Стандартную энтропию газообразных соединений можно оценить, исходя из их молекулярной массы  $M$ :

$$\ln S_{298}^\circ = a \ln M + b$$

Параметры уравнения  $a$  и  $b$  для соединений типа  $AB_x$ , где  $x$  изменяется от 1 до 6 приведены в справочниках ( $a \approx 0,3$ ;  $b \approx 4,55$ ).

§ 3.8. Доказательство закона Джоуля.

Итак, если система совершает только работу расширения,  $T$  и  $V$  – независимые параметры и  $U = U(T, V)$ , то

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

$$\delta Q = dU + p dV,$$

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

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \left( \frac{C_V}{T} \right) dT + \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \right\} dV.$$

Поскольку  $dS$  – полный дифференциал, то перекрестные производные равны:

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

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2},$$

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right) + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]$$

С учетом того, что  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ , получаем

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

$$\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

В итоге **внутреннее давление для любой системы равно**

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

Внутреннее давление характеризует зависимость внутренней энергии от объема при постоянной температуре.

Для идеального газа справедливо  $pV = RT$  и  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}$ , тогда

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -p + \frac{RT}{V} = -p + p = 0.$$

Итак, для идеального газа выполняется **закон Джоуля:**

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0.$$

Внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре не зависит от объема (давления). Таким образом, существование энтропии как функции состояния подтверждает и закон Джоуля.

#### Раздел 4

Внутреннее давление равно нулю только для идеального газа. Если состояние газа описывается, например, уравнением Ван-дер-Ваальса

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

где  $a$  – постоянная, учитывающая взаимное притяжение молекул;  $b$  – постоянная, учитывающая собственный объем молекул, то справедливо:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Внутреннее давление невелико для реальных газов и достигает больших значений (по сравнению с обычными внешними давлениями) для жидких и твердых тел.