

**Л. А. Мечковский,
А. В. Блохин**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

КУРС ЛЕКЦИЙ

В двух частях

Часть 1

**«Феноменологическая термодинамика.
Основные понятия, фазовые равновесия»**

МИНСК
БГУ
2010

УДК 544(075.8)
ББК

Рекомендовано ученым советом
химического факультета
20 октября 2009 г., протокол № 2

Р е ц е н з е н т ы:
доктор химических наук, профессор *Е.А. Стрельцов*;
кандидат химических наук, доцент *А.С. Тихонов*;

Мечковский, Л. А.

Химическая термодинамика: Курс лекций. В 2 ч. Ч. 1. / Л.А. Мечковский, А.В. Блохин. – Минск : БГУ, 2010. – ... с.

ISBN

В курсе лекций изложены основы химической термодинамики в соответствии с типовой программой курса физической химии, составленной по модульному принципу; приведены вопросы для самоконтроля.

Предназначено для студентов, обучающихся на 2-м и 3-м курсах химического факультета.

ISBN (ч .1)
ISBN

ВВЕДЕНИЕ

Химическая термодинамика – основной раздел физической химии – науки, объясняющей химические явления и процессы и устанавливающей их общие закономерности на основе принципов физики.

Физическая химия исследует химические явления, которые могут быть изучены количественно. Подлинно количественную, теоретическую основу химия как наука получила лишь тогда, когда в нее стали внедряться физико-химические идеи и представления. Без них оказались бы невозможными огромные успехи, достигнутые органической и неорганической химией, биохимией; без них не были бы столь разительными достижения химической технологии и медицины, уровень которых определяет прогресс цивилизации. В настоящее время трудно назвать естественно-научную дисциплину, где физико-химические методы не играли бы преобладающую роль.

Термин **«физическая химия»** впервые ввел М. В. Ломоносов в 1752 г., который назвал физической химией науку, *«объясняющую на основании опытов физических причину того, что происходит через химические процессы в сложных телах»*. Однако идеи Ломоносова слишком опередили свой век. Лишь спустя более чем столетие идея о плодотворности слияния физики и химии в особой науке – физической химии – была принята научным миром. Официальное признание физической химии как науки и учебной дисциплины выразилось в учреждении в Лейпцигском университете в 1887 г. кафедры физической химии, которую возглавил Оствальд. Под его руководством начал издаваться первый журнал по физической химии *«Zeitschrift für Physikalische Chemie»*, который продолжает выходить и в настоящее время.

Главная задача современной физической химии – установление связи между строением вещества и его реакционной способностью. Современному этапу развития физической химии присущи углубленный анализ общих закономерностей химических превращений на молекулярном уровне, широкое использование математического моделирования, расширение диапазона внешних воздействий на химическую систему (высокая и криогенная температура, высокое давление, сильное радиационное и магнитное воздействие), изучение сверхбыстрых процессов, способов накопления энергии в веществах. Поэтому основной общей задачей физической химии является прогнозирование протекания во времени химического процесса и его конечного результата (состояния равновесия) в различных условиях на основании данных о строении и свойствах молекул, участвующих в процессе. Особенно быстрое развитие физиче-

ской химии началось после того, как на ее основе был решен ряд важнейших промышленных проблем: синтез аммиака, синтез метанола, совершенствование основных металлургических процессов, создание ряда нефтехимических производств, новых отраслей металлургии и полупроводниковой технологии, новых видов горючего и др.

При решении основных задач физическая химия пользуется следующими теоретическими методами физики:

1. **Термодинамический метод** – применяется для исследования направленности процессов, законов химических и фазовых равновесий. Метод позволяет количественно связывать различные свойства и рассчитывать одни из этих свойств на основании опытных величин других свойств.

2. **Метод статистической физики** – дает возможность рассчитывать свойства макроскопических тел, исходя из свойств частиц, образующих эти тела.

3. **Квантово-механический метод** – устанавливает способ описания и законы движения микрочастиц, а также связь величин, характеризующих частицы и системы, с физическими величинами, непосредственно измеряемыми на опыте.

Физическая химия включает несколько разделов, характеризующих направление развития этой науки и определяющих ее предмет. Это в первую очередь **термодинамика** с ее основными законами и учением о растворах. Сюда же относят и термодинамику необратимых процессов, которая, по существу, является границей раздела между термодинамикой и кинетикой.

Раздел **«Химическая кинетика и катализ»** изучает скорости протекания химических процессов как в гомогенных, так и в гетерогенных системах, в замкнутом объеме и в потоке, влияние внешних условий на скорость и механизм реакций. В этот раздел включают **фотохимию**, исследующую взаимодействие излучения с веществами, участвующими в химических превращениях.

Электрохимия исследует физико–химические свойства ионных систем, а также явления, возникающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц.

Законы термодинамики и полученные на их основе общие соотношения являются базисом физической химии. Поэтому изучение физической химии начинают с феноменологической термодинамики.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОСТУЛАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика – раздел физической химии, изучающий макроскопические химические системы и процессы на основе общих законов взаимопревращения теплоты, различных видов работы и энергии. Содержание настоящего курса заключается в исследовании закономерностей теплового движения в равновесных системах и при переходе систем в равновесное состояние. При этом возможны два метода исследования – *термодинамический* и *статистический*. Первый, *термодинамический*, не учитывает конкретную природу веществ, квантование энергии, не опирается ни на какие модельные представления об атомно-молекулярной структуре веществ, т. е. является феноменологическим методом, устанавливающим связи между непосредственно наблюдаемыми величинами. Вторым, *статистический* метод, основанный на учете строения вещества и квантовых эффектов, позволяет описать макроскопическое поведение системы на основе анализа процессов, происходящих на микроскопическом уровне. Этот метод составляет предмет статистической термодинамики.

Следует отметить достоинства и недостатки обоих методов при исследовании физических и химических явлений. Поскольку *термодинамический метод* не связан с модельными представлениями, которые могут меняться, то он обладает большей общностью, простотой и ведет к решению конкретных задач, не требуя сведений о свойствах атомов и молекул. Однако при этом остается не раскрытым внутренний механизм явлений. В феноменологической термодинамике по этой причине не оправданы вопросы «почему?».

В *статистической термодинамике* решение конкретной задачи с самого начала основано на атомно-молекулярных представлениях, что дает возможность представить механизм явлений. Этот метод позволяет дать строгое обоснование законов термодинамики и установить границы их применимости.

Тепловое движение не исчерпывается механическим молекулярным движением, хотя с ним и связано. Тепловым движением обладают только макроскопические системы, состоящие из огромного числа частиц. Отдельные частицы совершают не тепловое, а механическое движение. Возрастание количества механически движущихся частиц порождает качественно новый вид движения – тепловое движение, когда макроскопические свойства большой системы не зависят от начального поло-

жения частиц. Следовательно, термодинамика изучает только макроскопические свойства независимо от времени и пространства и пути протекания процесса. В равновесной термодинамике время как параметр отсутствует.

Классическая феноменологическая термодинамика дает полное количественное описание равновесных (обратимых) процессов. Для неравновесных процессов она устанавливает лишь неравенства, которые указывают возможное направление этих процессов. Количественным изучением неравновесных процессов для состояний, не сильно отличающихся от равновесных, в зависимости от условий занимается **термодинамика неравновесных процессов** (термодинамика необратимых процессов).

Процессы обмена энергией связаны с различными явлениями в окружающем мире, поэтому термодинамика имеет всеобщее методологическое значение и используется в различных областях знания. Раздел термодинамики, в котором разрабатываются основные положения, математический аппарат, определения без конкретного приложения, называют *общей термодинамикой*. *Техническая термодинамика* использует общую термодинамику для исследования явлений, сопровождающих процессы в тепловой и механической формах. *Химическая термодинамика* применяет законы общей термодинамики к процессам обмена энергией, вызванным изменением состава участвующих в процессах тел.

У термодинамики нет границ с другими науками. Она их основа. «Грандиозное здание науки и техники опирается на мощный фундамент – три закона термодинамики, определяющие как количество и качество энергии, так и причинность и направленность ее изменения» – подчеркивают Рябцев Н.Г. и Маширов В.П. в предисловии к монографии Р.А. Свелина¹. Важную особенность термодинамики как естественнонаучной теории подчеркивают Н. Петров и Й. Бранков: «Развитие любой естественнонаучной теории неразрывно связано с обогащением и критической переоценкой ее арсенала фундаментальных понятий и идей... Возникающие противоречия преодолеваются путем радикальной перемены содержания основных понятий и всей математической структуры теории. Термодинамика с момента ее создания в середине XIX в. и до сегодняшнего дня как будто избежала подобных потрясений»². Эйнштейн о термодинамике писал так: «Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает, и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная физическая теория

¹ Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия. 1968.

² Петров Н., Бранков Й. Современные проблемы термодинамики. М.: Мир. 1986.

единственная физическая теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)»¹.

Термодинамика является мощным количественным методом, следует только пользоваться Международной системой единиц СИ, обозначениями и терминами, рекомендованными IUPAC².

1.1. Общие понятия и определения химической термодинамики

Основные понятия и терминология приводятся в соответствии с рекомендациями³.

Термодинамическая система – совокупность тел, которые могут 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*: например, открытая система имеет диффузионные контакты с внешней средой, для изолированной системы любые контакты с ней невозможны.

¹ Эйнштейн А. Творческая автобиография. Успехи физ. наук. 1956, т. 59, вып. 1, с. 71.

² www.iupac.org

³ Сборник рекомендуемых терминов: Вып. 85. Термодинамика. М.: Наука, 1973; Вып. 103. Термодинамика. М.: Наука, 1984.

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. могут 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, концентрация). 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 вели-

чины, 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 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, так же 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 прогнозировать 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 вакууме).

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.

наково: 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 Δa , а время релаксации τ , то при **равновесных процессах**

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

Если изменение параметра « a » происходит за время t , меньшее или равное времени релаксации τ , так что

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

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 вакууме 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) к конечному состоянию (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

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

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 од-

ного 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 большим a при постоянных T и V давление меньше, а с большим 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 г. 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, взаимодейст-

вующих 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. 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 *спинодалью*) 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 *бинодалью*. На этой кривой лежат точки сосуществующих фаз. Прямые, соединяющие точки сосуществующих фаз, называют *нодами (коннодами)*.

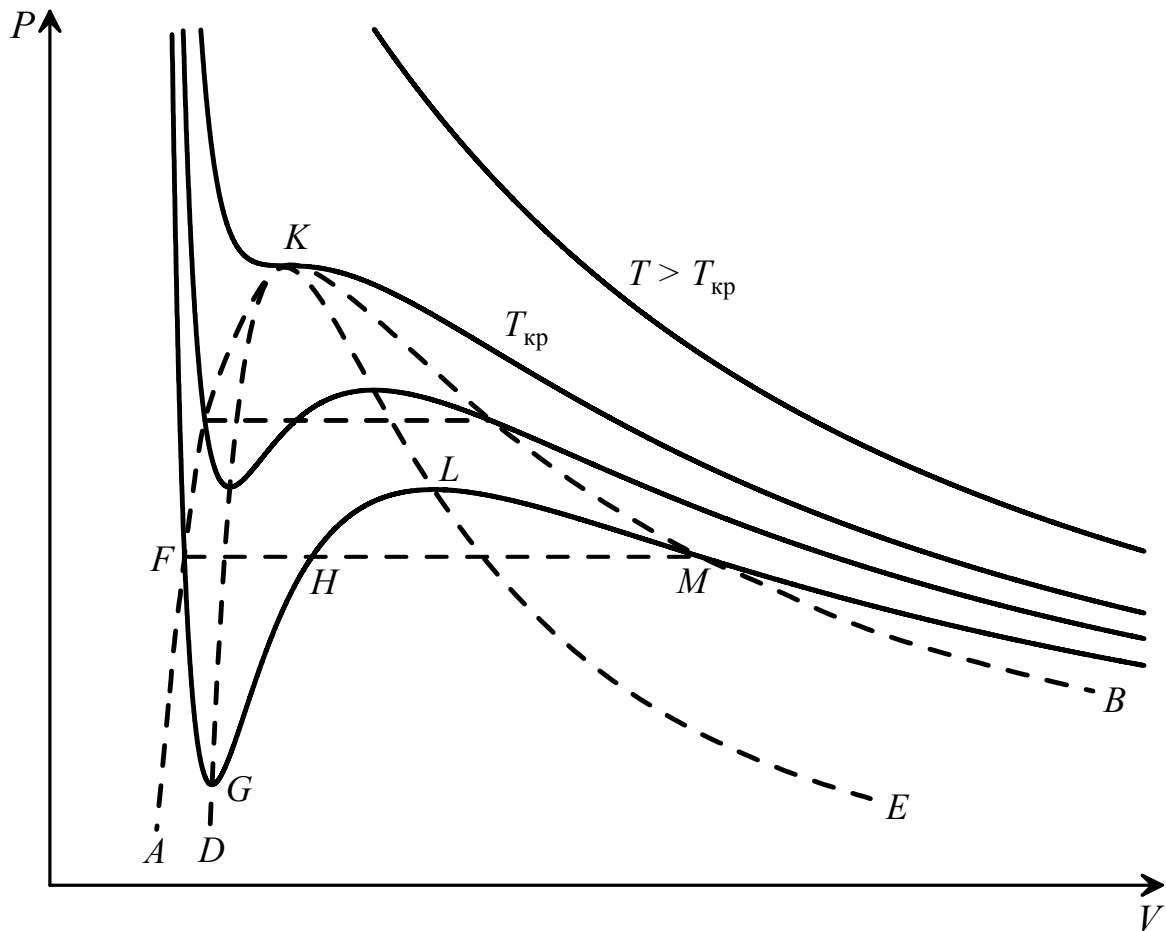


Рис. 1.1. Изотермы $P - V$ вблизи критической точки равновесия жидкость – пар. Кривая DGKLE – спинодаль, кривая AFKMB – бинодаль

В критической точке K жидкая и газообразная фазы становятся тождественными, плотности их совпадают; при $T > T_{кр}$ система газообразна при любых давлениях. В точке K сливаются спинодаль DGKLE и бинодаль AFKMB, т. е. границы между лабильными и метастабильными состояниями и между метастабильными и стабильными состояниями. Поскольку критическая точка принадлежит спинодали, то в ней

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

касательная к изотерме в точке K 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 безразмерные величины

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

которые называют **приведенными температурой, давлением и объемом**, уравнение (1.14) можно привести к выражению, единому для всех газов и не содержащему 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

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

Указанные преобразования имеют вид

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

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 и P_r) называют *соответственными*. Вещества в соответственных состояниях имеют одинаковые значения различных приведенных термодинамических функций $A/A_{\text{кр}}$ (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 Леннард-Джонса

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

где ε – глубина потенциальной ямы; r – равновесное расстояние; σ – 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:

изобарный термодинамический коэффициент расширения (изобарный коэффициент сжатия):

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

термодинамический коэффициент сжатия (изотермический коэффициент сжатия):

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

термодинамический коэффициент упругости (изохорический 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 α , β , χ связаны между собой уравнением

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

Последнее соотношение используется для определения коэффициента β для веществ в конденсированном состоянии, поскольку невозможно нагреть тело без изменения его объема.

1.2. Исходные постулаты термодинамики

Физическая реальность приведенных в п. 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 (первое 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 модели. 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 изме-

ниться при определенном контакте с внешней средой (увеличение объема внешней среды равно 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 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 г. сформулировал **принцип термического равновесия** или **постулата о температуре**: *если две системы A и B находятся порознь в термическом равновесии с третьей системой C , то они состоят в термическом равновесии между собой*. Постулат о температуре утверждает, что существует интенсивная функция состояния равновесной системы – температура. Равенство температур двух или нескольких систем – необходимое условие их равновесия между собой. Температура является тем внутренним параметром, который наряду с внешними параметрами должен 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 **нулевой закон термодинамики**, так как он, подобно первому и второму 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 ранее, 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 исходное положение 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 незави-

симых переменных, определяющих внутреннее состояние равновесной системы. *Число независимых параметров (переменных), достаточное 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.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой вид движения материи изучает термодинамика, в чем его особенность?
2. Каковы преимущества и недостатки термодинамического и статистического методов исследования?
3. Дайте определение термодинамической системы, окружающей среды и «вселенной».
4. С какой целью в термодинамике введено понятие граничной (контрольной) поверхности?
5. Чем термодинамическая система отличается от других объектов исследования?
6. Дайте определение изолированной, закрытой и открытой системы.
7. К какому типу систем относятся адиабатическая и замкнутая системы?

8. Какие физические величины называют термодинамическими параметрами, в чем их особенность?
9. Приведите классификацию термодинамических параметров.
10. Существует ли принципиальное различие между понятиями «термодинамические параметры», «термодинамические переменные» и «термодинамические функции состояния»?
11. Какие параметры называются экстенсивными и интенсивными?
12. Приведите примеры обобщенных сил и обобщенных координат. Что они характеризуют?
13. Какие контакты с окружающей средой может иметь термодинамическая система?
14. Какие процессы называют равновесными (квазистатическими), неравновесными, обратимыми, необратимыми?
15. Сформулируйте основные признаки равновесных и обратимых процессов.
16. Приведите примеры термодинамически необратимых процессов.
17. Какие величины называют функциями состояния, а какие – функциями процесса? Что понимают под термином «интегрирующий множитель»?
18. Что связывают уравнения состояния системы?
19. Чем термические уравнения состояния отличаются от калорических? Какова их роль в термодинамике?
20. Какой газ в термодинамике называют идеальным?
21. Можно ли уравнения состояния вывести на основании законов термодинамики?
22. Сформулируйте законы Дальтона, Амага и Джоуля для идеального газа.
23. Запишите известные Вам двухпараметрические уравнения состояния реальных газов. На основании каких предположений они были получены?
24. Каково значение уравнения Ван-дер-Ваальса? В каких интервалах температур и давлений оно выполняется?
25. Каковы особенности изотермы газа Ван-дер-Ваальса?
26. Как постоянные « a » и « b » в двухпараметрических уравнениях можно определить через критические параметры?
27. Какие параметры называют приведенными? Запишите уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенной форме. В чем состоит его значение?
28. Какой вид имеют уравнения состояния реальных газов в вириальной форме? Чем определяются вириальные коэффициенты этих уравнений?

29. Дайте определения термическим коэффициентам α , χ и β и получите соотношение между ними.

30. Сформулируйте исходное положение (основной постулат) термодинамики. Каково его значение?

31. Дайте определение температуры. Сформулируйте нулевой закон термодинамики.

32. Что утверждает третье исходное положение (третий исходный постулат) термодинамики?

ГЛАВА 2

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

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. является суммой энергии излучения, кинетической энергии движения составляющих вещество микрочастиц, потенциальной энергии их взаимодействия и энергии, эквивалентной массе покоя 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. 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*.

Итак, *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 *система 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, поскольку 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 устанавливается вторым законом 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, самое главное, 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 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 связанное с изменением внешних параметров (Q), равно алгебраической сумме теплоты Q и работы W . Для элементарного процесса первый закон термодинамики записывается следующим образом:

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

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 пере-

хода 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 δW и теплоты δQ 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 ΔQ и ΔW , 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 $W_{\text{мех}}$ и полезную работу системы

$$W' = -\sum W_{\text{немех}} .$$

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 δW является суммой нескольких качественно различных работ:

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

где P , mg , σ , ε – обобщенные силы; V , h , S , ψ – обобщенные координаты, или факторы емкости.

В уравнении (2.7) P – внешнее давление, V – объем, mg – сила тяжести (m – масса, g – ускорение свободного падения), h – высота, σ – поверхностное натяжение, S – поверхность раздела, ε – электрический заряд, ψ – 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 увеличением 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*). Уравнение первого закона термодинамики для них записывается следующим образом:

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

В уравнении (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

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

Величина интеграла находится методом численного интегрирования, 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

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

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

$$Q_V = \Delta U .$$

Следовательно, при $V = \text{const}$ количество теплоты не будет зависеть от пути протекания процесса, а δQ_V обладает свойством полного дифференциала.

В **изобарном процессе** $P = \text{const}$ 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 повышении его температуры на 1 К при постоянном давлении работа расширения равна универсальной газовой постоянной:

$$W = R = 8,31447 \text{ Дж} .$$

Для **адиабатического процесса**

$$\delta Q = 0; \quad Q = 0 ,$$

и уравнение первого закона термодинамики принимает вид

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

т. е. положительная 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*:

$$U = f(T) \text{ – закон Джоуля,}$$

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 с одним молем 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** ($T = \text{const}$) 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 $P_1 V_1 = P_2 V_2$, то

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

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

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

Подводимая при $T = \text{const}$ к идеальному газу теплота расходуется на совершение работы расширения. *Работа расширения идеального газа в вакууме 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 верхний индекс «i» относится к системе, а верхний 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:

$$(W_{\text{потер}})_{\text{реал}} > 0.$$

Так, при расширении газа

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

а при сжатии газа

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

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 следующим образом:

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

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

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

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*. Внутреннее давление мало для реальных газов и очень велико (по сравнению с обычным внешним давлением) для веществ в конденсированном состоянии.

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

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

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 , λ , χ 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 $P = \text{const}$, равняется изменению функции состояния – энтальпии:

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

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

Введение энтальпии обусловлено 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 г. Из определения энтальпии (2.27) и уравнения (2.28) для dU (в отсутствие немеханических «полезных» работ) следует, что

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP = (\delta Q - PdV) + PdV + VdP, \\ dH &= \delta Q + VdP. \end{aligned} \quad (2.30)$$

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

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

При сравнении уравнения (2.31) с выражением (2.25) видно, что

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

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

Величину $(\partial Q/\partial P)_T$ называют *теплотой изотермического сжатия*.

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 χ и λ практически не используются. 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 δQ , полученной системой (веществом) при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к изменению температуры dT системы (вещества) называется теплоемкостью (символ C , единица измерения Дж·К⁻¹):

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

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

Различают *истинную* теплоемкость

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

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 ($T = \text{const}$) 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 $V = \text{const}$ (изохорный процесс)

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

При $P = \text{const}$ (изобарный процесс)

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

Следует помнить, что δQ 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 (кроме некоторых веществ с аномальным изменением объема с температурой: например, для жидкой воды при 4 °С $C_P = C_V$). При нагревании при постоянном давлении часть теплоты идет на производство работы расширения, а часть – на увеличение 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 идеального газа 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 ($V = \text{const}$), то

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

Для изобарного процесса ($P = \text{const}$) 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

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

так как

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R / P.$$

Итак, получили уравнение Майера (2.35).

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 доказано 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) можно записать в следующем виде:

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

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

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V; \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \beta P,$$

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 , стремится к нулю. Для металлов и кристаллов ковалентных простых веществ при температуре 300 К разность ($C_P - C_V$) $< R$ и составляет величину порядка 1 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, а при температуре их плавления отношение теплоемкостей C_P/C_V может достигать значения 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 α и χ на практике вместо уравнения (2.42) для веществ с атомной кристаллической решеткой пользуются полуэмпирической *формулой Нернста – Линдемана*

$$C_P = C_V + 0,0214 C_P^2 \frac{T}{T_{\text{fus}}}, \quad (2.43)$$

где T_{fus} – температура плавления, C_P и C_V – молярные теплоемкости.

Для многоатомных соединений при высоких температурах пересчет молярной изохорной теплоемкости на молярную изобарную можно провести по *формуле Магнуса – Линдемана*

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

если предварительно определен коэффициент α . Если же значение α неизвестно, то его оценивают по формуле

$$\alpha = \frac{6,076 m}{(T_{\text{fus}})^{3/2}},$$

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 простой в применении теории теплоемкости, поэтому их теплоемкость оценивают по приближенным эмпирическим правилам.

Согласно **правилу Дюлонга и Пти** (1819) *атомная теплоемкость при постоянном объеме для простого твердого вещества приблизительно равна $3R$* ($C_V \sim 25$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹). 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), в соответствии с которым *молярная теплоемкость соединения в твердом состоянии равна сумме молярных теплоемкостей составляющих его простых веществ*:

$$C_P(A_qB_r) = qC_P(A) + rC_P(B).$$

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

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

$$C_P = m \left(22,14 + 8,32 \cdot \frac{T}{T_{tr}} \right) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

где m – число атомов в молекуле соединения.

Правило Дюлонга и Пти, а также стремление теплоемкости к нулю при $T \rightarrow 0$ К впервые объяснил **Эйнштейн** (1907) 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 ν . Как будет пока-

зано 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 Θ имеет размерность температуры и называется *характеристической температурой* (температурой Эйнштейна Θ_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 в виде

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

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

$$\Theta_E = \sqrt{\frac{T_{\text{fus}}}{M V^{2/3}}},$$

где T_{fus} – температура плавления, К; V – молярный объем, м³; M – относительная молекулярная масса.

Анализ формул (2.47) и (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 теплоемкость 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 расхождения 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 для нахождения температурной зависимости теплоемкости кристалла необходимо определить *функцию 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). 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 ν_{\max} . Максимальное значение частоты ν_{\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 Θ_D)*.

Значения

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

при соответствующих величинах (Θ_D/T) приводятся в справочниках.

Анализируя уравнение (2.49), можно показать, что при $T \rightarrow \infty$ теплоемкость $C_V \rightarrow 3R$, 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 (типа слюды) согласно В. В. Тарасову, при низких температурах $C_V = aT^2$, а для одномерных или нитевидных структур (типа каучука) $C_V = aT$.

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 $\Theta_D = 88$ К, а для алмаза $\Theta_D = 1910$ 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 Θ_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 Θ_D , кроме экспериментальных методов, можно вычислить и по *полуэмпирическому уравнению Линдемана*

$$\Theta_D = 1,35 \sqrt{\frac{T_{\text{fus}}}{MV^{2/3}}}.$$

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

$$\Theta_D = 1,35 \Theta_E.$$

Если по экспериментальным данным по теплоемкости кристалла рассчитать значения температуры Дебая при различных температурах, то обнаруживается, что эта величина заметно изменяется с температурой:

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

хотя согласно модели Дебая характеристическая температура кристалла должна быть постоянной. Зависимость Θ_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 вносят 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 кельвинов), когда решеточная теплоемкость C_V становится пренебрежимо малой. Электронную составляющую теплоемкости C_e определяют по формуле

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

где V – мольный объем (см^3); n – число свободных электронов, приходящихся на атом. Для серебра $C_e = (6,4 \cdot 10^{-4} T) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Суммируя эту величину с решеточной теплоемкостью серебра C_V при низких температурах ($T \rightarrow 0 \text{ К}$), получим

$$C_V(\text{Ag}) = (2,07 \cdot 10^{-4} T^3 + 6,4 \cdot 10^{-4} T) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

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 перехода в парамагнитное состояние (в точке Кюри или в точке Нееля) эта составляющая теплоемкости резко увеличивается, 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 ан-

гармоничность колебаний, что особенно важно в области высоких температур.

Теория теплоемкости жидкости практически не разработана вследствие незавершенности теории жидкого состояния. Для неорганических веществ 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 таковых значений в точке плавления. Теплоемкость большинства органических жидкостей плавно повышается с ростом температуры и может быть выражена в виде

$$C_p = a + bT .$$

Поскольку при $P = \text{const}$ многие органические жидкости существуют в небольшом интервале температур, то в 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 *правилу Келли* теплоемкость высококипящих соединений может быть оценена по формуле

$$C_p = 32,43 m ,$$

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 $44 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Однако для неорганических соединений это правило не выполняется: разность теплоемкостей жидкости и пара меняется в широких пределах (от 20 до $70 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

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

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 равна сумме 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, равная

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

а на одну степень свободы колебательного движения приходится энергия kT (на 1 моль газа RT).

На потенциальную энергию гармонических колебаний молекулы приходится такая же тепловая энергия, как и на кинетическую ($0,5kT$). В результате 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

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

а изобарная теплоемкость –

$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2}R = 20,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Отношение

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

называют *адиабатическим коэффициентом*. Для одноатомных идеальных газов он равен 1,67.

Двухатомная молекула помимо 3 поступательных степеней свободы имеет еще 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 с учетом колебательных степеней свободы вычисляется по уравнению

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

где r – число вращательных степеней свободы; s – число колебательных степеней свободы. Число колебательных степеней свободы равно:

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

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

где m – число атомов в молекуле газа.

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

для линейных молекул:

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

$$C_P = (3m - 1,5)R; \quad (2.54)$$

для нелинейных молекул:

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

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

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.

Вычисленные по уравнениям (2.54) и (2.55) теплоемкости газов при обычных температурах соответствуют определенным эксперимен-

тально величинам только для одноатомных (инертных) газов. Для двухатомного газа, например, согласно (2.54) $C_V = 7/2R$, а опытное значение $C_V \sim 5/2 R$.

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 равнораспределения.

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

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

где ν – 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 кельвинов и лишь для легких молекул (молекул водорода) достигают сотни кельвинов. Поэтому вращательные степени свободы при обычных температурах подчиняются закону равнораспределения. Интервалы между колебательными уровнями энергии достигают нескольких тысяч кельвинов, поэтому при обычных температурах они «заморожены» и закон равнораспределения 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 1 моля двухатомного газа равна $5/2R$ вместо $7/2R$.

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 ν , 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 $\Theta = h\nu/k$ – характеристическая температура, $C_E(\Theta/T)$ – функция теплоемкости Эйнштейна – Планка.

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

для линейных молекул:

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

для нелинейных молекул:

$$C_V = \frac{6}{2}R + \sum_{i=1}^s C_E \left(\frac{\Theta}{T} \right) = 3R + \sum_{i=1}^s C_E \left(\frac{\Theta}{T} \right). \quad (2.58)$$

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

Метод Эйнштейна позволяет оценивать теплоемкость многоатомных газов с погрешностью $\pm 1,5\%$, если расчеты ведутся в температурном интервале 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 вида

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

(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 , c' (или c) 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* ($T = \text{const}$), *адиабатический* ($Q = 0$) и *политропный* ($C = \text{const}$, где C – теплоемкость). В простой системе, в которой внешним параметром является объем V , а сопряженной ему обобщенной силой – давление P , возможны еще два процесса: *изохорный* ($V = \text{const}$) и *изобарный* ($P = \text{const}$). 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:

$PV = \text{const}$ – уравнение изотермы;

$P = aT$, где $a = R/V = \text{const}$ – уравнение изохоры;

$V = a_1 T$, $a_1 = R/P = \text{const}$ – уравнение изобары.

Получим уравнения политропы и адиабаты идеального газа.

Для политропного процесса $\delta Q = CdT$, где $C = \text{const}$ (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

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

Поскольку

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

то 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 идеального газа $T = T(P, V)$:

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

Подставив (2.64) в (2.63), получим:

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

Для адиабатического процесса $C = 0$ и *дифференциальное 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 $\gamma = C_P / C_V$ – адиабатический коэффициент.

Обозначив отношение

$$\frac{C_P - C}{C_V - C} = n \text{ (показатель политропы),}$$

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) и (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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = \frac{V}{R} dP + \gamma \frac{P}{R} dV = VdP + \gamma PdV = 0;$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0; \quad (2.67)$$

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

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:

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

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

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

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

В переменных V и T уравнение адиабаты имеет вид

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

поскольку

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

В переменных P и T уравнение адиабаты имеет вид

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

поскольку

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

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

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

$$dU + \delta W = 0$$

и

$$dU = C_V dT,$$

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 согласно выражению

$$PV^n = \text{const},$$

как представлено на рис. 2.1.

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \text{ и } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_Q,$$

которые вычисляются для идеального газа из уравнения состояния и уравнения адиабаты.

Для изотермы $P = RTV^{-1}$ справедливо

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

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

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

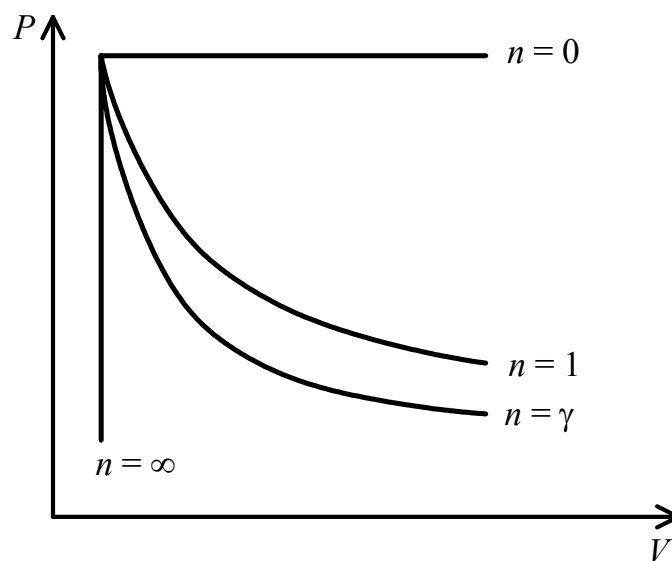


Рис. 2.1. Простейшие политропные процессы

Поэтому

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

Поскольку

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1,$$

то на плоскости $P - V$ адиабата наклонена сильнее к оси абсцисс, чем изотерма. Следовательно, работа адиабатического расширения идеального газа меньше работы изотермического расширения газа 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 в продуктах 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 следующим образом:

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

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

В 1840 г. русский академик Г.И. Гесс опытным путем установил, 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 при $V = \text{const}$

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

а при $P = \text{const}$

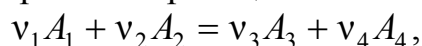
$$Q_P = (\Delta_r U)_P + P\Delta V.$$

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.

Пусть в системе протекает реакция



где A_1, A_2 – исходные вещества; A_3, A_4 – продукты реакции; ν_i – стехиометрические коэффициенты.

Если все A_i – идеальные газы, то при $T = \text{const}$

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

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

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

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 $Q_P \approx Q_V$.

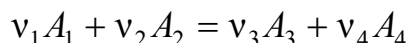
В химической термодинамике и технологии чаще рассматриваются изобарные процессы, для которых $Q_P = \Delta H$. Поэтому термин «тепловой эффект химической реакции» заменяют термином «энтальпия реакции», понимая под последним изменение энтальпии при протекании химической реакции.

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

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

Первое следствие из закона Гесса. *Энтальпия реакции (тепловой эффект химической реакции) равен сумме энтальпий (теплот) образования продуктов реакции минус сумма энтальпий (теплот) образования исходных веществ.*

Для реакции



согласно первому следствию:

$$\Delta_r H = (\nu_3 \Delta_f H_3 + \nu_4 \Delta_f H_4) - (\nu_1 \Delta_f H_1 + \nu_2 \Delta_f H_2), \quad (2.81)$$

где $\Delta_f H_i$ – энтальпия образования i -го 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 вещества в соответствии с рекомендациями ИЮПАК выбрано следующим образом:

а) температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы;

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

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 1 бар. Исключения сделаны для фосфора и олова, стабильные модификации которых – ромбический черный фосфор и кубическая модификация серого олова – труднодоступны, 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).

Вещества в стандартном состоянии при температуре T_0 находятся в *стандартных условиях*.

Стандартной энтальпией образования вещества

$$\Delta_f H^\circ$$

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. Верхний индекс « $^\circ$ » указывает на стандартное состояние.

В справочниках стандартные энтальпии образования чаще всего приводятся для температуры $T_0 = 298,15 \text{ К}$ и обозначаются

$$\Delta_f H^\circ(298), \Delta_f H_{298}^\circ, \Delta H_{f,298}^\circ$$

Нижний индекс f от английского «formation».

Для простых веществ в стандартном состоянии $\Delta_f H_T^\circ = 0$.

Второе следствие из закона Гесса. 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

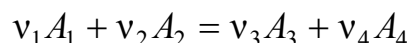
$$(Q_c)_V = \Delta_c U$$

(нижний индекс «с» от английского «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 сгорания, когда исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии.

Для реакции



согласно второму следствию из закона Гесса справедливо

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

где $\Delta_c H_i^\circ$ – стандартная теплота сгорания i -го вещества.

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.

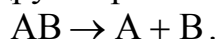
Четвертое следствие из закона Гесса. Если из различных исходных веществ получают одни и те же продукты, то разность тепловых эффектов этих двух реакций равна тепловому эффекту перехода одного исходного вещества в другое. Если же, наоборот, из одинаковых

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:*

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

где ε_i – энергия связи. *Энергия связи* – это минимальная энергия, необходимая для удаления фрагментов (А и В) молекулы АВ на бесконечно большое расстояние друг от друга при температуре абсолютного нуля:



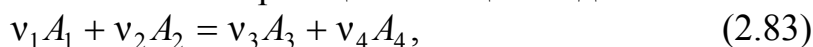
Энергию связи часто обозначают D_0 и для двухатомных молекул отождествляют с энергией диссоциации при абсолютном нуле. Термин «энергия связи» следует отличать от понятия «энергия разрыва связи», так как они совпадают только в случае двухатомных молекул. Энергия разрыва связей СН у молекулы метана при последовательном удалении атомов водорода равна 435,1; 457,7; 430,1; 438,9 кДж·моль⁻¹. Энергия же связи СН равна их усредненной величине 415,5 кДж·моль⁻¹. Использование соотношения (2.82 a) 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 бывает полезным.

Закон Гесса и следствия из него дают возможность оперировать с термохимическими 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.

Термохимические уравнения отличаются от обычных тем, что нижний или строчный 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 рассматриваются на практических и лабораторных занятиях.

2.9. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа

Запишем уравнение химической реакции в общем виде



где A_i – вещества в любом агрегатном состоянии; v_i – стехиометрические коэффициенты.

Каждый из участников этой реакции имеет определенную *молярную 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):

$$\Delta_r H = \sum v_i H_i. \quad (2.84)$$

Продифференцируем уравнение (2.84) по температуре при постоянном давлении:

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

Но производная

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P = C_{P,i}$$

есть истинная теплоемкость i -го компонента, поэтому получаем

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_P = v_3 C_{P,3} + v_4 C_{P,4} - v_1 C_{P,1} - v_2 C_{P,2} = \sum v_i C_{P,i}. \quad (2.86)$$

Алгебраическую сумму $\sum v_i C_{P,i}$ записывают в виде $\Delta_r C_P$, тогда

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

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

При стандартном давлении частную производную можно заменить полной:

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

Если реакция протекает при постоянном объеме, то будет выполняться соотношение

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

Уравнения (2.88) и (2.89) были получены Кирхгофом в 1858 г. и называются **уравнениями Кирхгофа**.

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

если $\Delta_r C_P^\circ > 0$, то $\frac{d \Delta_r H^\circ}{dT} > 0$ и тепловой эффект реакции увеличивается с ростом температуры;

если $\Delta_r C_P^\circ < 0$, то $\frac{d \Delta_r H^\circ}{dT} < 0$ и тепловой эффект реакции уменьшается с ростом температуры;

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

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

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

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

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

1. В наиболее грубом приближении полагают

$$\Delta_r C_P^\circ = 0,$$

т. е. суммарные теплоемкости продуктов и исходных веществ считаются равными, а энтальпия реакции – не зависящей от температуры. Этим приближением пользуются при отсутствии сведений о теплоемкостях некоторых участников реакции.

2. Во втором приближении считают

$$\Delta_r C_P^\circ = \sum v_i C_{P,i} = \text{const},$$

и при интегрировании уравнения (2.88) в этом случае получается следующее выражение:

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

Уравнение (2.91) применяют только для небольшого интервала температур, в котором известны величины теплоемкостей реагентов.

3. В наиболее точном приближении используют зависимости теплоемкостей всех веществ от температуры:

$$C_{P,i}^{\circ} = a_i + b_i T + c'_i T^{-2} + c_i T^2,$$

тогда

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

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 температурной зависимости теплоемкости i -го химического соединения.

Следовательно,

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

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 упрощается, если воспользоваться вместо температурных рядов средними теплоемкостями для реагентов. Средней теплоемкостью вещества в интервале $(298,15 - T)$ называется величина, вычисляемая по формуле

$$\bar{C}_P^{\circ} = \frac{\int_{298,15}^T C_P^{\circ} dT}{T - 298,15}.$$

Тогда после интегрирования уравнения Кирхгофа от 298,15 К до T получим следующее выражение:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r \bar{C}_P^\circ dT = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r \bar{C}_P^\circ (T - 298,15), \quad (2.93)$$

где $\Delta_r \bar{C}_P^\circ = \sum v_i \bar{C}_{P,i}^\circ$ – разность средних теплоемкостей веществ, участвующих в реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов) в интервале пересчета.

Для рассматриваемой реакции (2.83)

$$\Delta_r \bar{C}_P^\circ = (v_3 \bar{C}_{P,3}^\circ + v_4 \bar{C}_{P,4}^\circ) - (v_1 \bar{C}_{P,1}^\circ + v_2 \bar{C}_{P,2}^\circ), \quad (2.94)$$

где $\bar{C}_{P,i}^\circ$ – средние теплоемкости реагентов в температурном интервале от 298,15 К до T , значения которых приводятся в справочниках.

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

$$[H^\circ(T) - H^\circ(298)] = [H_T^\circ - H_{298}^\circ] = \int_{298,15}^T C_P^\circ dT$$

или

$$[H^\circ(T) - H^\circ(0)] = [H_T^\circ - H_0^\circ] = \int_0^T C_P^\circ dT.$$

В этом случае уравнение Кирхгофа запишется следующим образом:

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

или

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

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

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

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

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

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

Вопросы для самоконтроля

1. Как в термодинамике определяется внутренняя энергия, теплота, работа? Когда теплоту и работу считают положительными?
2. Почему бесконечно малые величины работы δW и теплоты δQ не являются полными дифференциалами? Известны ли условия, при которых эти величины приравнивают к полным дифференциалам?
3. Что такое «потерянная» работа? Каков ее знак?
4. Запишите формулы для различных видов работы. Какую работу называют «полезной»?
5. Получите уравнения работы обратимого расширения 1 моль реального газа для изобарного, изохорного и изотермического процессов, полагая, что газ подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.
6. Каковы единицы измерения внутренней энергии, теплоты, работы, энтальпии, теплоемкости?
7. Запишите уравнения первого закона термодинамики в интегральной и дифференциальной формах для изолированных, закрытых, адиабатических, замкнутых, открытых систем.
8. Тождественны ли понятия «закон сохранения энергии» и «первый закон термодинамики»?
9. Как записывается первый закон термодинамики для обратимых и необратимых процессов?
10. Какой смысл имеют калорические коэффициенты C_P , C_V , h , l ? С изменением каких функций состояния их связывают?
11. Дайте определение истинной и средней теплоемкости. Каково соотношение между ними?
12. При каких условиях теплоемкость является функцией состояния?
13. Какие значения может принимать теплоемкость? Может ли теплоемкость быть отрицательной величиной?
14. Каково соотношение между C_P и C_V ? Всегда ли $C_P > C_V$?
15. Как изменяется соотношение между C_P и C_V при повышении температуры?
16. Сформулируйте правила Дюлонга и Пти, Коппа и Неймана. К какому состоянию вещества они относятся?
17. Какой закон лежит в основе классической теории теплоемкости идеальных газов? Каковы основные положения этой теории?
18. Сформулируйте основные положения теории теплоемкости одноатомного кристалла по Эйнштейну?

19. В чем состоит отличие теории теплоемкости одноатомного кристалла по Дебаю от теории Эйнштейна?

20. Перечислите основные недостатки теорий теплоемкости кристаллов Эйнштейна и Дебая. В каком диапазоне температур эти теории можно применять?

21. Попробуйте объяснить, почему теплоемкость металла в газообразном состоянии меньше в два раза значения теплоемкости этого же металла в кристаллическом состоянии.

22. Всегда ли выполняется «закон T -кубов» Дебая?

23. Как интерпретируют характеристические температуры Эйнштейна и Дебая? Каково соотношение между ними?

24. При каких температурах становится существенным электронный вклад в теплоемкость металла?

25. Приведите эмпирические соотношения для оценки теплоемкости жидкостей. Каковы особенности изменения теплоемкости жидкости с изменением температуры?

26. Запишите уравнения политропы и адиабаты идеального газа. Изобразите их графически в координатах $P - V$. Как соотносятся между собой работы расширения идеального газа в различных процессах?

27. Равнозначны ли понятия «тепловой эффект реакции» и «теплота реакции»?

28. Связан ли закон Гесса с первым законом термодинамики?

29. Приведите различные формулировки закона Гесса и следствий из него. В чем состоит значение этого закона?

30. Как в термодинамике определяется стандартное состояние для газа, жидкости, твердого тела? Каковы рекомендации ИЮПАК?

31. Что понимают под «стандартным состоянием» и «стандартными условиями»? Какую температуру обычно используют в качестве «базисной»?

32. Дайте определение теплоты образования химического соединения. Что принимают за «базисную» форму элемента?

33. Что принимают за нуль отсчета для стандартной теплоты образования соединения?

34. Что понимают под стандартной теплотой сгорания вещества? Как определяют стандартные теплоты сгорания?

35. Запишите соотношение между тепловыми эффектами Q_P и Q_V . Какой из них больше?

36. Назовите отличия термохимических уравнений от химических. Чем обусловлено это различие?

37. Каковы рекомендации ИЮПАК для обозначения изменений функций состояния в различных процессах? Какими индексами обозначаются состояния вещества, стандартные состояния, стандартные условия?

38. Всегда ли вычисление теплового эффекта реакции через энергии связей можно считать следствием из закона Гесса?

39. Зависит ли тепловой эффект реакции от температуры? Запишите уравнение Кирхгофа в дифференциальной и интегральной формах.

40. Какими данными необходимо располагать, чтобы определить зависимость теплового эффекта реакции от температуры?

ГЛАВА 3

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

3.1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

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, 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 никогда не наблюдается.

2. Данные процессы 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.

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

Что же определяет направление самопроизвольного процесса? Может быть, энергия системы стремится к минимуму? Но согласно первому закону термодинамики в любом процессе энергия сохраняется, следовательно, нельзя утверждать, что все стремится к состоянию с мини-

мальной энергией. Например, идеальный газ самопроизвольно расширяется в вакууме. 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 перераспределение энергии, ее *диссипация* (от лат. *dissipatio* – рассеяние) – *переход части энергии упорядоченных процессов в энергию неупорядоченных процессов и в итоге – в теплоту*. 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 движение молекул. Обратный процесс превращения хаотического движения молекул в упорядоченное маловероятен; 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), что любая тепловая машина должна содержать помимо источника теплоты (нагреватель) 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 η такой тепловой машины, работающей по обратимому циклу (*циклу Карно*), не зависит от природы рабочего тела, совершающего этот цикл, а определяет

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

У. Томсон (Кельвин) (1851) предложил следующую формулировку: невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к совершению механической работы и соответствующему охлаждению резервуара.

Постулат Томсона может быть сформулирован 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 джоуль 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, так как из них следует существование функции состояния системы – энтропии.

Итак, **второй закон термодинамики** гласит: *существует аддитивная функция состояния системы – энтропия (S), 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 возрастать, 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 устанавливает 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 неизоллированная система, то для оценки необратимости (самопроизвольности) процесса необходимо знать изменение энтропии системы dS_1 и изменение энтропии окружающей среды dS_2 . Если полагать, 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 для окружающей среды справедливо:

$$\delta Q = dU,$$

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 греч. 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 г. 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 в результате доказательства теоремы Карно о независимости термического КПД обратимого цикла Карно от природы рабочего тела. Напомним, что КПД тепловой машины при работе по обратимому циклу определяется выражением (3.1), которое можно записать в следующем 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

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

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 ΔS не зависит от пути интегрирования.

Таким образом, из второго начала термодинамики следует, что существует однозначная функция состояния – энтропия (S), 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, называемое *неравенством Клаузиуса*, является 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.

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 δQ^* 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 δQ^e – теплота, которой система обменивается с окружающей средой.

Особенность теплообмена при необратимых процессах состоит в появлении нового источника теплоты δQ^* – 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 (из окружающей среды), а вклад dS^i обусловлен необратимыми изменениями внутри системы:

$$\begin{aligned} dS^i &> 0 \text{ для необратимых процессов;} \\ dS^i &= 0 \text{ для обратимых процессов.} \end{aligned}$$

Термодинамика необратимых процессов позволяет более детально исследовать возрастание энтропии, связанное с протеканием самопроизвольных процессов в системе, и вычислить *производство энтропии* – количество энтропии, образующейся в единице объема в единицу времени вследствие отклонения от термодинамического равновесия.

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

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

где $\Omega_{(\varepsilon, N)}$ – число квантовомеханических уровней энергии в узком интервале энергии $\Delta\varepsilon$ вблизи значения энергии ε системы из N частиц (в классической статистической физике Ω – величина объема в фазовом пространстве системы при заданных ε и N). Впервые связь энтропии с вероятностью состояния системы установил Л. Больцман в 1872 г.: *возрастание энтропии системы обусловлено ее переходом из менее вероятного состояния в более 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 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 совершая работу δW , тогда

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (3.18)$$

Полагая, что из состояния 2 система адиабатически ($\delta Q = 0$) может перейти в состояние 1, совершив работу δW_1 , получим

$$0 = -dU + \delta W_1. \quad (3.19)$$

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):

$$\delta Q = \delta W + \delta W_1. \quad (3.20)$$

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 в утверждении, что у *всякой равновесной системы существует некоторая 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 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 δQ (3.18), которая не является полным дифференциалом, всегда имеет интегрирующий множитель, т. е. является голономной.

Поскольку δQ 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 δQ голономна.

Можно показать, что среди интегрирующих делителей λ 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

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.21)$$

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 следующим уравнением для любого кругового процесса:

$$\oint dS = 0. \quad (3.22)$$

Для равновесных некруговых процессов второй закон термодинамики записывается в форме

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ или } \delta Q = TdS. \quad (3.23)$$

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). Сходство выражений для δW и δQ 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 *Хацопулосом и Кинаном* (1971) 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*. При данном подходе все законы термодинамики оказываются основанными на законе устойчивого равновесия. Аксиоматика Хацопулуса и Кинана подробно изложена в книге Р.У. Хейвуда¹. В ней показано, что первый и второй законы термодинамики представляют собой результат логической цепи рассуждений, отправной точкой которых является более фундаментальный закон устойчивого равновесия.

3.5. Абсолютная температура. Температурные шкалы.

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

¹ Р.У. Хейвуд. Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир. 1983.

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 Δt 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 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), 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 по температурам фиксированных точек. Чаще всего эмпирические температурные шкалы различаются значениями t_1 и t_2 , принятыми для одинаковых физических состояний. Так, в эмпирических температурных шкалах Цельсия ($t, \text{ }^{\circ}\text{C}$), Реомюра ($t, \text{ }^{\circ}\text{R}$) и Фаренгейта ($t, \text{ }^{\circ}\text{F}$) точке плавления льда и кипения воды при нормальном давлении приписываются разные температуры: t плавления льда – $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{R}$, $32\text{ }^{\circ}\text{F}$ соответственно; t кипения воды – $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $80\text{ }^{\circ}\text{R}$, $212\text{ }^{\circ}\text{F}$.

Соотношения для пересчета температуры из одной шкалы в другую имеют следующий вид:

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

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 строго не описываются уравнением (3.24). 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 только некоторых реперных точек, принимая их за эталонные. Промежуточные температуры определяют обычно эмпирическими методами.

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 ΔT цикла, проведенного между температурами кипящей воды и тающего льда (при стандартном давлении), 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 кель-

вина и градуса Цельсия одинаков: изменение температуры на 1 К эквивалентно изменению температуры на 1 °С, ΔT (К) = Δt (°С). Соотношение между температурами по шкалам Кельвина и Цельсия следующее:

$$T(\text{К}) = t(\text{°С}) + 273,15.$$

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 ($V = \text{const}$) из уравнения (3.28) получим

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

Соотношение (3.29) служит определением термодинамической температуры.

Термодинамическая температурная шкала – основная шкала температур. Однако измерение температур в этой шкале при помощи газового термометра доступно лишь для отдельных лабораторий. Измерение температуры для решения многих практических и научных задач потребовало построения практической шкалы, которая называется «*Международная (практическая) температурная шкала*» (МПТШ или МТШ).

Первая МТШ была принята в 1927 г., затем она уточнялась – в 1948 г. (МПТШ-48), 1968 г. (МПТШ-68), 1975 г. (улучшенный вариант МПТШ-68) и, наконец, в 1989 г. (МТШ-90). МТШ-27 содержала всего 6 реперных точек: нормальные точки кипения воды и затвердевания льда, нормальные точки кипения кислорода и серы, точки затвердевания серебра и золота, а МТШ-90 основывается на 17 реперных точках (причем первые четыре из упомянутых для МТШ-27 реперных точек уже не используются).

С 1954 г. международные практические температурные шкалы как наиболее точное приближение к абсолютной температурной шкале строятся только на одной реперной точке с закрепленным постоянным значением температуры. В качестве такой точки используется температура тройной точки воды (равновесие лед – вода – пар при равновесном давлении водяного пара 611 Па). По шкале МПТШ температуре тройной точки воды *приписано* значение $T_{\text{тр.т}} = 273,1600$ К (точно). Численное

значение температур для всех других реперных точек непрерывно изменяется по мере повышения точности работы с газовыми термометрами.

В настоящее время действует Международная температурная шкала 1990 г. (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 :

$$t_{90} (^{\circ}\text{C}) = T_{90} (\text{K}) - 273.15.$$

МТШ-90 построена таким образом, что полученные в ней значения температуры отличаются от термодинамических температур не более, чем погрешность определения последних. Нижняя граница МТШ-90 – температура 0,65 К. Верхнего предела она не имеет: он определяется практической возможностью проведения измерений на основе закона излучения Планка.

МТШ-90 базируется на 17 постоянных (реперных) точках, значения температур которых приведены в табл. 3.1.

3.6. Вычисление изменения энтропии в различных процессах

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

1. Вычисление изменения энтропии в изотермических процессах. 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

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

Реперные точки МТШ-90

№	T_{90} , К	Вещество	Тип точки
1	от 3 до 5	He ³	V
2	13,8033	e -H ₂	T
3	~17	e -H ₂ (или He ³)	V (или G)
4	~20,3	e -H ₂ (или He ³)	V (или G)
5	24,5561	Ne	T
6	54,3584	O ₂	T
7	83,8058	Ar	T
8	234,3156	Hg	T
9	273,1600	H ₂ O	T
10	302,9146	Ga	M
11	429,7485	In	F
12	505,078	Sn	F
13	692,677	Zn	F
14	933,473	Al	F
15	1234,93	Ag	F
16	1337,33	Au	F
17	1357,77	Cu	F

Примечание. Все вещества, кроме ³He, естественного изотопного состава; e -H₂ – водород в равновесном составе *орто*- и *пара*-модификаций. Символы имеют следующие значения: V – давление насыщенного пара; T – тройная точка (температура равновесия между твердой, жидкой и газообразной фазами); G – газовый термометр; M , F – температура плавления, температура затвердевания (температура равновесия жидкой и твердой фаз при 101325 Па).

откуда

$$S_2 - S_1 = \Delta_{\text{тр}} S = \frac{\Delta_{\text{тр}} H}{T_{\text{тр}}}, \quad (3.31)$$

где $\Delta_{\text{тр}} S$, $\Delta_{\text{тр}} H$ – изменения энтропии и энтальпии при фазовом переходе; $T_{\text{тр}}$ – температура фазового перехода.

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

$$\Delta_{\text{fus}} S = S(\text{ж}) - S(\text{кр}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}},$$

где $\Delta_{\text{fus}} H$ – изменение энтальпии при переходе вещества из кристаллического (или твердого) состояния (обозначается строчным индексом кр или тв) в жидкое состояние (обозначается строчным индексом ж), а T_{fus} – температура плавления (плавление обозначают подстрочным индексом

fus от англ. fusion). 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). Поскольку $\Delta_{\text{fus}}H > 0$, то *при плавлении вещества энтропия увеличивается*. Для большинства металлов $\Delta_{\text{fus}}S \approx 10 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Энтропия плавления полуметаллов и элементарных полупроводников значительно выше.

Изменение энтропии при испарении существенно больше энтропии плавления и рассчитывается по формуле

$$\Delta_{\text{vap}}S = S(\text{п}) - S(\text{ж}) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{vap}}},$$

где $\Delta_{\text{vap}}H$ – энтальпия испарения, т. е. изменение энтальпии при переходе вещества из жидкого состояния в состояние пара (обозначается строчным индексом п); T_{vap} – температура испарения (испарение обозначают подстрочным индексом vap от англ. vaporisation).

По эмпирическому *правилу Труттона* (1884) молярное увеличение энтропии в процессе парообразования при нормальной температуре кипения примерно одинаково для различных жидкостей и равно 85–89 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Правило Труттона приближенно выполняется для неассоциированных (неполярных) жидкостей. Более точно выполняется *правило Гильдебранда* (1915), согласно которому энтропии испарения жидкостей равны между собой при температурах, для которых молярные объемы пара одинаковы. Причем $\Delta_{\text{vap}}S = (85\text{--}89) \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, если объем пара равен 49,5 л·моль⁻¹.

2. Вычисление изменения энтропии при нагревании вещества.

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 вещества, будет равно

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

Для небольших температурных интервалов теплоемкость можно считать постоянной величиной, тогда

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

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

Для вычисления интегралов в уравнениях (3.32) и (3.34) необходимо знать зависимость теплоемкости вещества от температуры. Наиболее сложная функциональная зависимость теплоемкости от температуры наблюдается у кристаллических веществ, для которых интегралы в выражениях (3.32) обычно рассчитывают методом численного интегрирования. Для этого по экспериментальным значениям теплоемкости вещества C_P строят график в координатах $(C_P/T) - T$ или $C_P - \ln T$. Площадь между кривой и осью абсцисс (T или $\ln T$) равна интегралу в уравнении (3.32).

3. Вычисление изменения энтропии идеального газа. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики (3.28) или фундаментальное уравнение Гиббса для равновесных процессов записывается в виде

$$TdS = dU + PdV.$$

Для идеального газа фундаментальное уравнение можно записать следующим образом:

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

После интегрирования при условии $C_V = \text{const}$, получим

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

Поскольку

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

то изменение энтропии ΔS можно представить в виде функции давления и объема:

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_V \ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_V \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}; \\ \Delta S &= nC_P \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{P_2}{P_1}. \end{aligned} \quad (3.37a)$$

Поскольку

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

то изменение энтропии ΔS можно представить в виде функции температуры и давления:

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2} \right) = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}; \\ \Delta S &= nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}.\end{aligned}\quad (3.376)$$

При изотермическом расширении идеального газа ($T = \text{const}$) из уравнений (3.36) и (3.376) получаем

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

следовательно, при изотермическом расширении идеального газа энтропия увеличивается.

При изохорном или изобарном 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:

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

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

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

где S_1° – 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 $\tilde{P} = P/P^\circ$ – относительное давление.

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

4. Вычисление изменения 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 mix от англ. mixing – 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 $P_i = P \cdot x_i$ (согласно закону Дальтона для смеси идеальных газов, так как $P = P_{\text{смеси}}$), где x_i – мольная доля данного газа в смеси.

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

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

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

$$S_{\text{исходные}} = n_1 (C_{P,1} \ln T - R \ln \tilde{P} + S'_1) + n_2 (C_{P,2} \ln T - R \ln \tilde{P} + S'_2). \quad (3.44)$$

А энтропия смеси газов равна:

$$S_{\text{смеси}} = n_1 (C_{P,1} \ln T - R \ln x_1 \tilde{P} + S'_1) + n_2 (C_{P,2} \ln T - R \ln x_2 \tilde{P} + S'_2). \quad (3.45)$$

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

Тогда энтропия смешения определяется выражением

$$\Delta_{\text{mix}} S = S_{\text{смеси}} - S_{\text{исходные}} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \quad (3.46)$$

Изменение энтропии при образовании 1 моль смеси идеальных газов равно:

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

Согласно (3.46) и (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, увеличения энтропии не происходит, 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 (различимых) газов к смеси одинаковых (неразличимых) газов энтропия смешения испытывает скачок.* Это утверждение получило название *парадокса Гиббса*.

5. Вычисление изменения энтропии в 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, протекающим 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. Поскольку переохлажденная жидкость не может находиться в равновесии с твердой фазой при данной 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 до 273,15 К. При этом процессе изменение энтропии ΔS_1 будет равно:

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

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

$$\Delta S_2 = -\Delta_{\text{fus}} S = \frac{-\Delta_{\text{fus}} H}{273,15},$$

где $\Delta_{\text{fus}} H$ – энтальпия плавления льда.

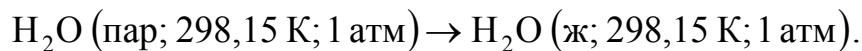
3). Обратимое охлаждение льда от 273,15 до 263,15 К, тогда

$$\Delta S_3 = \int_{273,15}^{263,15} \frac{C_p(\text{кр})}{T} dT.$$

В результате изменение энтропии при кристаллизации переохлажденной воды при 263,15 К будет равно:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Рассмотрим также в качестве примера вычисление изменения энтропии в следующем необратимом процессе:



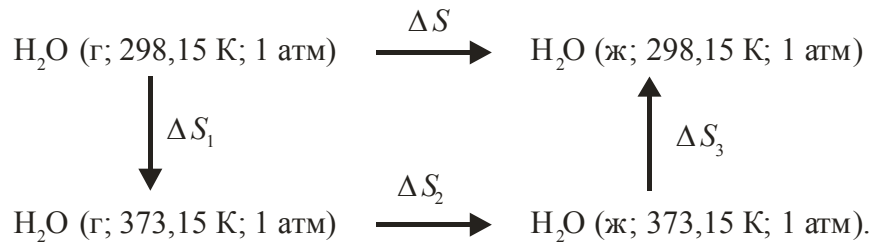
(Пар при температуре 25 °С и давлении 1 атм не находится в равновесии с жидкой водой, находящейся в тех же условиях).

Если посчитать этот процесс обратимым, то

$$(\Delta S)_T = \frac{Q}{T} = \frac{-44020 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{298,15 \text{ К}} = -147,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

где Q – теплота конденсации воды при 298,15 К.

Ответ, конечно, не верен, так как рассматриваемый процесс является необратимым. Заменяем этот необратимый процесс совокупностью обратимых процессов по следующей схеме:

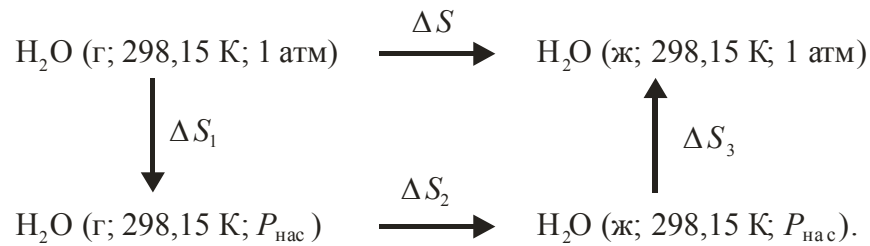


Тогда

$$\begin{aligned}
 \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = & \int_{298,15 \text{ К}}^{373,15 \text{ К}} C_p(\text{п}) d \ln T + \\
 & + \frac{\Delta H(373,15 \text{ К})}{373,15} + \int_{373,15 \text{ К}}^{298,15 \text{ К}} C_p(\text{ж}) d \ln T \approx -118,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.
 \end{aligned}$$

где $\Delta H(373,15 \text{ К})$ – теплота конденсации пара при 373,15 К.

Возможен и другой вариант расчета по следующей схеме:



Будем рассматривать пар как идеальный газ, тогда для первого процесса (расширения пара) справедливо:

$$\begin{aligned}
 \Delta U = 0 = Q - W, \quad Q = W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}, \\
 \Delta S_1 = \frac{Q}{T} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = R \ln \frac{101325}{P_{\text{нас}}},
 \end{aligned}$$

где $P_{\text{нас}} = 3166 \text{ Па}$ – давление насыщенного пара воды при 298,15 К.

Изменение энтропии в третьем процессе (как будет доказано в дальнейшем) мало и им можно пренебречь, т. е. $\Delta S_3 \approx 0$. Итак,

$$\begin{aligned}
 \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \\
 = R \ln \frac{101325}{3166} + \frac{\Delta H(298,15 \text{ К})}{298,15 \text{ К}} + 0 = -118,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Следует отметить, что действительно

$$\Delta S > \frac{Q}{T},$$

что и характерно для необратимых процессов.

3.7. Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии

Согласно второму закону термодинамики для обратимых процессов справедливо

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

Следовательно, энтропия, так же 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 , хотя и не зависящая от температуры, может 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 г. В. Нернстом (третий закон термодинамики называют также **тепловой теоремой Нернста**). Этот закон обычно 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 равносильен 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. Процессы

упорядочения при низких температурах, как правило, не завершаются, и в веществе «замораживается» некоторая неизвестная остаточная энтропия.

Постулат Планка может быть также 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 $T = 0$ К только при условии, что $\Omega = 1$, т. е. когда данное макросостояние может быть осуществлено единственным микросостоянием. Во всех остальных случаях энтропия кристаллического вещества при абсолютном нуле должна быть больше нуля. Поэтому утверждение о том, 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 $S_{0,i} = 0$, то при $T = 0$ К согласно (3.48) остаточная энтропия будет следующей:

$$S_0 = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i.$$

Для бинарного твердого раствора с $x_1 = x_2 = 0,5$, следовательно:

$$S_0 = R \ln 2 = 5,76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Остаточная энтропия водорода при $T = 0$ К обусловлена существованием двух его модификаций: *пара*- и *орто*-водорода. Наличие остаточной энтропии у несимметричных молекул (CO, NO, N₂O) связано с различной ориентацией молекул в кристалле. Для кристаллических веществ, решетки которых имеют какие-либо дефекты, $S_0 \neq 0$.

Следует отметить, что 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

$$S_T^\circ = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_P^\circ(\text{кр})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} \frac{C_P^\circ(\text{ж})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{vap}}} + \int_{T_{\text{vap}}}^T \frac{C_P^\circ(\text{г})}{T} dT, \quad (3.51)$$

где кр, ж и г означают соответственно твердое, жидкое и газообразное состояния вещества.

Аналогично могут быть вычислены значения *стандартных энтропий* веществ

$$S_{298}^\circ = S^\circ(298)$$

при стандартных условиях (стандартном давлении 1 бар = 10^5 Па и температуре 298,15 К). Значения стандартных энтропий веществ приводятся в справочниках по термодинамическим свойствам, их величины для некоторых веществ приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Стандартная энтропия $S^\circ(298)$ некоторых веществ (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

Ag	42,68	P (белый)	44,35	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ (г)	310,0
C (алмаз)	2,38	P (красный)	64,81	<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀ (г)	294,6
C (графит)	5,72	S (моноклин)	32,55	C ₄ H ₈ [<i>цис</i> -2-бутен] (г)	300,8
H ₂ (г)	130,6	S (ромбич)	31,88	C ₄ H ₈ [<i>транс</i> -2-бутен] (г)	296,5
D ₂ (г)	144,9	H ₂ O (г)	188,7	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (кр)	360,2
O ₂ (г)	205,0	H ₂ O (ж)	69,96	C ₆ H ₁₂ (ж)	298,2
O ₃ (г)	238,8	H ₂ O (кр)	39,33	C ₆ H ₆ (ж)	49,03

Из табл. 3.2 следует:

- значение стандартной энтропии вещества увеличивается при повышении массы частицы (у частиц с большей массой больше возможных квантовых состояний);
- стандартная энтропия ниже в ковалентно связанных твердых веществах с прочными, пространственно направленными связями (алмаз по сравнению с графитом);
- стандартные энтропии газов (за исключением водорода) близки по величине и обычно значительно выше, чем энтропии жидкостей и твердых веществ, состоящих из молекул сравнимой сложности (поскольку газы менее упорядочены, чем жидкости или твердые вещества).

Кроме того, стандартная энтропия уменьшается при растворении газа в воде или других растворителях, например:

$$S^\circ(298) [\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}] = 236,0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$$

$$S^\circ(298) [\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{водный раствор})}] = 132,3 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

С другой стороны, энтропия возрастает при растворении твердого вещества или жидкости в воде или других растворителях, например:

$$\begin{aligned} S^\circ(298) [\text{NaCl}_{(\text{кр})}] &= 72,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}, \\ S^\circ(298) [\text{NaCl}_{(\text{водный раствор})}] &= 115,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}, \\ S^\circ(298) [\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}] &= 127,0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}, \\ S^\circ(298) [\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{водный раствор})}] &= 132,3 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Существуют методы приближенного расчета $S^\circ(298)$, основанные на определенных математических соотношениях между энтропией и другими физико-химическими свойствами вещества. Так, например, в основе *метода Герца* лежит эмпирическая формула для расчета $S^\circ(298)$ простых веществ и неорганических соединений в твердом состоянии:

$$S^\circ(298) = K_{\text{Г}} \cdot \left[\frac{M}{C_p^\circ(298)} \right]^{1/3} \cdot m \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$$

где $K_{\text{Г}}$ – некоторая постоянная (согласно Герцу $K_{\text{Г}} = 20,5$); M – молярная масса; m – число атомов в молекуле соединения; $C_p^\circ(298)$ – стандартная теплоемкость соединения.

Расчеты показывают, что $K_{\text{Г}}$ остается примерно одинаковой только для соединений, принадлежащих к одному и тому же классу веществ. Поэтому метод Герца с фиксированным значением $K_{\text{Г}} = 20,5$ не обеспечивает необходимой 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 Θ_{D} :

$$S_T^\circ = 3R \ln \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right) + 4R.$$

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 некоторые постоянные значения энтропии, а анионам – значения, зависящие от заряда катиона. В методе Келли каждому конкретному иону в зависимости от его заряда 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 ρ):

$$S_{298}^{\circ} = aV^b = a\left(\frac{M}{\rho}\right)^b,$$

где a и b – постоянные, зависящие от класса соединения (галогениды, оксиды и т. д.), от стехиометрии соединения, от типа кристаллической решетки вещества. Постоянные a и b для однотипных соединений определяют с помощью обработки экспериментальных данных по $S^{\circ}(298)$ и M/ρ методом наименьших квадратов.

Практически нет надежных методов оценки энтропии неорганических веществ в жидком состоянии. Оценку $S^{\circ}(298)$ жидких соединений можно провести, исходя из стандартной теплоемкости жидкости:

$$S_{298}^{\circ} = C_p^{\circ}(298) \cdot (3,22 \cdot 10^{-3} \cdot T_b^{\circ} + 0,415),$$

где T_b° – стандартная температура кипения жидкости.

Стандартную энтропию газообразных соединений можно оценить на основе 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 ($a \approx 0,3$; $b \approx 4,55$).

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите характерные признаки самопроизвольных процессов.
2. Что управляет направлением самопроизвольных процессов?
3. Какие системы называют диссипативными?
4. Является ли второй закон термодинамики постулатом?
5. Приведите различные формулировки второго закона термодинамики и его аналитические выражения.
6. Что представляет собой вечный двигатель второго рода?
7. Чему равна работа равновесного изотермического циклического процесса?
8. Чему был бы равен КПД вечного двигателя второго рода?
9. Сформулируйте принцип адиабатической недостижимости Каратеодори.
10. Какие дифференциальные уравнения (пфаффовы формы) называются голономными?
11. Покажите, что процессы трения и расширения газа в вакууме необратимы.
12. Всегда ли адиабатический процесс является изоэнтропийным?

13. Запишите аналитическое выражение второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов в изолированных и закрытых системах.
14. Что понимают под «некомпенсированной» теплотой Клаузиуса? Как она связана с «потерянной» работой?
15. Почему энтропию называют тепловой координатой состояния?
16. Приведите определения энтропии в термодинамике и статистической физике?
17. Как по изменению энтропии в изолированной системе определить состояние равновесия?
18. Можно ли судить о направлении процесса в закрытой системе по изменению энтропии?
19. Какие свойства вещества называют термометрическими?
20. Какие допущения использовались при создании эмпирических температурных шкал?
21. Какие состояния вещества принимают за эталон постоянной температуры (реперная точка)?
22. Каковы недостатки эмпирических температурных шкал? Как устанавливалось положение температурного нуля и задавался размер градуса?
23. Приведите характеристики эмпирических шкал Цельсия, Фаренгейта, Реомюра.
24. Как может быть создана объективная физическая шкала температур?
25. Что представляет собой газовый термометр? Для каких целей он используется?
26. Что принимается за реперные точки МПТШ?
27. Какова связь шкалы газового термометра и абсолютной термодинамической шкалы температур?
28. Какие термодинамические соотношения являются определением абсолютной температуры?
29. Какие методы измерения температур Вам известны? В каком температурном интервале они применяются?
30. Что понимают под энтропийной газовой постоянной?
31. Возможен ли процесс сжатия газа без изменения энтропии?
32. В чем состоит парадокс Гиббса?
33. Процесс диффузии различных газов необратим. Можно ли осуществить смешение газов обратимо путем гипотетического процесса?
34. Сформулируйте теорему Гиббса об энтропии газовой смеси.

35. Приведите формулировки третьего закона термодинамики. Что понимают под остаточной энтропией?

36. Какие факторы влияют на величину энтропии в стандартном состоянии?

37. Почему растворение твердого или жидкого вещества в воде приводит к возрастанию энтропии, а растворение газа вызывает уменьшение энтропии?

38. Какими данными необходимо располагать для определения энтропии в стандартном состоянии по методу Герца, Истмена, Пирсона?

39. Приведите формулу Больцмана. Прокомментируйте формулировку первого и второго законов термодинамики Клаузиуса: «Энергия мира постоянна; энтропия мира стремится к максимуму». Сформулируйте гипотезу «тепловой смерти» Вселенной. Не возникает ли у Вас желания «запретить» второй закон термодинамики?

ГЛАВА 4

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

4.1. Фундаментальные уравнения термодинамики. Преобразования Лежандра

Термодинамика как наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями построена просто – опытным путем установлены два ее основных закона, а применение к ним математического аппарата позволяет получить очень важные термодинамические соотношения. Основой математического аппарата термодинамики является объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, или фундаментальное уравнение Гиббса, которое для обратимых процессов записывается в виде

$$dU = TdS - PdV - \sum_{i=1}^k X_k dy_k, \quad (4.1)$$

где все параметры относятся к системе; $\sum_{i=1}^k X_k dy_k$ – различные виды немеханической работы; (y_k – другие, кроме S и V , координаты; X_k – другие, кроме T и P , обобщенные силы).

Сумму $\sum_{i=1}^k X_k dy_k$ обозначают δW^* и называют *полезной работой*.

Для простых систем в случае обратимых процессов фундаментальное уравнение записывается в виде

$$dU = TdS - PdV. \quad (4.2)$$

В математике независимыми переменными считаются те, которые стоят под знаком дифференциала. В фундаментальном уравнении (4.1) независимыми переменными являются S , V и все y_k . Однако эти независимые параметры неудобны, так как энтропия непосредственно не измеряется, а объем легко определяется только для газов. Поэтому возникает необходимость перехода к новым независимым переменным.

Преобразование, меняющее ролями зависимые и независимые переменные, носит название преобразования Лежандра.

Рассмотрим функцию нескольких переменных:

$$F_1(x, y, z).$$

Полный дифференциал этой функции равен

$$dF_1 = Xdx + Ydy + Zdz, \quad (4.3)$$

где

$$X = \left(\frac{\partial F_1}{\partial x} \right)_{y,z} ; Y = \left(\frac{\partial F_1}{\partial y} \right)_{x,z} ; Z = \left(\frac{\partial F_1}{\partial z} \right)_{x,y} ,$$

причем X, Y, Z – функции x, y, z .

Введем новую функцию

$$F_2 = F_1 - xX . \quad (4.4)$$

Полный дифференциал этой функции будет равен

$$dF_2 = dF_1 - Xdx - xdX . \quad (4.5)$$

Подставив в равенство (4.5) значение dF_1 из (4.3), получим

$$dF_2 = -xdX + Ydy + Zdz . \quad (4.6)$$

Следовательно, в результате преобразования осуществлен переход от независимых переменных x, y, z к независимым переменным X, y, z , т. е. переменная x стала зависимой, а X – независимой. Кроме того, получили новую функцию F_2 . Таким образом, чтобы поменять зависимую переменную на независимую, следует воспользоваться соотношением

$$Xdx = d(Xx) - xdX . \quad (4.7)$$

Впервые преобразование Лежандра к термодинамическим функциям применил Ф. Масье в 1869 г. *Фундаментальное уравнение термодинамики для простых систем как для обратимых, так и для необратимых процессов* запишется в виде

$$dU \leq TdS - PdV . \quad (4.8)$$

Знак неравенства используется для необратимых процессов, а знак равенства – для обратимых процессов. Применив к произведению PdV соотношение (4.7)

$$PdV = d(PV) - VdP ,$$

получим

$$dU \leq TdS - d(PV) + VdP , \quad (4.9)$$

или

$$d(U + PV) \leq TdS + VdP . \quad (4.10)$$

В результате перешли к независимым переменным S и P и получили под знаком дифференциала в левой части (4.10) новую функцию

$$H \equiv U + PV , \quad (4.11)$$

которая называется **энтальпией**.

Воспользовавшись подстановкой Лежандра для произведения TdS :

$$TdS = d(TS) - SdT , \quad (4.12)$$

и подставив ее в фундаментальное уравнение (4.8), получим:

$$dU \leq d(TS) - SdT - PdV , \quad (4.13)$$

или

$$d(U - TS) \leq -SdT - PdV. \quad (4.14)$$

Стоящую под знаком полного дифференциала функцию $U - TS$ обозначают по рекомендациям IUPAC символом A и называют *энергией Гельмгольца* (в некоторых учебниках энергию Гельмгольца до настоящего времени обозначают символом F):

$$A \equiv U - TS. \quad (4.15)$$

Итак, соотношение (4.14) записывается следующим образом:

$$dA \leq -SdT - PdV, \quad (4.16)$$

т. е. в результате преобразований введена новая функция состояния при независимых переменных T и V .

Преобразовав по Лежандру сразу оба произведения TdS и PdV в уравнении (4.8), получим

$$dU \leq d(TS) - SdT - d(PV) + VdP, \quad (4.17)$$

откуда

$$d(U - TS + PV) \leq -SdT + VdP. \quad (4.18)$$

Функция $U - TS + PV$ обозначается символом G и называется *энергией Гиббса*. Следовательно, соотношение (4.18) запишется в виде

$$dG \leq -SdT + VdP, \quad (4.19)$$

и энергия Гиббса является функцией независимых переменных T и P .

4.2. Характеристические функции

Преобразование Лежандра позволило получить из фундаментального уравнения термодинамики (4.8) три новые функции, независимыми переменными которых являются P , S , V , T . Наиболее удобны с практической точки зрения функции A и G , так как их полные дифференциалы выражаются через основные параметры системы, т. е. через те параметры, которые могут быть измерены (давление, температура, объем).

Характеристическими функциями в термодинамике называются функции состояния, через производные которых наиболее просто и в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы. Особенности характеристических функций состоят в том, что свойством характеристичности они обладают при определенных независимых переменных, которые получили название *естественных переменных* (иногда их называют *стандартными переменными*). При другом выборе естественных независимых переменных функция теряет свойство характеристичности.

Покажем, что если энергия Гиббса выражена через P и T , т. е. естественные независимые переменные функции G – температура и давление, то она является характеристической функцией. Для обратимых про-

цессов при условии, что выполняется только работа расширения, полный дифференциал энергии Гиббса равен

$$dG = -SdT + VdP, \quad (4.20)$$

т. е. $G = f(T, P)$; тогда при $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$, соответственно:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (4.21)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T. \quad (4.22)$$

С другой стороны, справедливо:

$$G = U - TS + PV = A + PV = H - TS. \quad (4.23)$$

Следовательно,

$$A = G - PV = G - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad (4.24)$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (4.25)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P. \quad (4.26)$$

Таким образом, энергия Гиббса, если независимыми переменными выбраны температура и давление, обладает свойством характеристической функции: все термодинамические свойства системы можно выразить в явном виде через функцию G и ее производные по естественным параметрам.

Функции U , H , S , A , G называются характеристическими. Необходимо подчеркнуть, что функции A и G образованы из функций состояния U , H , S и также являются функциями состояния, а их дифференциалы – полными дифференциалами.

Изменения характеристических функций U , H , A , G при определенных условиях, как будет показано, равны работе, поэтому их также называют *термодинамическими потенциалами*. При помощи термодинамических потенциалов выражают условия термодинамического равновесия и критерии его устойчивости. Вследствие важности характеристических функций для химической термодинамики, рассмотрим свойства каждой функции более подробно.

4.3. Внутренняя энергия. Доказательство закона Джоуля

Согласно первому закону термодинамики, *внутренняя энергия является однозначной функцией состояния системы*. Внутренняя энергия

системы зависит от внешних параметров и температуры и включает энергию движения всех микрочастиц системы и энергию их взаимодействия. В случае простейших систем с малым межмолекулярным взаимодействием (например, идеальный газ) изменение внутренней энергии сводится к изменению кинетической энергии молекул $dU = C_V dT$. Поэтому ΔU для идеального газа определяется только изменением температуры (закон Джоуля). В реальных системах, частицы которых взаимодействуют между собой (реальные газы, жидкости, кристаллы) внутренняя энергия включает также энергию межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий.

Если система совершает только работу расширения, T и V – независимые параметры и $U = U(T, V)$, то

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV; \\ \delta Q &= dU + PdV; \\ \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Разделив последнее уравнение на T (полагая, что процесс равновесный и $\delta Q/T = dS$), получаем

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \right\} dV. \quad (4.28)$$

Так как S – функция состояния, то dS – полный дифференциал, и согласно теореме Бернулли – Эйлера о равенстве вторых смешанных производных имеем

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \right\}_V. \quad (4.29)$$

Дифференцируя (4.29) с учетом, что $U = f(T, V)$, и опуская индексы (T, V) при вторых производных, получаем

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{1}{T^2} P + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (4.30)$$

Вторые смешанные частные производные не зависят от порядка дифференцирования, поэтому

$$\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{T^2} P + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (4.31)$$

Уравнение (4.31) пригодно для любых систем и характеризует зависимость внутренней энергии системы от объема при постоянной температуре (*внутреннее давление*). Для 1 моля идеального газа справедливо:

$$\begin{aligned} PV &= RT; \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{V}; \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \frac{RT}{V} - P = 0. \end{aligned}$$

Итак, для идеального газа выполняется закон Джоуля:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (4.32)$$

Внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре не зависит от объема (давления). Таким образом, существование энтропии как функции состояния подтверждает и закон Джоуля.

Внутреннее давление равно нулю только для идеального газа. Если равновесное состояние вещества описывается, например, уравнением Ван-дер-Ваальса

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

то внутреннее давление этого газа равно:

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}; \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{V - b}; \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left\{\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}\right\} + T\frac{R}{V - b}; \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \frac{a}{V^2}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Внутреннее давление невелико для реальных газов и достигает больших значений (по сравнению с обычными внешними давлениями) для веществ в конденсированном состоянии. Таким образом, внутренняя энергия реальных систем зависит как от температуры, так и от объема (давления) $U = f(T, V)$ и в области непрерывности

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV. \quad (4.34)$$

В точках фазовых переходов при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ скачок $\Delta_{\text{тр}}U$ вычисляют по экспериментальной величине

$$Q_P = \Delta_{\text{тр}}H, \quad \Delta_{\text{тр}}U = \Delta_{\text{тр}}H - P\Delta_{\text{тр}}V.$$

После интегрирования уравнения (4.34) получим выражение для расчета внутренней энергии вещества при заданных T и V :

$$U(T, V) = U(T_0, V_0) + \sum \int C_V dT + \sum (\Delta_{\text{тр}}H - P\Delta_{\text{тр}}V) + \sum \int \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV. \quad (4.35)$$

В выражении (4.35) суммирование относится к каждой фазе, а интегрирование – к интервалу существования данной фазы.

Предположим, что необходимо определить, как внутренняя энергия зависит от температуры, если давление, а не объем системы, поддерживается постоянным. Пусть $U = f(T, V)$, тогда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (4.36)$$

Разделим уравнение (4.36) на dT , а затем учтем условие постоянства давления:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \alpha V, \quad (4.37)$$

где $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ – изобарный коэффициент объемного расширения.

Уравнение (4.37) имеет общее значение, так как дает возможность определить зависимость внутренней энергии любого вещества от температуры при постоянном давлении: необходимо только знать C_V , α и величину внутреннего давления. Экспериментальными методами можно измерить только изменение внутренней энергии, т. е. определить внутреннюю энергию с точностью до постоянного слагаемого. При $T \rightarrow 0$ внутренняя энергия конденсированных систем приближается к определенному постоянному значению U_0 , которое может быть принято за начало отсчета внутренней энергии.

Для простых систем (выполняется только механическая работа) фундаментальное уравнение термодинамики записывается в виде

$$dU \leq TdS - PdV; \quad (4.38)$$

а для обратимых процессов:

$$dU = TdS - PdV. \quad (4.39)$$

Таким образом, при $V = \text{const}$ справедливо:

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

а при $S = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P,$$

т. е. внутренняя энергия является характеристической функцией при независимых переменных S и V (S и V являются естественными переменными для внутренней энергии).

Выясним, как внутренняя энергия зависит от ее естественных переменных. Полагая $V = \text{const}$, получим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T > 0; \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0. \quad (4.40)$$

Температура является мерой возрастания внутренней энергии с увеличением энтропии при постоянном объеме. При этом функция $U = f(S)$ – возрастающая, а кривая зависимости внутренней энергии от энтропии при постоянном объеме обращена выпуклостью вниз как показано на рис. 4.1, а.

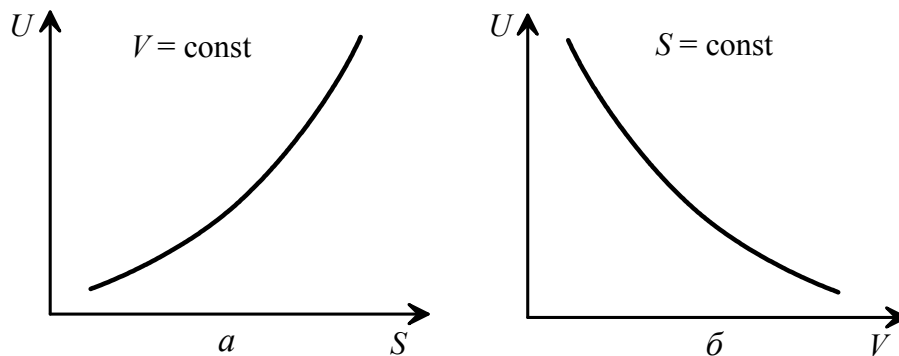


Рис. 4.1. Зависимость внутренней энергии от естественных переменных:

а – от энтропии при постоянном объеме;

б – от объема при постоянной энтропии

При постоянной энтропии системы ($S = \text{const}$) справедливо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P < 0; \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > 0. \quad (4.41)$$

Функция $U = f(V)$ при $S = \text{const}$ является убывающей, а кривая зависимости внутренней энергии от объема при постоянной энтропии обращена выпуклостью вниз (рис. 4.1, б).

Для систем, в которых, кроме работы расширения, может выполняться полезная работа, фундаментальное уравнение термодинамики запишется в виде

$$dU \leq TdS - PdV - \delta W^* . \quad (4.42)$$

При $S = \text{const}$ выполняется соотношение

$$dU \leq -PdV - \delta W^* \leq -\delta W , \quad dU \leq -\delta W , \quad (4.43)$$

где δW – полная работа.

В обратимом процессе выполняется максимальная работа δW_{max} , и уравнение (4.43) принимает вид

$$dU = -\delta W_{\text{max}} \text{ или } -dU = \delta W_{\text{max}} . \quad (4.44)$$

Следовательно, в условиях постоянства энтропии для обратимых процессов убыль внутренней энергии равна количеству максимальной полной работы, произведенной системой.

4.4. Энтальпия

Для функции состояния $H = U + PV$ голландский физик *Камерлинг-Оннес* предложил в 1909 г. название *энтальпия* (от греч. entalpo – нагреваю). Поскольку произведение PV равно потенциальной энергии расширения, то функцию H можно назвать «энергией расширенной системы». Как экстенсивная величина энтальпия обладает свойством аддитивности, т. е. энтальпия всей системы равна сумме энтальпий составляющих ее частей. Из первого закона термодинамики следует, что изменение энтальпии в изобарном процессе для простых систем равно теплоте этого процесса:

$$Q_P = (U_2 - PV_2) - (U_1 - PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H . \quad (4.45)$$

Изменение энтальпии равно количеству теплоты, которое сообщают системе или отводят от нее при постоянном давлении, поэтому ΔH характеризует тепловые эффекты фазовых переходов, химических реакций и других процессов. Этим объясняется широкое использование энтальпии в химии.

В случае сложных систем, когда, кроме работы расширения, производятся и другие виды работы

$$\delta W^* = \sum_{i=1}^k X_i dy_i$$

энтальпия будет равна

$$H^* = U + PV + \int \sum_{i=1}^k X_i dy_i , \quad (4.46)$$

где H^* – энтальпия сложной системы. С обычной энтальпией она связана соотношением

$$H^* = H + \int \sum_{i=1}^k X_i dy_i = H + W^* . \quad (4.47)$$

Для простой закрытой системы энтальпия будет однозначно определена, если заданы любые два параметра системы, определяющие ее состояние, например T и P , т. е. $H = f(T, P)$. Тогда полный дифференциал энтальпии будет равен:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP . \quad (4.48)$$

Но

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

следовательно,

$$dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP . \quad (4.49)$$

Найдем зависимость энтальпии от давления при постоянной температуре

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP ,$$

для чего воспользуемся первым (2.29) и вторым (3.23) законами термодинамики

$$\delta Q = dH - VdP , \quad \delta Q = TdS ,$$

откуда

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{1}{T} VdP . \quad (4.50)$$

Уравнение (4.50) можно рассматривать как объединенные первый и второй законы термодинамики для обратимых изменений состояния системы. Подстановка в уравнение (4.50) значения полного дифференциала dH согласно (4.48) приводит к выражению

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP . \quad (4.51)$$

Используя свойства полного дифференциала dS , можно записать:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \right\}_P , \quad (4.52)$$

При дифференцировании уравнения (4.52) получаем

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T + \frac{1}{T^2} V + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (4.53)$$

$$0 = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (4.54)$$

После интегрирования выражения (4.54) находим значение энтальпии при заданной температуре T и давлении P :

$$H(T, P) = H(T, P_0) + \int_{P_0}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP, \quad (4.55)$$

где $H(T, P_0)$ – энтальпия в начальном состоянии системы при температуре T и исходном давлении P_0 . Поскольку

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

то уравнение (4.55) можно записать следующим образом:

$$H(T, P) = H(T, P_0) + \int_{P_0}^P [V(1 - \alpha T)] dP. \quad (4.56)$$

На основании первого и второго законов термодинамики можно вычислить не абсолютные значения характеристических функций, а их разности в каких-либо состояниях. Одно из состояний системы можно принять за стандартное (за начало отсчета) и вести расчет изменения функций от этого состояния.

Следовательно, величину изменения энтальпии с изменением температуры и давления можно получить, проинтегрировав уравнение (4.49) с учетом выражения (4.54):

$$H(T, P) = H(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C_P dT + \int_{P_0}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP, \quad (4.57)$$

где T_0, P_0 – значение температуры и давления в стандартном состоянии.

Если в интервале температур от T_0 до T происходят фазовые превращения, то учитываются скачки энтальпии $\Delta_{\text{тр}} H$ при $T, P = \text{const}$:

$$H(T, P) = H(T_0, P_0) + \sum \int C_P dT + \sum \Delta_{\text{тр}} H + \sum \int \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP. \quad (4.58)$$

В выражении (4.58) суммирование относится к каждой фазе, а интегрирование – к интервалу существования фазы.

Энтальпия является характеристической функцией, если выражена через ее естественные переменные S и P :

$$dH \leq TdS + VdP. \quad (4.59)$$

Для обратимых процессов выполняется следующее соотношение:

$$dH = TdS + VdP, \quad (4.60)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (4.61)$$

В соответствии с (4.61) функция $H=f(S)$ при $P = \text{const}$ является возрастающей (температура положительна), а так как

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P > 0,$$

то кривая зависимости энтальпии от энтропии при постоянном давлении обращена выпуклостью вниз (рис. 4.2, а).

Аналогично определяем, что функция $H=f(P)$ при постоянной энтропии – возрастающая (объем положителен), а поскольку

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S < 0,$$

то кривая зависимости энтальпии от давления при постоянной энтропии обращена выпуклостью вверх (рис.4.2, б).

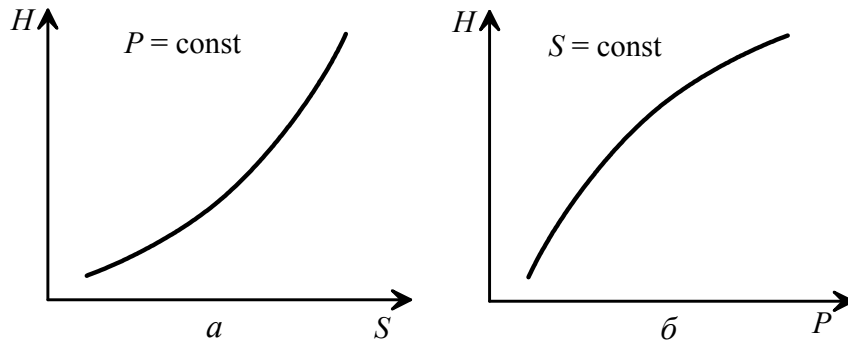


Рис. 4.2. Зависимость энтальпии от естественных переменных:
а – от энтропии при постоянном давлении;
б – от давления при постоянной энтропии

Для сложных систем справедливо следующее выражение:

$$dH \leq TdS + VdP - \delta W^*. \quad (4.62)$$

Поэтому, если обратимый процесс протекает при $S, P = \text{const}$, то

$$dH = -\delta W_{\max}^*, \quad W_{\max}^* = -\Delta H, \quad (4.63)$$

т. е. в изобарно-изоэнтروпийных процессах полезная работа выполняется за счет убыли энтальпии.

4.5. Энергия Гельмгольца

Применив преобразование Лежандра к фундаментальному уравнению термодинамики в виде

$$dU = TdS - PdV - \delta W^*,$$

или для простых систем

$$dU = TdS - PdV,$$

Масье получил функцию $A = U - TS$, которую Гельмгольц в 1882 г. назвал свободной энергией. В настоящее время функцию $A = U - TS$ называют *энергией Гельмгольца*, а иногда *изохорно-изотермическим потенциалом*. Энергия Гельмгольца является характеристической функцией, если независимыми переменными выбраны объем и температура. Полный дифференциал энергии Гельмгольца для простых систем записывается в следующем виде:

$$dA \leq -SdT - PdV, \quad (4.64)$$

а для обратимых процессов:

$$dA = -SdT - PdV. \quad (4.65)$$

Если $V = \text{const}$, то

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V < 0. \quad (4.66)$$

Следовательно, функция $A = f(T)$ при постоянном объеме – убывающая, а кривая зависимости энергии Гельмгольца от температуры при постоянном объеме обращена выпуклостью вверх (рис. 4.3, а). Мерой убыли энергии Гельмгольца при повышении температуры является энтропия.

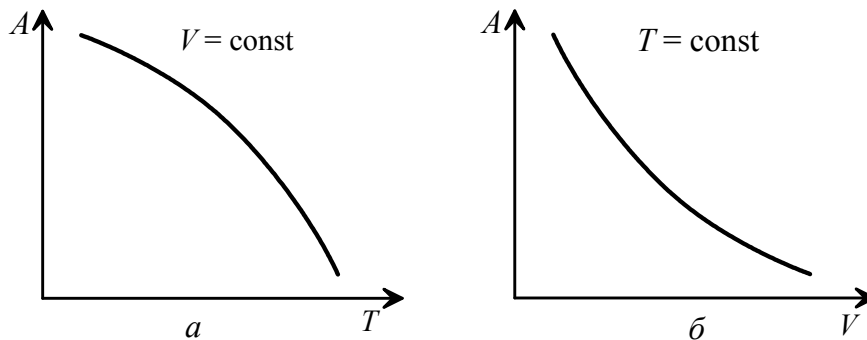


Рис. 4.3. Зависимость энергии Гельмгольца от естественных переменных:
а – от температуры при постоянном объеме;
б – от объема при постоянной температуре

Аналогично, если $T = \text{const}$, то

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0. \quad (4.67)$$

Функция $A = f(V)$ при $T = \text{const}$ также убывает с увеличением объема, но кривая зависимости энергии Гельмгольца от объема при постоянной температуре обращена выпуклостью вниз (рис. 4.3, б).

Физический смысл энергии Гельмгольца выясняется при вычислении работы в квазистатических (равновесных) процессах в изотермических условиях для систем, способных выполнять, кроме работы расширения, и другие виды работы (полезную работу). Тогда

$$dA = -SdT - PdV - \delta W^* . \quad (4.68)$$

Если процесс изотермический, то

$$\begin{aligned} dA &= -PdV - \delta W^* , \\ -dA &= PdV + \delta W^* = \delta W_{\text{max}} . \end{aligned} \quad (4.69)$$

В обратимом изотермическом процессе убыль энергии Гельмгольца равна максимальной полной работе, производимой системой в данном процессе. В этом заключается основной смысл введения новой функции A : через изменение функции состояния в изотермических условиях можно определить максимальную работу в обратимом процессе.

Если обратимый процесс протекает в изохорно-изотермических условиях, то

$$-dA = \delta W_{\text{max}}^* . \quad (4.70)$$

Убыль энергии Гельмгольца в изохорно-изотермическом процессе равна максимальной полезной работе (которая не включает работу расширения). Именно это является причиной того, почему A называют функцией максимальной работы или функцией работы (по-немецки работа Arbeit, отсюда символ A для обозначения энергии Гельмгольца).

Рассмотрим систему и окружающую среду, которые находятся в тепловом равновесии: $T_{\text{система}} = T_{\text{среда}}$. Пусть в системе протекает процесс, в результате которого в окружающую среду переходит количество теплоты $\delta Q_{\text{среда}}$. Тогда общее изменение энтропии $dS_{\text{общ}}$ (ее называют изменением энтропии «вселенной») равно:

$$dS_{\text{общ}} = dS_{\text{система}} + \frac{\delta Q_{\text{среда}}}{T_{\text{среда}}} = dS_{\text{система}} + \frac{\delta Q_{\text{среда}}}{T_{\text{система}}} .$$

Поскольку теплота уходит из системы, то $\delta Q_{\text{среда}} = -\delta Q_{\text{система}}$, поэтому

$$dS_{\text{общ}} = dS_{\text{система}} - (\delta Q_{\text{система}} / T_{\text{система}}) .$$

Но $dS_{\text{общ}}$ положительно для любого самопроизвольного (необратимого) процесса и равно нулю при равновесии. Следовательно,

$$\left(dS_{\text{система}} - \frac{\delta Q_{\text{система}}}{T_{\text{система}}} \right) \geq 0 . \quad (4.71)$$

Значение неравенства (4.71) состоит в том, что оно выражает критерий спонтанного (естественного) изменения только через свойства системы. Если система теряет теплоту при постоянном объеме, то

$$\delta Q_V = dU,$$

поэтому соотношение (4.71) принимает вид

$$\left(dS_{\text{система}} - \frac{dU_{\text{система}}}{T_{\text{система}}} \right) \geq 0, \text{ или } -(dU - TdS) \geq 0. \quad (4.72)$$

В последнем соотношении нижний индекс опущен, поскольку все величины относятся к системе. Поскольку рассматривается изохорно-изотермический процесс, то

$$-d(U - TS) \geq 0,$$

но $U - TS = A$, следовательно, при $T, V = \text{const}$ справедливо:

$$dA \leq 0. \quad (4.73)$$

Иногда выражения $dA = dU - TdS$ или $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ интерпретируются следующим образом. Отрицательной величине dA будет способствовать отрицательная величина dU и положительная величина TdS . Иными словами, система спонтанно переходит в состояние с более низкой внутренней энергией и более высокой энтропией. Такая аргументация неверно интерпретирует ситуацию. Дело в том, что основанием для уменьшения энергии Гельмгольца является только тенденция перехода в состояние с большей энтропией. Система самопроизвольно переходит в то или другое состояние только потому, что это способствует увеличению общей энтропии:

$$dS_{\text{общ}} = dS_{\text{система}} + dS_{\text{среда}},$$

а не потому, что один компонент переходит в состояние с более низкой энергией. Форма выражения для dA производит впечатление, что предпочтительнее состояния с более низкой энергией, но это впечатление ошибочно. ΔS – это изменение энтропии системы, а $-\Delta U/T$ – изменение энтропии среды: суммарная энтропия стремится к максимуму.

Уравнение $A = U - TS$, определяющее энергию Гельмгольца, можно записать и в таком виде: $U = A + TS$, что позволяет рассматривать энергию Гельмгольца как форму или как часть внутренней энергии. Однако, как указывает И.Р. Кричевский, величина A (или величина TS) не является энергией, а только имеет размерность энергии. Недопустимо предполагать, что количество работы δW связано с изменением одной формы внутренней энергии dA , а количество теплоты δQ – с изменением другой формы TdS . Внутренняя энергия системы и распределение этой энергии по различным формам зависят только от состояния системы. Количество же работы и количество теплоты определяются характером

процесса, совершаемого системой. В одних случаях не все изменение внутренней энергии системы может быть получено в виде работы, а в других случаях можно получить количество работы, превышающее это изменение. Для изотермического процесса

$$W_{\max} = -\Delta A = -\Delta U + T\Delta S. \quad (4.74)$$

Если в обратимом процессе энтропия системы увеличивается (ΔS положительно), то максимальная работа больше, чем $-\Delta U$, так как $T\Delta S$ положительно. Система не изолирована и поэтому в нее может поступать теплота, служащая источником энергии для производства работы. Если же энтропия системы уменьшается (ΔS отрицательно), то теплота должна выделяться из системы, чтобы привести к общему увеличению энтропии (энтропии «вселенной»). Поэтому не все изменение внутренней энергии может перейти в работу и $W_{\max} < -\Delta U$.

4.6. Энергия Гиббса

Функция

$$G = U - TS + PV = H - TS = A + PV \quad (4.75)$$

была введена Гиббсом в 1875 г. и в настоящее время получила название *энергии Гиббса*. Как было показано, энергия Гиббса очень просто вводится с помощью преобразования Лежандра из фундаментального уравнения термодинамики, а ее полный дифференциал для простых систем в случае обратимых процессов равен:

$$dG = -SdT + VdP. \quad (4.76)$$

Энергия Гиббса является характеристической функцией, если независимыми переменными выбраны температура и давление (энергия Гиббса наиболее чувствительна к изменению T и P). Поскольку давление и температуру легче всего контролировать, то энергия Гиббса является очень важной функцией состояния. Вероятно, функция G отражает первый и второй законы термодинамики в наиболее удобном виде для применения в химии.

Рассмотрим, как энергия Гиббса зависит от температуры и давления (естественных переменных). При $P = \text{const}$ согласно (4.76) справедливо:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P < 0. \quad (4.78)$$

При изобарном нагревании системы энергия Гиббса уменьшается, причем мерой ее убыли является энтропия системы. Кривая зависимости энергии Гиббса от температуры при постоянном давлении обращена выпуклостью вверх (рис. 4.4, а).

При $T = \text{const}$ согласно (4.76) имеем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0. \quad (4.77)$$

Мерой возрастания энергии Гиббса при изотермическом повышении давления является объем. Функция $G = f(P)$ при постоянной температуре – возрастающая, а кривая зависимости энергии Гиббса от давления при $T = \text{const}$ обращена выпуклостью вверх (рис. 4.4, б).

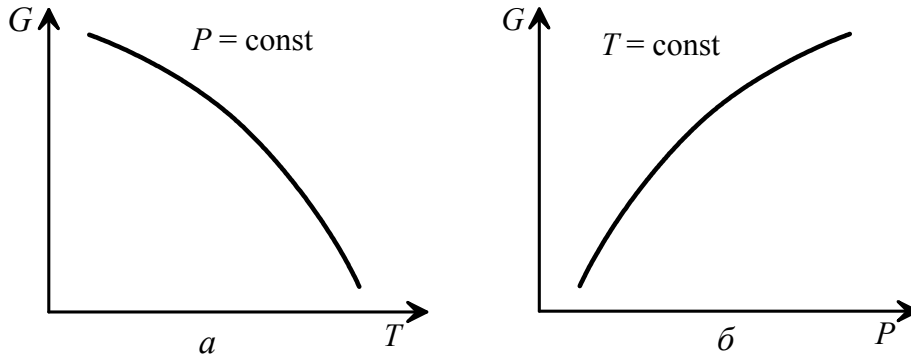


Рис. 4.4. Зависимость энергии Гиббса от естественных переменных:
 а – от температуры при постоянном давлении;
 б – от давления при постоянной температуре

Для сложной системы полный дифференциал энергии Гиббса записывается в следующем виде:

$$dG = -SdT + VdP - \delta W^*. \quad (4.79)$$

Если обратимый процесс протекает при постоянных температуре и давлении, то

$$-dG = \delta W_{\max}^*, \quad -\Delta G_{P,T} = W_{\max}^*. \quad (4.80)$$

Максимальная полезная работа при $P, T = \text{const}$ равна убыли энергии Гиббса, поэтому ее также называют изобарно-изотермическим потенциалом.

Получим общую формулу для расчета энергии Гиббса как функции температуры и давления: $G = G(P, T)$. Согласно (4.77)

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

а согласно (4.26)

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P}{T}.$$

Сначала найдем зависимость энергии Гиббса от давления при постоянной температуре T , проинтегрировав уравнение (4.77):

$$G(P, T) = G(P_0, T) + \int_{P_0}^P V dP. \quad (4.81)$$

Путем интегрирования уравнения (4.26) найдем зависимость энергии Гиббса от температуры при постоянном давлении P_0 . Первое интегрирование (4.26) приводит к соотношению

$$\left[\frac{\partial G(P_0, T)}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial G(P_0, T_0)}{\partial T} \right]_P - \int_{T_0}^T \frac{C_P(P_0, T)}{T} dT.$$

Однако

$$\left[\frac{\partial G(P_0, T_0)}{\partial T} \right]_P = -S(P_0, T_0),$$

где $S(P_0, T_0)$ – значение энтропии при стандартных условиях. Поэтому

$$\left[\frac{\partial G(P_0, T)}{\partial T} \right]_P = -S(P_0, T_0) - \int_{T_0}^T \frac{C_P(P_0, T)}{T} dT. \quad (4.82)$$

После интегрирования уравнения (4.82) получаем:

$$G(P_0, T) = G(P_0, T_0) - S(P_0, T_0) \cdot (T - T_0) - \int_{T_0}^T dT \int_{T_0}^T \frac{C_P(P_0, T)}{T} dT. \quad (4.83)$$

Окончательное выражение для значения энергии Гиббса $G(P, T)$ получим, подставив соотношение (4.83) в уравнение (4.81):

$$G(P, T) = G(P_0, T_0) - S(P_0, T_0) \cdot (T - T_0) - \int_{T_0}^T dT \int_{T_0}^T \frac{C_P(P_0, T)}{T} dT + \int_{P_0}^P V dP. \quad (4.84)$$

4.7. Уравнение Гиббса – Гельмгольца

Энергии Гельмгольца и Гиббса определяются выражениями

$$A = U - TS, \quad G = H - TS. \quad (4.85)$$

Эти уравнения связывают энергию Гельмгольца и внутреннюю энергию, энергию Гиббса и энтальпию не непосредственно, а через энтропию S , которая также является функцией состояния.

Однако

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S,$$

поэтому соотношения (4.85) можно записать следующим образом:

$$A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V, \quad (4.86)$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P. \quad (4.87)$$

Уравнения (4.86) и (4.87) называются *уравнениями Гиббса – Гельмгольца* и имеют практическое значение для изотермических процессов, протекающих с совершением полезной работы без видимого изменения объема.

Для обратимых процессов в закрытых системах, протекающих в изотермических условиях при постоянном давлении или при постоянном объеме, справедливо:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P, \quad (4.88)$$

$$\Delta A = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V. \quad (4.89)$$

Эти соотношения являются термодинамическими тождествами, и если в них подставить значения

$$Q_P = \Delta H, \quad Q_V = \Delta U, \quad W_{\max}^* = -\Delta A, \quad W_{\max}^* = -\Delta G,$$

то получаются очень важные уравнения, связывающие величины полезной работы (суммы немеханических видов работ) с теплотами Q_P и Q_V :

$$W_{\max}^* = -Q_P + T \left(\frac{\partial W_{\max}^*}{\partial T} \right)_P, \quad (4.90)$$

$$W_{\max}^* = -Q_V + T \left(\frac{\partial W_{\max}^*}{\partial T} \right)_V. \quad (4.91)$$

Уравнения (4.90) и (4.91) тоже называются *уравнениями Гиббса – Гельмгольца* или *уравнениями максимальной работы*.

Не следует забывать, что $\Delta H = Q_P$, а $\Delta U = Q_V$ при условии, что в первом случае выполняется только работа расширения ($W^* = 0$), а во втором случае не совершается никакой работы ($W = 0$). Поэтому в уравнениях (4.90) и (4.91) теплоты Q_P и Q_V относятся не к тем процессам, которым соответствуют значения максимальной полезной работы, а к процессам, протекающим между теми же начальными и конечными состояниями, но с совершением только работы расширения ($W^* = 0$ для Q_P) или без совершения работы ($W = 0$ для Q_V), т. е. в неравновесных условиях (калориметрия). Теплоты же обратимых процессов, равные $T\Delta S$, выражаются

последними членами уравнений (4.90) и (4.91). Учитывая вышеизложенное, рассматриваемые уравнения можно записать и следующим образом:

$$W_{\max}^* = -\Delta G = -Q_{P(\text{необр})} + Q_{P(\text{обр})}, \quad (4.92)$$

$$W_{\max}^* = -\Delta A = -Q_{V(\text{необр})} + Q_{V(\text{обр})}. \quad (4.93)$$

Уравнения (4.90) и (4.91) позволяют вычислить работы немеханических сил по экспериментальным данным: тепловому эффекту реакции Q_P или Q_V и температурному коэффициенту работы.

Например, для электрохимических процессов

$$\Delta G_{T,P} = -zFE, \quad \Delta A_{T,V} = -zFE, \quad (4.94)$$

где E – ЭДС (электродвижущая сила) электрохимической ячейки; F – постоянная Фарадея; z – заряд, переносимый в электрохимической ячейке. В итоге получаем важные в практическом плане соотношения.

При $T, P = \text{const}$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P, \quad -zFE = \Delta H - zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P,$$

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -\frac{Q_P}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P,$$

$$\Delta H = zF\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - E\right]; \quad \Delta S_P = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P.$$

При $T, V = \text{const}$:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_V, \quad -zFE = \Delta U - zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V,$$

$$E = -\frac{\Delta U}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = -\frac{Q_V}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V,$$

$$\Delta U = zF\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V - E\right]; \quad \Delta S_V = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V.$$

Приведенные выше уравнения позволяют, например, определить $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ реакций, протекающих в электрохимической ячейке при постоянных температуре и давлении, по величине ЭДС ячейки и ее температурному коэффициенту.

Уравнения Гиббса – Гельмгольца (4.88) и (4.89) часто используют в виде, удобном для интегрирования. Объединим в левой части уравнения (4.88) ΔG и производную по температуре и затем разделим обе части уравнения на $(-T^2)$:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P, \quad \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \Delta H,$$

$$-\frac{\Delta G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

Левая часть преобразованного уравнения равна производной по температуре от $\Delta G/T$ при условии постоянства давления:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}. \quad (4.95)$$

После интегрирования полученного уравнения имеем:

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I, \quad (4.96)$$

$$W_{\max}^* = T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT - I, \quad (4.97)$$

где I – константа интегрирования. Соотношение (4.97) используют для вычисления максимальной полезной работы процесса, необходимо только знать теплоту этого процесса и константу интегрирования. Важность уравнения (4.96) состоит и в том, что оно позволяет предсказать на основании знания энтальпии реакции, будет ли повышение температуры способствовать прямому направлению протекания реакции или обратному.

Аналогично из уравнения (4.89) можно получить соотношение:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta A}{T} \right)_V = -\frac{\Delta U}{T^2}.$$

4.8. Соотношения Максвелла

С помощью преобразования Лежандра фундаментального уравнения термодинамики введены функции состояния системы H – энтальпия, A – энергия Гельмгольца, G – энергия Гиббса. Если эти функции, а также U – внутреннюю энергию – выразить через их естественные переменные, то функции будут обладать свойством характеристичности и называться *термодинамическими потенциалами*. Поскольку термодинамические потенциалы – функции состояния, то их дифференциалы являются полными и для простых систем при обратимом протекании процессов равны:

$$dU = TdS - PdV, \quad (4.98)$$

$$dH = TdS + VdP, \quad (4.99)$$

$$dA = -SdT - PdV, \quad (4.100)$$

$$dG = -SdT + VdP. \quad (4.101)$$

Используя независимость второй смешанной производной функции двух переменных от порядка дифференцирования, получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V; \quad (4.102)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P; \quad (4.103)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \quad (4.104)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (4.105)$$

Уравнения (4.102)–(4.105) называются *соотношениями (уравнениями) Максвелла*. Уравнения Максвелла могут быть записаны и в «перевернутом» виде:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \text{ и т. д.}$$

Все четыре уравнения Максвелла представляют собой, с одной стороны, производные энтропии или по давлению, или по объему, а с другой стороны – производные объема или давления по температуре. Уравнения Максвелла часто используются в математическом аппарате химической термодинамики.

Так, уравнения (4.104) и (4.105) используют для вычисления энтропии как функции P и T или V и T . Например, для процесса изотермического повышения давления получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha V,$$

$$\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} -\alpha V dP.$$

Если принять, что α и V конденсированной фазы не зависят от давления (жидкость или кристалл – несжимаемое тело), то

$$\Delta S = -\alpha V \Delta P.$$

Уравнение (4.104) также может быть использовано в теории фазовых равновесий. Для гетерогенного равновесия давление является функцией одной переменной – температуры. Поэтому

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{dP}{dT}.$$

Значение этой производной зависит только от температуры и при $T = \text{const}$ остается постоянной. Поэтому для фазового перехода соотношение (4.104) запишется в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{dP}{dT}, \quad dS_{\text{tr}} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{tr}} dV_{\text{tr}},$$

а после интегрирования получаем

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{tr}} = \frac{\Delta_{\text{tr}} S}{\Delta_{\text{tr}} V} = \frac{\Delta_{\text{tr}} H}{T_{\text{tr}} \Delta_{\text{tr}} V}, \quad (4.106)$$

где $\Delta_{\text{tr}} H$ – теплота фазового перехода; $\Delta_{\text{tr}} V$ – изменение объема при переходе такого же количества вещества, к которому отнесено $\Delta_{\text{tr}} H$. Уравнение (4.106) и есть известное уравнение Клапейрона – Клаузиуса, которое было получено Клапейроном на основании экспериментальных данных в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\text{const} \cdot Q_{\text{tr}}}{\Delta_{\text{tr}} V}.$$

Впоследствии Клаузиус показал, что в константу входит $1/T$ – интегрирующий множитель.

Частные производные химической термодинамики чрезвычайно полезны при решении самых разнообразных задач. При этом следует помнить, что

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z},$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

Например, требуется найти зависимость изобарной теплоемкости вещества от давления при постоянной температуре. С учетом уравнений (4.26) и (4.105)

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

получаем

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P} T \frac{\partial S}{\partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial P} = - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P.$$

Таким образом, если наблюдается близкая к линейной зависимость объема от температуры, то изобарная теплоемкость при повышении давле-

ния не изменится. Для количественных расчетов необходимо иметь очень точное уравнение состояния данного вещества.

Другой пример: требуется определить, как изменится температура жидкости в результате ее адиабатического обратимого сжатия. Обратимый адиабатический процесс является изоэнтروпийным, поэтому необходимо оценить производную $(\partial T / \partial P)_S$.

Если рассматривать $T = f(P, S)$, то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -1,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{C_P}{T}} = \frac{\alpha V T}{C_P}.$$

4.9. Общие условия равновесия в закрытых системах

С помощью фундаментального уравнения термодинамики, записанного для различных процессов, и характеристических функций можно установить общие условия равновесия и устойчивости закрытых систем. Теория термодинамического равновесия разработана Гиббсом.

Рассмотрим сначала изолированную систему ($U, V = \text{const}$). Из фундаментального уравнения термодинамики

$$TdS \geq dU + PdV$$

для изолированной системы получаем

$$TdS \geq 0. \quad (4.107)$$

Энтропия изолированной системы при необратимых процессах увеличивается. Когда эти процессы прекратятся и наступит устойчивое равновесие, энтропия такой системы будет максимальна. Возрастание энтропии в изолированной системе обусловлено необратимым перераспределением энергии и вещества между ее различными частями. Когда эти процессы станут обратимыми (*состояние динамического равновесия*), энтропия системы примет постоянное максимальное значение, величина которого будет определяться условиями изоляции – значениями U и V . Следовательно, *общим условием устойчивого равновесия изолированной системы является максимум ее энтропии*, что математически можно выразить следующим образом:

$$(\delta S)_{U,V} = 0; \quad (\delta^2 S)_{U,V} < 0, \quad (4.108)$$

т. е. первая вариация энтропии равна нулю, а вторая – меньше нуля. Оператор δ означает бесконечно малое приращение стоящей справа от него функции S при любом мыслимом в изолированной системе процессе в отличие от оператора d , который относится к какому-либо одному определенному процессу.

Условие равновесия в изолированной системе (*принцип равновесия Гиббса*) можно сформулировать также следующим образом: *изолированная система находится в состоянии равновесия, если ее энтропия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями изоляции, остается постоянной или уменьшается.* В такой формулировке принципа равновесия подчеркивается тот факт, что в изолированной системе в состоянии равновесия энтропия имеет условный (определяемый значениями U и V) максимум.

В закрытой системе условия равновесия будут уже другими, зависящими от способа взаимодействия системы с окружающей средой. Рассмотрим основные случаи.

1. Простая (выполняется только работа расширения) система при $V, S = \text{const}$. На основании фундаментального уравнения термодинамики

$$TdS \geq dU + PdV, \text{ или } dU \leq TdS - PdV.$$

Из последнего неравенства следует, что при $S, V = \text{const}$

$$dU \leq 0, \tag{4.109}$$

т. е. самопроизвольные необратимые процессы будут протекать с уменьшением внутренней энергии. Поскольку самопроизвольные процессы заканчиваются в состоянии равновесия, то внутренняя энергия системы в этом состоянии будет минимальной. Условие равновесия для простой изохорно-изоэнтروпийной системы следующее:

$$(\delta U)_{S,V} = 0; (\delta^2 U)_{S,V} > 0. \tag{4.110}$$

2. Простая система при $S, P = \text{const}$. При использовании функции состояния H – энтальпии, фундаментальное уравнение термодинамики запишется следующим образом:

$$dH \leq TdS + VdP.$$

Учитывая, что $dS = 0, dP = 0$, получаем

$$dH \leq 0. \tag{4.111}$$

В состоянии равновесия $dH = 0$. Таким образом, в необратимых процессах энтальпия изобарно-изоэнтропийной системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия:

$$(\delta H)_{S,P} = 0; (\delta^2 H)_{S,P} > 0. \tag{4.112}$$

3. Простая система при $T, V = \text{const}$. Фундаментальное уравнение термодинамики для изохорно-изотермической системы удобно записать в виде

$$dA \leq -SdT - PdV,$$

откуда с учетом $dT = 0, dV = 0$ получаем

$$dA \leq 0. \quad (4.113)$$

В изохорно-изотермической системе энергия Гельмгольца в необратимых процессах убывает, достигая минимума в состоянии устойчивого равновесия:

$$(\delta A)_{T,V} = 0; (\delta^2 A)_{T,V} > 0. \quad (4.114)$$

4. Простая система при $T, P = \text{const}$. В случае изобарно-изотермической системы фундаментальное уравнение термодинамики лучше всего записать через энергию Гиббса:

$$dG \leq -SdT + VdP,$$

и так как $dT = 0, dP = 0$, то

$$dG \leq 0. \quad (4.115)$$

В изобарно-изотермической системе энергия Гиббса в необратимых процессах убывает, достигая минимума в состоянии устойчивого равновесия:

$$(\delta G)_{T,P} = 0; (\delta^2 G)_{T,P} > 0. \quad (4.116)$$

Таким образом, *общие условия устойчивого равновесия для простых систем в различных условиях определяются экстремумами характеристических функций: максимум энтропии (изолированная система) и минимум внутренней энергии, энтальпии, энергий Гиббса и Гельмгольца (закрытые системы).*

Характеристические функции системы при заданных значениях естественных переменных могут иметь несколько экстремумов. Состояния, соответствующие наибольшему (S) или наименьшему (U, H, A, G) из них, называются *стабильными* (абсолютно устойчивые состояния), другие – *метастабильными* (полуустойчивые) состояниями. Состояние системы называется *лабильным*, если его любые бесконечно малые изменения приводят к возрастанию энтропии (изолированная система) или уменьшению внутренней энергии, энтальпии, энергий Гиббса и Гельмгольца (закрытые системы). Лабильные состояния – это абсолютно неустойчивые и поэтому физически нереализуемые состояния. Критерий лабильных состояний записывается таким образом:

$$(\delta S)_{U,V,n_i} > 0, (\delta U)_{S,V,n_i} < 0.$$

Для химиков особый интерес представляют две группы равновесий – *фазовые и химические равновесия*. В первой группе – фазовые равновесия – равновесие в системе устанавливается (помимо прочих условий) за счет перераспределения масс компонентов между отдельными фазами. Во второй группе – химические равновесия – достижение равновесия связано в первую очередь с протеканием химических реакций.

Вопросы для самоконтроля

1. Запишите фундаментальное уравнение Гиббса для обратимых и необратимых процессов. Какие переменные в этом уравнении являются независимыми?
2. В чем суть преобразования Лежандра? С какой целью оно применяется в термодинамике?
3. Какие функции состояния называют характеристическими?
4. При каких независимых переменных функции S , U , H , A , G обладают свойством характеристичности?
5. Покажите аналитически и графически, как внутренняя энергия зависит от естественных переменных.
6. Что такое внутреннее давление? Какова его величина для газов и конденсированных тел?
7. Почему закон Джоуля нельзя доказать только на основании первого закона термодинамики?
8. Как рассчитать изменение внутренней энергии при возрастании температуры и объема вещества?
9. Запишите полный дифференциал энтальпии для закрытых систем.
10. Покажите аналитически и графически, как энтальпия зависит от температуры, давления, энтропии.
11. При каких условиях внутренняя энергия и энтальпия являются термодинамическими потенциалами?
12. С какой целью в термодинамике введены функции A и G ?
13. Как энергия Гельмгольца зависит от естественных переменных? Изобразите зависимость графически и запишите аналитически.
14. Обоснованно ли считать энергию Гельмгольца частью внутренней энергии, которая в обратимых процессах превращается в работу?
15. При каких условиях изменение энергии Гельмгольца определяет направление процесса?
16. Что является мерой изменения энергии Гиббса в условиях повышения температуры при постоянном давлении?

17. Каким соотношением связано изменение энергии Гиббса с максимальной полезной работой?
18. Какими данными необходимо располагать, чтобы рассчитать изменение энергии Гиббса как функции температуры и давления?
19. Запишите уравнение Гиббса – Гельмгольца в дифференциальной и интегральной формах.
20. Как максимальная работа связана с теплотой процесса, проведенного обратимо и необратимо?
21. Приведите примеры использования уравнения Гиббса – Гельмгольца в химической термодинамике и теории гальванических элементов.
22. Запишите четыре основных соотношений Максвелла. Как получить другие соотношения Максвелла?
23. Получите с помощью соотношения Максвелла уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
24. Используйте соотношения Максвелла для определения зависимости внутренней энергии от объема и энтальпии от давления.
25. Сформулируйте принцип равновесия Гиббса для изолированных и закрытых систем.
26. Экстремумами каких функций характеризуются устойчивые равновесия изолированных и закрытых систем?
27. Запишите общие условия равновесия закрытых систем. Дайте определение стабильных, метастабильных и лабильных состояний системы.

ГЛАВА 5

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА – КЛАУЗИУСА

Понятие фазы введено Гиббсом в качестве наиболее общей характеристики вещества, не зависящей от размеров и формы системы. В настоящее время **фаза** в термодинамике определяется как *совокупность частей системы, тождественных по химическому составу и термодинамическим свойствам и находящихся между собой в термодинамическом равновесии*. Всякая гомогенная система однофазна. Гетерогенная система многофазна (как минимум содержит две фазы). Каждая фаза в гетерогенной системе отличается от другой фазы видом зависимости термодинамических свойств от параметров состояния и, как следствие, самими термодинамическими свойствами. Фаза – более общее понятие, чем индивидуальное вещество. Одно вещество может одновременно существовать в виде различных фаз (агрегатных состояний, кристаллических модификаций). Фаза может содержать несколько химических соединений (например, растворы или воздух).

*Переход вещества из одной фазы в другую называют **фазовым переходом** или **фазовым превращением***. Фазовый переход связан с качественными изменениями свойств вещества.

Выясним, какой смысл вкладывают в термодинамике в понятие «компонент». Любая система содержит **составляющие вещества** – химически индивидуальные вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее. По Гиббсу, **компоненты** – индивидуальные вещества, концентрации которых независимы и могут выразить изменение в составе любой фазы данной системы. Другими словами, компоненты – это составляющие вещества, концентрации которых могут изменяться независимо (масса каждого компонента в системе не зависит от массы других компонентов). Если в системе не протекают химические реакции, то все составляющие систему вещества являются компонентами (их концентрации могут изменяться независимо). Если в системе протекают химические реакции, то концентрации только части веществ могут изменяться независимо, так как в этом случае существует количественная связь между концентрациями (предполагается, что химические реакции обратимы). Для каждой независимой реакции можно записать термодинамическое уравнение (закон действующих масс), связывающее концентрации. Число таких уравнений равно числу независимо протекающих реакций в системе. Поэтому *в системах, в которых составляю-*

щие вещества вступают в химические реакции, число компонентов равно разности между числом составляющих веществ и числом независимо протекающих химических реакций.

В зависимости от числа компонентов различают системы *однокомпонентные*, *двухкомпонентные* (бинарные системы), *трехкомпонентные* (тройные системы) и *многокомпонентные*.

5.1. Условия равновесия в однокомпонентных гетерогенных системах

Рассмотрим однокомпонентную закрытую систему, состоящую из двух фаз: фаза 1 и фаза 2. Пусть G_1 и G_2 – молярные энергии Гиббса соответствующих фаз. Предположим, что при постоянных температуре и давлении ($P, T = \text{const}$) dn молей вещества перешло из одной фазы в другую: масса фазы 1 изменилась на dn_1 , а масса фазы 2 – на dn_2 .

В результате такого перехода изменение энергии Гиббса системы будет равно:

$$dG = G_1 dn_1 + G_2 dn_2. \quad (5.1)$$

Но так как система закрытая, то

$$dn_1 + dn_2 = 0, \text{ или } dn_2 = -dn_1,$$

поэтому

$$dG = (G_1 - G_2) dn_1. \quad (5.2)$$

Если в системе при $T, P = \text{const}$ устанавливается равновесие, то

$$dG = 0, \quad (G_1 - G_2) dn_1 = 0,$$

но по условию $dn_1 \neq 0$, следовательно:

$$G_1 = G_2. \quad (5.3)$$

Таким образом, в состоянии равновесия при $T, P = \text{const}$ молярные энергии Гиббса двух фаз одинаковы.

Если в системе не установилось равновесие (происходит направленный переход вещества из одной фазы в другую), то

$$\begin{aligned} dG &< 0, \\ (G_1 - G_2) dn_1 &< 0, \end{aligned} \quad (5.4)$$

Если $dn_1 < 0$ (масса фазы 1 уменьшается), то

$$\begin{aligned} (G_1 - G_2) &> 0, \\ G_1 &> G_2. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Таким образом, вещество в гетерогенной системе переходит из фазы, в которой молярная энергия Гиббса больше, в фазу, в которой молярная энергия Гиббса меньше.

Если изменить температуру и давление равновесной системы, то молярные энергии Гиббса фаз также изменятся и станут равными:

$$G_1 + dG_1, G_2 + dG_2.$$

Если в новом состоянии система также находится в равновесии, то

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2. \quad (5.6)$$

Поскольку в начальном состоянии $G_1 = G_2$, то, следовательно:

$$dG_1 = dG_2. \quad (5.7)$$

Следовательно, чтобы при изменении температуры и давления равновесие фаз в гетерогенной системе не нарушилось, изменение молярной энергии Гиббса одной фазы должно равняться изменению молярной энергии Гиббса другой фазы.

5.2. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Фазовые переходы первого и второго рода

Запишем уравнения полных дифференциалов молярных энергий Гиббса в равновесных фазах 1 и 2:

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dP \quad \text{и} \quad dG_2 = -S_2 dT + V_2 dP, \quad (5.8)$$

где S_i, V_i – молярные энтропии и объемы соответствующих фаз. Из условия равновесия (5.7) получаем:

$$-S_1 dT + V_1 dP = -S_2 dT + V_2 dP,$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}. \quad (5.9)$$

Учитывая, что превращение фаз рассматривалось как равновесное и изотермическое, то

$$S_2 - S_1 = \Delta_{\text{тр}} S = \frac{\Delta_{\text{тр}} H}{T},$$

где $\Delta_{\text{тр}} H$ – молярная теплота фазового превращения, поглощаемая (или выделяемая) при переходе 1 моля вещества из одной фазы в другую при температуре T . Аналогично изменение молярного объема при переходе 1 моля вещества из одной фазы в другую равно:

$$V_2 - V_1 = \Delta_{\text{тр}} V.$$

Поэтому уравнение (5.9) можно записать в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{тр}} H}{T \Delta_{\text{тр}} V}. \quad (5.10)$$

Уравнение (5.10) является термодинамическим уравнением, описывающим зависимость температуры фазового перехода от давления, и называется *уравнением Клапейрона – Клаузиуса*.

Фазовые превращения или фазовые переходы – это переходы вещества из одного фазового состояния в другое при изменении параметров, характеризующих термодинамическое равновесие. Значение температуры, давления или каких-либо других параметров, при которых происходит фазовый переход, называют *точкой фазового перехода*. Различают переходы первого и второго рода.

При *фазовых переходах первого рода* (плавление, испарение, сублимация, переход из одной кристаллической модификации в другую) скачком меняются свойства, выражаемые первыми производными энергии Гиббса по температуре, давлению и другим параметрам, при непрерывном изменении этих параметров. Наиболее часто в термодинамике рассматривают изменение (скачок) энтропии и объема:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

Температурные зависимости энергии Гиббса, энтропии и объема при фазовых переходах первого рода схематически представлены на рис. 5.1.

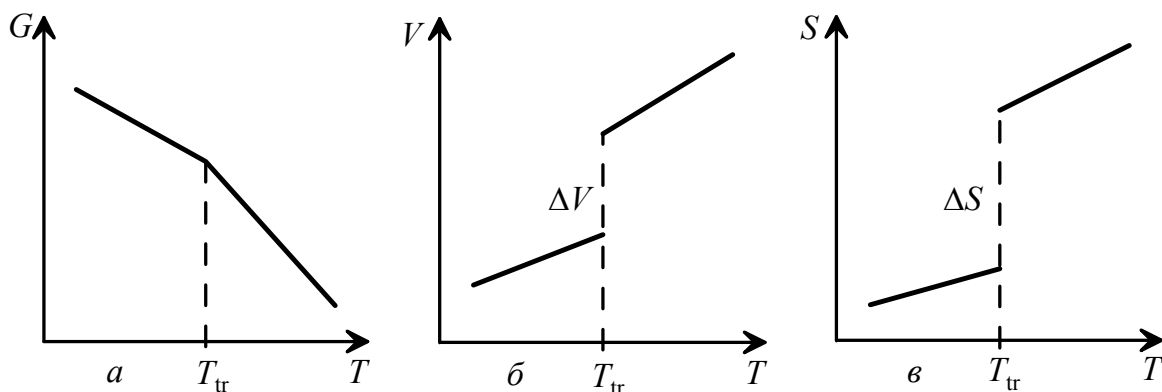


Рис. 5.1. Зависимости термодинамических свойств вещества от температуры при фазовых переходах первого рода:
 а – энергии Гиббса; б – объема; в – энтропии.

При фазовых переходах первого рода в единице массы выделяется или поглощается определенное количество теплоты, называемое теплотой фазового перехода $\Delta_{tr}H$. Для фазовых переходов первого рода характерны перегрев (переохлаждение) одной из фаз, необходимый для образования зародышей другой фазы и протекания фазового перехода с конечной скоростью. Одна и та же фаза может существовать по обе сторо-

ны от точки перехода, поэтому в точке фазового перехода первого рода энергия Гиббса как функция параметров состояния непрерывна.

При **фазовых переходах второго рода** первые производные энергии Гиббса по температуре и давлению (энтропия, объем) непрерывны, а вторые производные (теплоемкость, термодинамические термодинамические коэффициенты расширения и сжатия) при непрерывном изменении параметров состояния меняются скачком:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\chi V.$$

Зависимости термодинамических параметров от температуры в области фазового перехода второго рода схематически представлены на рис. 5.2.

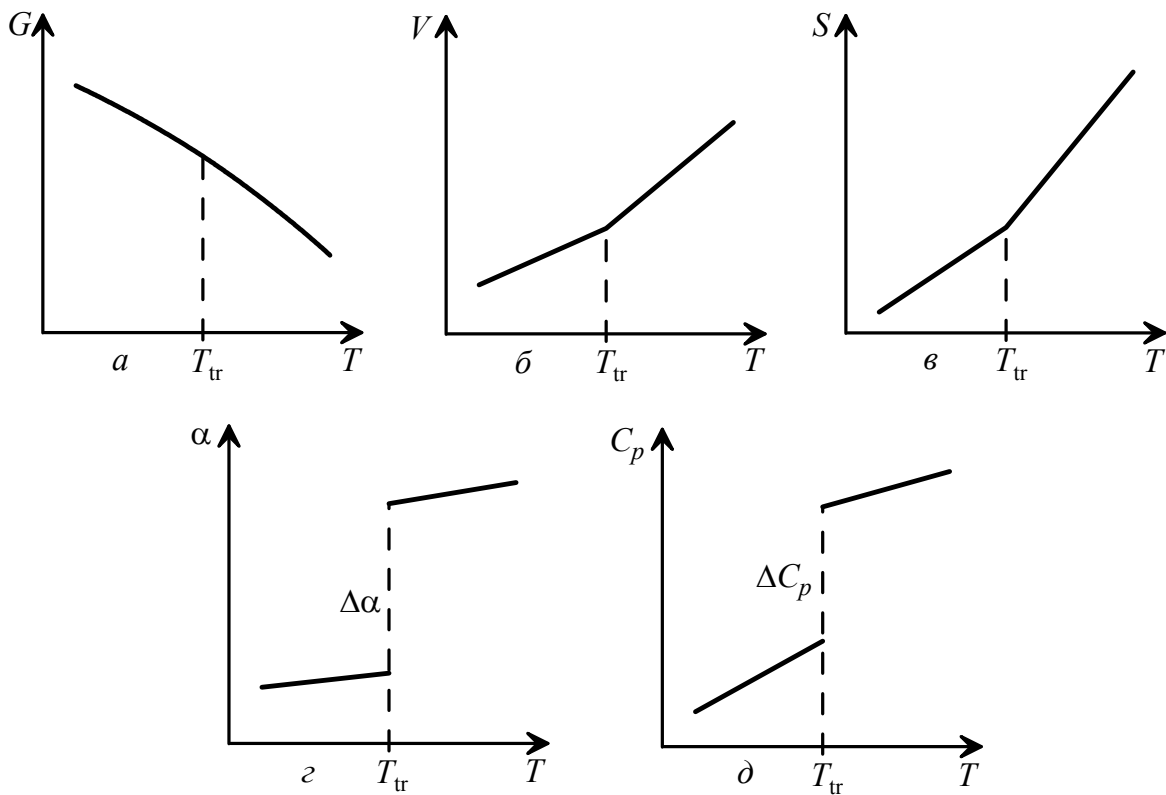


Рис. 5.2. Зависимости термодинамических свойств вещества от температуры при фазовых переходах второго рода:
 а – энергии Гиббса; б – объема; в – энтропии;
 г – коэффициента расширения; д – теплоемкости

Теплота при фазовых переходах второго рода не поглощается и не выделяется. К фазовым переходам второго рода относятся: переход парамагнетик – ферромагнетик, сопровождаемый появлением макроскопического магнитного момента; переход параэлектрик – сегнетоэлектрик с появлением спонтанной поляризации вещества; парамагнетик – анти-

ферромагнетик, сопровождаемый антиферромагнитным упорядочением; переход металлов и сплавов из нормального в сверхпроводящее состояние; переход ^3He и ^4He в сверхтекучее состояние. Л.Д. Ландау предложил общую трактовку фазовых переходов как точек изменения симметрии: выше точки перехода система обычно обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода.

Из фазовых переходов первого рода подробнее рассмотрим плавление и испарение.

5.3. Плавление

Термодинамическое уравнение Клапейрона – Клаузиуса (5.10) применимо к любому фазовому переходу первого рода. В применении к равновесию «кристалл – жидкость», имеющему место при температуре плавления, уравнение (5.10) примет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} V}, \quad (5.11)$$

где $\Delta_{\text{fus}} V = V(\text{ж}) - V(\text{кр})$; $\Delta_{\text{fus}} H = H(\text{ж}) - H(\text{кр})$; T_{fus} – температура плавления; индексы (ж), (кр) обозначают жидкое и кристаллическое (твердое) состояния вещества. Удобнее рассматривать зависимость температуры плавления от давления, т. е. перевернуть уравнение (5.11):

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H}. \quad (5.12)$$

Определим знак производной dT/dP , т. е. установим, как температура плавления зависит от давления. Плавление происходит с поглощением теплоты $\Delta_{\text{fus}} H > 0$. Молярные объемы жидкости и кристалла $V(\text{ж})$ и $V(\text{кр})$ сравнимы по величине, но могут наблюдаться два случая. Для большинства веществ $V(\text{ж}) > V(\text{кр})$ (обычно на несколько процентов), поэтому производная dT/dP в уравнении (5.12) больше нуля и температура плавления повышается с ростом давления. Однако при плавлении некоторых веществ (галлий, висмут, сурьма, германий, кремний, соединения A_3B_5 , A_2B_4 , вода и др.) объем уменьшается: $V(\text{ж}) < V(\text{кр})$ и температура плавления понижается с увеличением давления. Например, при повышении давления на 1 атм температура плавления льда понижается всего на 0,0075 К, но при повышении давления на 2100 атм – уже более чем на 16 К.

Уравнение (5.11) можно проинтегрировать, если предположить, что $\Delta_{\text{fus}} H$ и $\Delta_{\text{fus}} V$ не зависят ни от давления, ни от температуры. После интегрирования получаем

$$P = P_0 + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{\Delta_{\text{fus}} V} \ln \frac{T}{T_0}, \quad (5.13)$$

где P_0 и T_0 – давление и температура в некоторой точке на линии равновесия «кристалл – жидкость» (чаще всего P_0 , T_0 – координаты нормальной точки плавления).

Уравнение (5.13) позволяет построить кривую плавления вещества, следует только все величины выражать в СИ (теплота – Дж, объем – м³, температура – К, давление – Па).

Наличие определенной температуры плавления – важный признак кристаллического строения твердых тел. Аморфные тела переходят в жидкое состояние постепенно, размягчаясь при повышении температуры. Плавление сопровождается изменением физических свойств вещества: увеличением энтропии, что отражает разупорядочение кристаллической структуры; ростом теплоемкости; ростом электрического сопротивления (исключение составляют некоторые полуметаллы и полупроводники: германий, кремний и алмазоподобные полупроводники типа A_3B_5); уменьшением скорости распространения звука. Одной из важнейших термодинамических характеристик перехода кристалла в жидкость является энтропия плавления $\Delta_{\text{fus}} S$. Для простых веществ $\Delta_{\text{fus}} S$ лежит в пределах 7,2 – 14,2 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Более высокие значения энтропии плавления характерны для веществ, у которых при плавлении возбуждаются дополнительные (например, ориентационные) степени свободы (C_6H_6 , C_6F_{12} и др.) или перестраиваются электронные структуры (алмаз, германий, кремний, висмут, соединения A_3B_5 и др.).

При плавлении имеет место размерный эффект: температура плавления малых частиц T_R (R – эффективный радиус частицы) ниже, чем температура плавления T_{fus} больших кристаллов. Эффект связан с поверхностной энергией, которая относительно велика для малых частиц. Так, например, для олова $T_{\text{fus}} = 505$ К, а $T_R = 480, 460$ и 415 К для $R = 19, 6$ и 4 нм соответственно. Плавление очень малых кластеров (всего из 15 – 30 атомов) кремния или германия происходит на 50 К выше точки плавления макроскопических образцов¹. Теоретического объяснения данному эффекту пока не найдено.

Согласно молекулярно-кинетическим представлениям, плавление осуществляется следующим образом. При подведении к кристаллу теплоты увеличивается энергия колебаний (амплитуда колебаний) его атомов, что приводит к повышению температуры тела и способствует образованию в кристалле различных дефектов (вакансий, нарушений перио-

¹ A.A. Swarsburg, V.F. Jarrold. Phys. Rev. Lett., 2000. – Vol. 85. – P. 2530-2535.

дичности решетки внедрившимися между ее узлами атомами и др.). В молекулярных кристаллах может происходить частичное разупорядочение взаимной ориентации осей молекул, если молекулы не обладают сферической симметрией. Постепенный рост числа дефектов и их объединение характеризуют стадию предплавления. При достижении T_{fus} в кристалле создается критическая концентрация дефектов, начинается плавление – кристаллическая решетка распадается на легкоподвижные субмикроскопические области. Подводимая при плавлении теплота идет не на нагрев тела, а на разрыв межатомных связей и разрушение дальнего порядка в кристалле. В самих же субмикроскопических областях ближний порядок в расположении атомов при плавлении существенно не меняется.

5.4. Испарение. Зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Парообразование (испарение или сублимация) – переход вещества из жидкого или твердого состояния в газообразное (пар). Обычно под испарением понимают переход жидкости в пар, происходящий на свободной поверхности жидкости. Вследствие теплового движения молекул испарение возможно при любой температуре, но с возрастанием температуры скорость испарения увеличивается. Переход твердых тел в газообразное состояние называется возгонкой или сублимацией.

В закрытой системе испарение индивидуальных веществ происходит при постоянной заданной температуре до тех пор, пока пространство над жидкостью не заполнится *насыщенным паром*. Когда давление насыщенного пара станет равным внешнему давлению, испарение переходит в кипение. Наиболее высокой температурой кипения является критическая температура данного вещества. Критическая температура и давление определяют критическую точку – конечную точку на равновесной кривой испарения. Выше этой точки сосуществование двух фаз – жидкости и пара – невозможно.

При переходе жидкости в пар молекулы должны преодолеть силы молекулярного сцепления в жидкости. Работа против этих сил (работа выхода) и работа уже образовавшегося пара против внешнего давления совершаются за счет кинетической энергии теплового движения молекул. Поэтому в результате испарения жидкость охлаждается. Чтобы процесс испарения протекал при постоянной температуре, необходимо сообщать каждой единице массы вещества определенное количество теплоты $\Delta_{\text{vap}}H$ (Дж·моль⁻¹), называемое *теплотой (энтальпией) испарения*.

Таким образом, энтальпия испарения, как и энтальпия плавления, положительна $\Delta_{\text{vap}}H > 0$.

При испарении объем пара во много раз больше соответствующего объема жидкости, поэтому в уравнении Клапейрона – Клаузиуса (5.10) производная dP/dT всегда положительна:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{vap}} \Delta_{\text{vap}}V}, \quad (5.14)$$

где $\Delta_{\text{vap}}H = H(\text{г}) - H(\text{ж})$; $\Delta_{\text{vap}}V = V(\text{г}) - V(\text{ж})$. Поэтому с *ростом температуры давление насыщенного пара жидкости увеличивается*.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (5.14), будучи строго термодинамическим, не имеет практического применения, так как содержит четыре параметра, зависящие от температуры:

$$P = f(T), \quad \Delta_{\text{vap}}H = f(T), \quad V(\text{ж}) = f(T), \quad V(\text{г}) = f(T).$$

Для нахождения одного из них необходимо знать остальные три. В простейшем случае можно воспользоваться следующими приближениями. При температурах, далеких от критических, $V(\text{г}) \gg V(\text{ж})$, поэтому объемом конденсированной фазы в уравнении (5.14) можно пренебречь. Если же в данной области температур насыщенный пар считать идеальным газом, то для одного моля пара $V(\text{г}) = RT/P$, и окончательно получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{TV(\text{г})} = \frac{P \Delta_{\text{vap}}H}{RT^2},$$

или

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}. \quad (5.15)$$

Следует помнить, что в уравнении (5.15) $\Delta_{\text{vap}}H$ всегда относится к одному молю паробразного вещества.

Энтальпия испарения уменьшается с ростом температуры, не сильно убывая в средних интервалах температур (от температуры плавления до нормальной температуры кипения) и очень сильно вблизи критической температуры, при которой $\Delta_{\text{vap}}H = 0$. С увеличением температуры уменьшается работа выхода молекул из жидкости и возрастает доля молекул, обладающих необходимой кинетической энергией, что и приводит к уменьшению энтальпии испарения. Уменьшение $\Delta_{\text{vap}}H$ с ростом температуры также очевидно, если воспользоваться уравнением Кирхгофа:

$$\Delta_{\text{vap}}H(T_2) = \Delta_{\text{vap}}H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}}C dT, \quad (5.16)$$

где $\Delta_{\text{vap}}C = C(\text{п}) - C(\text{ж}) = C(\text{г}) - C(\text{ж})$ и $\Delta_{\text{vap}}C < 0$.

Применение формулы Кирхгофа в виде (5.16) осложняется тем, что в равновесной системе «жидкость – пар» с изменением температуры изменяется и давление, поэтому теплоемкость пара $C(\Gamma)$ и теплоемкость жидкости $C(\text{ж})$ не являются теплоемкостями при постоянном давлении. На практике обычно для процессов испарения при температурах, далеких от критических (где $\Delta_{\text{vap}}V \approx V(\Gamma) = RT/P$), принимают приближенно, что

$$C(\Gamma) - C(\text{ж}) \cong C_p(\Gamma) - C_p(\text{ж}) = \Delta_{\text{vap}}C_p < 0,$$

а температурная зависимость энтальпии испарения определяется уравнением вида

$$\Delta_{\text{vap}}H(T_2) = \Delta_{\text{vap}}H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}}C_p dT. \quad (5.17)$$

Далее, в небольшом интервале температур (далеких от критической точки) можно допустить, что энтальпия испарения не зависит от температуры. Тогда, проинтегрировав уравнение (5.15), получаем

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + A, \quad (5.18)$$

где A – константа интегрирования. Обозначив

$$B = -\Delta_{\text{vap}}H / R,$$

получим уравнение прямой (рис. 5.3, б)

$$\ln P = A + \frac{B}{T}. \quad (5.19)$$

Потенцирование уравнения (5.19) приводит к выражению

$$P = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right). \quad (5.20)$$

В выражении (5.20) $B < 0$, поэтому с ростом температуры давление насыщенного пара жидкости увеличивается экспоненциально (рис. 5.3, а).

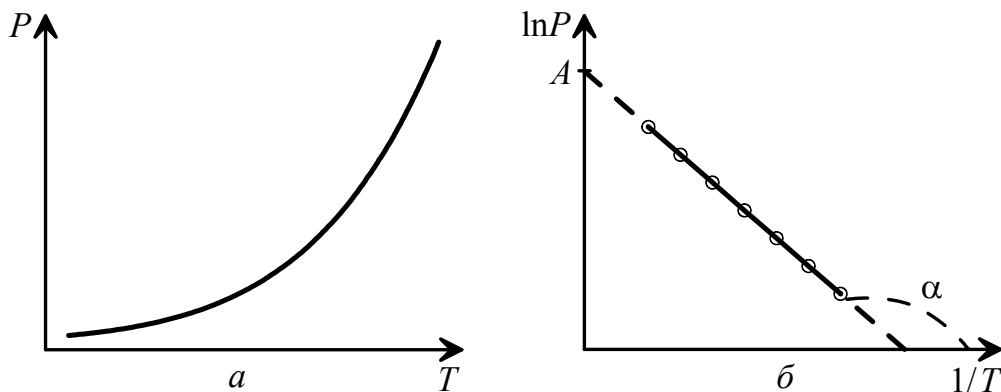


Рис. 5.3. Зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Уравнения (5.19) и (5.20) позволяют рассчитать давление насыщенного пара при температуре T , если известны коэффициенты A и B . Эти коэффициенты определяются методом наименьших квадратов на основе опытных данных по давлению насыщенного пара вещества при нескольких температурах или из графика (рис. 5.3, б) в координатах $\ln P - 1/T$ (тангенс угла наклона прямой дает B , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен A).

Энтальпии испарения жидкостей связаны с их нормальными температурами кипения (температурами кипения при внешнем давлении, равном 1 атм). Как уже отмечалось ранее (п. 3.5), согласно правилу Трьютона молярные энтропии испарения различных жидкостей в нормальных точках кипения одинаковы и равны:

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b} = 85-89 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$$

где T_b – нормальная температура кипения жидкости (индекс b от англ. boiling). Для получения оценочных значений давления насыщенного пара обычно принимают, что

$$\Delta_{\text{vap}}S = 89 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Тогда

$$\Delta_{\text{vap}}H = \Delta_{\text{vap}}S \cdot T_b = 89 \cdot T_b \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

и уравнение (5.18) можно записать в виде

$$\ln P = A - \frac{\Delta_{\text{vap}}S \cdot T_b}{RT} = A - \frac{89 \cdot T_b}{RT}. \quad (5.21)$$

Если давление выражать в атм и учесть, что при нормальной температуре кипения давление насыщенного пара жидкости равно внешнему давлению 1 атм, то

$$\begin{aligned} \ln 1 = 0 &= A - \frac{\Delta_{\text{vap}}S \cdot T_b}{RT_b}, \\ A &= \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Подставив выражение (5.22) в уравнение (5.21), получаем уравнение для оценки давления насыщенного пара жидкости при температуре T :

$$\ln(P, \text{атм}) = \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S \cdot T_b}{RT} = \frac{89}{R} - \frac{89 \cdot T_b}{RT} \cong 10,70 - 10,70 \cdot \frac{T_b}{T}. \quad (5.23)$$

Разделим переменные в уравнении (5.15) и учтем, что энтальпия испарения в области обычных (далеких от критических) температур практически не зависит от давления:

$$d \ln P = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} dT = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT^2} dT. \quad (5.24)$$

При интегрировании выражения (5.24) в пределах от стандартного давления P° (стандартной температуры кипения T_b°) до некоторого давления P (температуры T), получаем

$$\int_{P^\circ}^P d \ln P = \int_{T_b^\circ}^T \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT^2} dT; \quad \ln \frac{P}{P^\circ} = \ln \tilde{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_b^\circ} - \frac{1}{T} \right);$$

$$\ln \tilde{P} = \frac{1}{R} \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_b^\circ} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S^\circ}{R} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT} = a + \frac{b}{T}, \quad (5.25)$$

где $\tilde{P} = P / P^\circ$ – относительное давление насыщенного пара;

$\Delta_{\text{vap}} S^\circ$ – стандартная энтропия испарения жидкости;

$a = \Delta_{\text{vap}} S^\circ / R$ и $b = -\Delta_{\text{vap}} H^\circ / R$ – коэффициенты уравнения прямой.

Уравнение (5.25) позволяет определить стандартные энтальпию и энтропию испарения жидкости на основе опытных данных по температурной зависимости давления насыщенного пара. Коэффициенты a и b обычно находятся методом наименьших квадратов.

При интегрировании уравнения (5.24) в пределах от P_1 до P_2 и соответственно от T_1 до T_2 получаем

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (5.26)$$

Уравнение (5.26) позволяет оценить порядок величины давления P_2 при T_2 , если в интервале температур от T_1 до T_2 можно не учитывать зависимость энтальпии испарения от температуры. Оно может быть использовано и для расчета энтальпии испарения, если известны давления насыщенного пара жидкости при двух температурах.

Для более точной передачи зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры необходимо учитывать температурную зависимость энтальпии испарения. Например, с учетом выражения (5.17) уравнение (5.15) записывается как

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}} C_P dT}{RT^2}. \quad (5.27)$$

После интегрирования уравнение (5.27) принимает вид

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H(T_1)}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}}C_P dT + \text{const}, \quad (5.28)$$

где $\Delta_{\text{vap}}H(T_1)$ – определенная каким-либо способом теплота испарения жидкости при температуре T_1 .

Для практических целей часто применяется эмпирическое *уравнение Антуана*:

$$\ln P = A - \frac{B}{C + T}, \quad (5.29)$$

где постоянные A , B , C определяются из уравнения регрессии экспериментальных данных.

Полученные в данном разделе уравнения и выводы для процесса испарения справедливы и для процесса сублимации (нужно только заменить термодинамические характеристики испарения на соответствующие величины для процесса сублимации). Энтальпия сублимации – величина положительная, молярный объем пара (газа) в области существования кристалла (твердого тела) намного превышает объем конденсированной фазы, поэтому

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT^2}, \quad (5.30)$$

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT} + A = A + \frac{B}{T}, \quad P = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right). \quad (5.31)$$

В выражении (5.31) величина B отрицательна, поэтому с ростом температуры давление насыщенного пара кристалла увеличивается экспоненциально. Далее, температурная зависимость энтальпии сублимации определяется уравнением

$$\Delta_{\text{sub}}H(T_2) = \Delta_{\text{sub}}H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{sub}}C_P dT, \quad (5.32)$$

где $C_P(\text{г}) - C_P(\text{кр}) = \Delta_{\text{sub}}C_P < 0$, поэтому энтальпия сублимации уменьшается с ростом температуры. И, наконец,

$$\ln \tilde{P} = \frac{\Delta_{\text{sub}}S^\circ}{R} - \frac{\Delta_{\text{sub}}H^\circ}{RT} = a + \frac{b}{T}, \quad (5.33)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_{\text{sub}}H^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (5.34)$$

Испарение жидкости в газовой среде (воздухе) происходит медленнее, чем в вакууме, так как из-за соударений с молекулами газа часть

частиц пара вновь возвращается в жидкость. *Введение постороннего (инертного) газа изменяет давление насыщенного пара жидкости при неизменной температуре.* Увеличение давления насыщенного пара происходит даже в том случае, если газ не растворяется в жидкости, и определяется влиянием давления на свойства конденсированной фазы. Этот эффект будет проявляться при высоких давлениях инертного газа и связан с увеличением энергии Гиббса жидкости с повышением давления:

$$(\partial G / \partial P)_T = V .$$

Для сохранения равновесия «жидкость – пар» энергия Гиббса пара должна возрасти на такую же величину (должно увеличиться давление насыщенного пара).

Испарение применяется в технике как средство очистки веществ, лежит в основе работы двигателей внутреннего сгорания, холодильных установок, а также при всех процессах сушки материалов.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятиям «фаза», «компонент» и «степень свободы».
2. Сформулируйте правило Дюгема для изолированных и закрытых систем. Как определяется вариантность системы, в которой протекают независимые реакции?
3. Запишите условия равновесия в однокомпонентной гетерогенной системе.
4. Является ли уравнение Клапейрона – Клаузиуса термодинамическим?
5. Влияет ли давление на температуру плавления вещества?
6. Чем отличаются фазовые переходы первого и второго рода?
7. Как изменяется энтальпия испарения вещества при повышении температуры?
8. Чему равны энтальпия и энтропия испарения в критической точке?
9. Всегда ли значения теплоты испарения, определенные калориметрически и по давлению насыщенного пара, совпадают?
10. Влияет ли давление инертного газа на давление насыщенного пара жидкости при постоянной температуре?
11. Сформулируйте правила Трутона и Гильдебранда. Возможно ли их применение для оценки давления насыщенного пара жидкостей?
12. Какими методами определяют давление насыщенного пара?
13. Какими уравнениями описывают зависимость давления насыщенного пара от температуры?

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Физическая химия / под ред. К.С. Краснова. В 2 т. т. 1. М.: Высшая школа. 2001. 512 с.
2. Курс физической химии / под ред. Я.И. Герасимова. В 2 т. т. 1. М.: Химия. 1969. 592 с.
3. Полторак, О.М. Термодинамика в физической химии / О.М. Полторак. М.: Высшая школа. 1991. 347 с.
4. Еремин, Е.Н. Основы химической термодинамики / Е.Н. Еремин. М.: Высшая школа. 1974. 340 с.
5. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория и задачи: уч. пособие для вузов / В.В. Еремин [и др.]. М.: Экзамен. 2005. 210 с.
6. Физическая химия: типовая учебная программа для высших учебных заведений по специальности 1-31 05 01 Химия (по направлениям) / А.В. Блохин, Л.А. Мечковский, Л.М. Володкович. Минск, 2009.

Дополнительная

1. Физическая химия. / под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия. 1987. 880 с.
2. Бажин, Н.М. Термодинамика для химиков / Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. М.: Химия. 2000. 407 с.
3. Карякин, Н.В. Основы химической термодинамики / Н.В. Карякин. М.: АСАДЕМА. 2003. 462 с.
4. Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. М.: Химия. 1975. 583 с.
5. Эткинс, П. Курс физической химии. В 2 т. т. 1 / П. Эткинс. М.: Мир. 1980. 580 с.
6. Даниэльс, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Олберти. М.: Мир. 1978. 645 с.
7. Воронин, Г.Ф. Основы термодинамики / Г.Ф. Воронин. М.: МГУ. 1987. 191 с.
8. Пригожин, И. Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепудис. М.: Мир. 2002. 462 с.