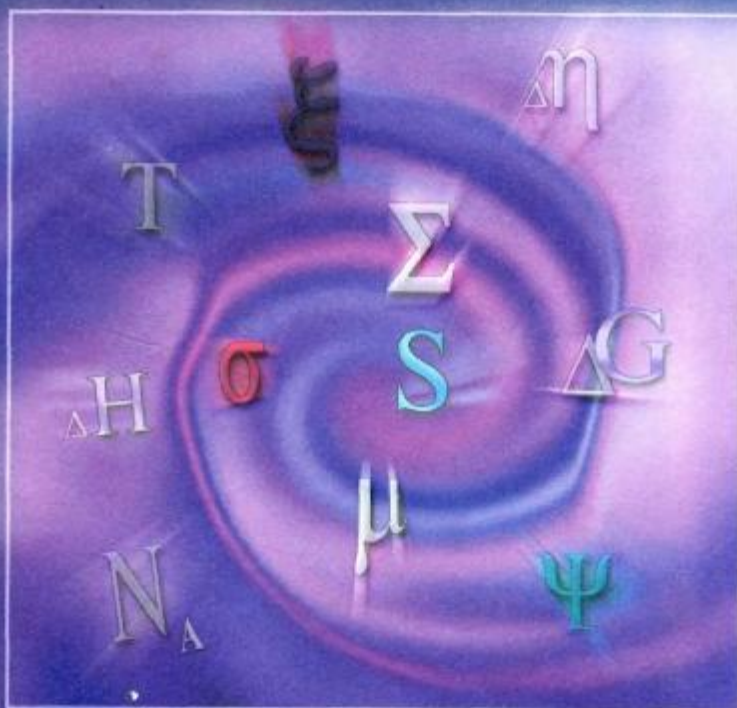


ЛУЧШИЙ
ЗАРУБЕЖНЫЙ
УЧЕБНИК

И. Пригожин, Д. Кондепуди

СОВРЕМЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ОТ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ
ДО ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР



Издательство «МИР»



И. Пригожин, Д. Кондепуди

СОВРЕМЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ОТ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ
ДО ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР

Перевод с английского
Ю. А. Данилова
и д-ра физ.-мат. наук В. В. Белого

под редакцией
профессора, д-ра хим. наук Е. П. Агеева



Москва «Мир» 2002

MODERN THERMODYNAMICS

**From Heat Engines to
Dissipative Structures**

Dilip Kondepudi

Professor of Chemistry, Wake Forest University

Ilya Prigogine

Director, International Solvay Institutes and
Regental Professor, University of Texas at Austin

John Wiley & Sons

Chichester • New York • Weinheim • Brisbane • Toronto • Singapore

УДК 536(075.8)
ББК 24.53я73
П75

Пригожин И., Кондепуди Д.

П75 Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур: Пер. с англ. Ю. А. Данилова и В. В. Белого — М.: Мир, 2002. — 461 с., ил. — (Лучший зарубежный учебник)

ISBN 5-03-003538-9

Учебное издание, в котором последовательно изложена равновесная, линейная и нелинейная неравновесная термодинамика, причем последняя как общая теория неравновесных процессов. Книга богато иллюстрирована, в ней приведены исторические сведения, упражнения с решениями, а также компьютерные программы. Особый интерес представляет то обстоятельство, что многие основополагающие понятия неравновесной термодинамики созданы при непосредственном участии одного из авторов лауреата Нобелевской премии И. Р. Пригожина. Тематика книги относится к фундаментальным разделам естествознания.

Для студентов, аспирантов и преподавателей вузов, а также физиков, химиков, биологов и инженеров.

УДК 536(075.8)
ББК 24.53я73

Опубликовано при поддержке Министерства Культуры Франции
(по программе CNL)



Издание осуществлено при поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований по проекту №99-03-46001

Редакция литературы по химии

ISBN 5-03-003538-9 (русск.)
ISBN 5-03-765432-1 (англ.)

© Editions Odile Jacob, 1999
© перевод на русский язык, оформление
«Мир», 2002

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Я очень рад выходу «Современной термодинамики» на русском языке и в связи с этим считаю своим приятным долгом поблагодарить моих давних друзей и коллег В. В. Белого и Ю. А. Данилова за перевод, научного редактора книги профессора Московского университета Е. П. Агеева за тщательную работу и ценные примечания, позволившие устранить неточности и достичь большей ясности и строгости изложения, а также всех, кто способствовал выходу этой книги. Я горжусь тем, что «Современная термодинамика», написанная с позиций брюссельской школы термодинамики, пополнит обширное собрание учебников и монографий, существующих в известной своими давними и богатыми традициями русской школе химической термодинамики.

Настоящая книга — плод упорного труда в течение многих десятилетий. Я — последовательный ученик Теофила Де Донде, который был убежден, что термодинамические исследования не должны ограничиваться состояниями равновесия. Но в то время такая позиция имела мало последователей вне брюссельской школы термодинамики. Сейчас ситуация коренным образом изменилась. Во многих областях науки, прежде всего в химии, механике жидкости, оптике и биологии, важная роль необратимых процессов получила общее признание, а отсюда возникла необходимость развития этого направления.

В течение научной карьеры мною опубликованы многочисленные работы по термодинамике как равновесного, так и неравновесного состояний (большинство из которых издано в русском переводе). И, естественно, возникла необходимость написания обобщающего труда, где был бы сведен воедино весь пройденный мною путь познания в этой области, от термодинамических начал до современного состояния термодинамики, когда в рассмотрение включаются три состояния систем: равновесное, линейная область вблизи равновесия и состояние, далекое от равновесия. При этом особо хочу подчеркнуть, что если в традиционной термодинамике (части I и II нашей книги) речь идет об обратимых процессах, то основным «действующим лицом» современной термодинамики (части III–IV) становится необратимость, понимаемая не как следствие приближенного описания процессов, а как первичная физико-химическая реальность, играющая конструктивную роль и обуславливающая возможность самоорганизации в открытых системах — ситуации, где традиционные абстракции классической и квантовой физики (понятия траектории и волновой функции) перестают отвечать экспериментальным данным.

Дилип Кондепуди, профессор Университета Северной Каролины, известный своими работами в области хиральных биомолекул, взялся за написание нашего новаторского учебника, привнеся в наш труд свои знания и свой энтузиазм. Очень ценно, что он смог использовать наш подход уже на ранних стадиях подготовки книги при обучении студентов.

Наша книга адресована прежде всего химикам, физикам и биологам. Что касается общего стиля и манеры изложения, то надо иметь в виду, что учебник преследует главным образом педагогические цели, поэтому каждая глава сопровождается упражнениями.

Я надеюсь, что русское издание нашей книги будет способствовать пробуждению интереса к физикохимии необратимых процессов у подрастающего поколения исследователей и более интенсивному плодотворному научному обмену и сотрудничеству в этой области, расширяющей наши представления о Природе и имеющей важные практические приложения.

Илья Пригожин

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для чего еще одна книга по термодинамике?

I

За последние 50 лет наши взгляды на Природу коренным образом изменились. Классическая наука делала основной упор на равновесие и стабильность. Мы же на всех уровнях от химии и биологии до космологии наблюдаем флуктуации, нестабильности и эволюционные процессы. Всюду вокруг нас необратимые процессы, в которых симметрия во времени нарушена. Различие между обратимыми и необратимыми процессами сначала вошло в термодинамику через понятие «энтропии» или, как называл ее сэр Артур Эддингтон, *стрелы времени*. Тем самым наш новый взгляд на Природу приводит к повышенному интересу к термодинамике. К сожалению, большинство вводных курсов посвящено изучению равновесных состояний, и термодинамика в них ограничена идеализированными процессами. Взаимосвязь между происходящими в природе необратимыми процессами, например между химическими реакциями и теплопроводностью, с одной стороны, и скоростью увеличения энтропии, с другой, остается скрытой от изучающего термодинамику. В нашей книге мы предлагаем современное изложение термодинамики, в котором связь между скоростью увеличения энтропии и необратимыми процессами становится ясной с самого начала. Равновесие остается интересной областью исследования, но при современном состоянии науки представляется существенным включить в сферу исследований и необратимые процессы.

Цель нашей книги состоит в том, чтобы дать доступное введение в современную термодинамику, начиная с ее исторических корней, связанных с тепловыми двигателями, и включая термодинамическое описание сильно неравновесных ситуаций. Как хорошо теперь известно, сильно неравновесные ситуации приводят к новым пространственно-временным структурам. По этой причине ограничение равновесными ситуациями, по нашему мнению, скрывает некоторые существенные особенности поведения вещества и энергии. Примером может служить роль флуктуаций. Атомная структура вещества приводит к флуктуациям. Но в состоянии равновесия или вблизи равновесия эти флуктуации не имеют каких-либо важных последствий.

Действительно, характерной особенностью равновесной термодинамики является существование *принципов экстремумов*. Для изолированных систем энтропия возрастает и поэтому достигает максимума в состоянии равновесия. В других ситуациях (например, при постоянной температуре) существуют функции, называемые термодинамическими потенциалами, которые также

обладают экстремумами (максимумами или минимумами) в состоянии равновесия. Из этого обстоятельства проистекают важные следствия. За флуктуацией, приводящей к отклонению от равновесия, следует отклик (реакция), возвращающий систему в экстремум термодинамического потенциала. *Равновесный мир — мир устойчивый*. В неравновесных ситуациях это не так. Флуктуации могут усиливаться необратимыми диссипативными процессами и приводить к новым пространственно-временным структурам, которые один из нас (Пригожин) назвал «диссипативными структурами», чтобы отличать их от равновесных структур, например кристаллов. Таким образом, отклонение от состояния равновесия становится параметром, до некоторой степени аналогичным температуре. При понижении температуры система переходит от газообразного состояния к жидкому, а затем — к твердому. Как мы увидим из дальнейшего, с учетом таких процессов разнообразие еще больше. Взять, например, химические реакции. Увеличивая отклонение от равновесного состояния, мы можем получить колебательные реакции, новые пространственные периодические структуры и хаотические ситуации, в которых временное поведение становится столь беспорядочным, что первоначально близкие траектории экспоненциально «разбегаются».

Все эти неравновесные ситуации имеют один общий аспект — появление дальней когерентности. Между макроскопически различными частями возникает корреляция. Этим неравновесные ситуации отличаются от равновесных, в которых радиус действия корреляций ограничен короткодействующими межмолекулярными силами. В результате ситуации, которые не могут быть реализованы в равновесном состоянии, становятся возможными в сильно неравновесных системах. Это приводит к важным применениям в материаловедении и технике. Оказалось, что в неравновесных ситуациях можно получать новые материалы, избегая ограничений, налагаемых правилом фаз. Неравновесные структуры встречаются также на всех уровнях в биологии. Некоторые примеры мы приведем в гл. 19 и 20. В настоящее время общепризнано, что биологическая эволюция представляет собой комбинированный результат дарвиновского естественного отбора и самоорганизации, возникающей вследствие необратимых процессов.

С тех пор как Людвиг Больцман (1844–1906) ввел в 1872 г. статистическое определение энтропии, энтропию принято считать мерой *беспорядка* системы. В соответствии с этим увеличение энтропии стали описывать как увеличение беспорядка, разрушение любой когерентности, которая могла быть в начальном состоянии. К сожалению, это привело к точке зрения, согласно которой следствия из второго начала термодинамики самоочевидны или тривиальны. Однако подобное мнение неверно даже в случае равновесной термодинамики, из которой следуют весьма нетривиальные выводы. Но равновесная термодинамика охватывает лишь небольшую толику нашего повседневного опыта. Теперь мы знаем, что нельзя описать окружающую Природу, не апеллируя к неравновесным ситуациям. Биосфера поддерживается в неравновесном состоянии потоком энергии, приходящим на Землю от Солнца, а сам поток энергии является результатом неравновесной ситуации в существующем ныне состоянии Вселенной.

Правда, информация, получаемая из термодинамики и равновесных, и неравновесных систем, ограничивается несколькими общими утверждениями. Их необходимо дополнить уравнением состояния (равновесные системы) или закономерностями, управляющими скоростями химических процессов. Тем не менее информация, получаемая из термодинамики, чрезвычайно ценна именно вследствие ее общности.

II

Наша книга делится на пять частей. Главы 1–4 посвящены основным понятиям. Системы, рассматриваемые в термодинамике, — *большие* системы (число частиц, как правило, сравнимо с числом Авогадро $\sim 10^{23}$). Эти системы описываются переменными двух типов: 1) такие переменные, как давление или температура, не зависящие от величины системы, называются интенсивными, 2) такие переменные, как полная энергия, пропорциональны числу частиц и называются экстенсивными. Исторически термодинамика начинается с эмпирических соотношений между переменными (например, соотношение между давлением и объемом). Это — основная тема гл. 1. Двумя концептуальными инновациями термодинамики являются формулировка «первого начала», выражающего сохранение энергии (гл. 2), и «второго начала», вводящего энтропию (гл. 3).

Ignis mutat res — огонь преобразует материю. Огонь — причина химических реакций, а также таких процессов, как плавление и испарение. Топливо горит и выделяет тепло. Из всей совокупности общепризнанных истин наука XIX в. сосредоточила внимание на одном-единственном факте, а именно на том, что горение производит тепло (теплоту), а тепло может приводить к увеличению объема, в результате горение совершает работу. Таким образом, огонь привел людей к машине нового типа — тепловому двигателю, технологической инновации, ставшей основой индустриального общества.

Какая связь существует между «теплотой» и «работой»? В поисках ответа на этот вопрос был сформулирован закон сохранения энергии. Теплота имеет ту же природу, что и энергия. В тепловом двигателе теплота превращается в работу, но количество энергии сохраняется.

Но это еще не все. В 1811 г. барон Жан Батист Жозеф Фурье, префект Осера, был удостоен премии Французской академии наук за предложенное им математическое описание распространения теплоты внутри твердого тела. Закон теплопроводности, установленный Фурье, был удивительно прост и изящен: поток теплоты пропорционален градиенту температуры. Замечательно, что столь простой закон применим к веществу, в каком бы состоянии оно не находилось — твердом, жидком или газообразном. Кроме того, закон Фурье остается в силе независимо от химического состава тела, будь оно из железа или золота. Характерен для каждого вещества только коэффициент пропорциональности между тепловым потоком и градиентом температуры.

Закон Фурье стал первым примером описания *необратимого* процесса. Когда теплота «течет» по закону Фурье — от более высокой температуры к более низкой температуре, возникает *выделенное направление времени*. Такая ситуа-

ция отличается от законов ньютоновской (классической) механики, в которой прошлое и будущее играют одну и ту же роль (время входит во второй закон Ньютона только во второй производной, поэтому закон Ньютона инвариантен относительно обращения времени $t \rightarrow -t$). Различие между обратимыми и необратимыми процессами выражает — через введение энтропии — второе начало термодинамики. Необратимые процессы *порождают энтропию*.

История двух начал термодинамики весьма любопытна. «Родившись» в связи с решением технических проблем, они быстро обрели космологический статус. Сформулируем два начала термодинамики так, как это сделал в 1865 г. Рудольф Клаузиус (1822–1888):

Энергия Вселенной постоянна.

Энтропия Вселенной стремится к максимуму.

Это была первая эволюционная формулировка космологии. По сути речь шла о революции в науке, так как существование необратимых процессов (и, следовательно, энтропии) противоречило обратимым во времени представлениям динамики. Разумеется, впоследствии классическая механика уступила место квантовой теории и теории относительности. Но противоречие осталось, так как и в квантовой теории, и в теории относительности основные динамические законы обратимы во времени.

При традиционном решении этого противоречия обращают внимание на то, что системы, рассматриваемые в термодинамике, настолько сложны (содержат большое число взаимодействующих частиц), что мы вынуждены вводить приближения. Должно быть, и второе начало термодинамики связано с этими приближениями?! Некоторые авторы заходят даже так далеко, что утверждают, будто энтропия выражает неполноту нашего знания!

И в этом случае существенную роль играет недавнее расширение термодинамики на сильно неравновесные ситуации. Необратимые процессы приводят к новым пространственно-временным структурам. Именно поэтому они играют фундаментальную конструктивную роль. Без необратимых процессов жизнь была бы невозможна (гл. 19). Ведь нелепо предполагать, будто жизнь возникла благодаря каким-то приближениям! Поэтому нельзя отрицать реальный физический смысл энтропии, составляющей самую суть стрелы времени в Природе. *Мы дети, а не предки эволюции.*

Вопросы, связанные с соотношением энтропии и динамики, в последнее время привлекли к себе внимание. Здесь далеко не все так просто. Не все динамические процессы требуют использования понятия энтропии. Движение Земли вокруг Солнца может служить примером, когда необратимостью (например, трением из-за приливов) можно пренебречь и движение допустимо описывать с помощью симметричных во времени уравнений. Но результаты, недавно полученные в нелинейной динамике, показали, что такие системы являются исключениями. Большинство систем демонстрирует хаотическое и необратимое поведение. И мы постепенно осваиваем искусство описывать динамические системы, отличительной особенностью которых, приводящей к увеличению энтропии, является необратимость.

Но вернемся к нашей книге. Центральное место в изложении отводится производству энтропии. Как показано в гл. 15, производство энтропии можно выразить через термодинамические потоки J_i и термодинамические силы X_i . Примером может служить теплопроводность, для которой J_i — поток теплоты, а X_i — градиент температуры. Мы различаем три стадии развития термодинамики. В состоянии равновесия и потоки, и силы обращаются в нуль. Это — область традиционной (равновесной) термодинамики. Ей посвящены гл. 5–11, где читатель найдет многие результаты, знакомые по всем другим курсам термодинамики.

Но в нашей книге рассмотрены и некоторые вопросы, оставленные без внимания в большинстве учебников. Примером может служить термодинамическая теория устойчивости, которая играет важную роль при описании и состояний равновесия, и сильно неравновесных областей. Термодинамическая теория устойчивости и флуктуаций, основоположником которой по праву считают Гиббса, составляет содержание гл. 12–14. Мы начинаем с классической теории устойчивости в том виде, в каком ее сформулировал Гиббс, — теории, использующей термодинамические потенциалы. Затем переходим к рассмотрению теории устойчивости в терминах современной теории производства энтропии, обладающей большей общностью, чем классическая теория. Это дает основу для рассмотрения устойчивости неравновесных систем в последующей части книги. Затем мы обращаемся к термодинамической теории флуктуаций, берущей начало со знаменитой формулы Эйнштейна, устанавливающей связь между вероятностью флуктуации и убыванием энтропии. Эта теория дает нам основные результаты, которые затем приведут к соотношениям взаимности Онсагера (гл. 16).

Гл. 15–17 посвящены окрестности равновесия, определяемого линейным соотношением между потоками и силами (например, соотношением, реализованным в законе Фурье). Центральное место в этой хорошо исследованной области занимают соотношения взаимности Онсагера. Действительно, в 1931 г. Ларс Онсагер открыл первые общие соотношения в неравновесной термодинамике для линейной области вблизи состояния равновесия. Это и были знаменитые «соотношения взаимности». Не вдаваясь в подробности, их можно сформулировать как утверждение о том, что если некая сила, назовем ее силой «один» (она соответствует, например, градиенту температуры), влияет на поток «два» (например, на диффузионный процесс), то сила «два» (градиент концентрации) в одинаковой мере влияет на поток «один» (тепловой поток).

Следует особо подчеркнуть общий характер соотношений Онсагера¹⁾. Например, несущественно, происходят ли обратимые процессы в газообразной, жидкой или твердой среде. Соотношения взаимности выполняются независимо от каких-либо гипотез на микроскопическом уровне.

¹⁾ Соотношения Онсагера справедливы, если система является изотропной, процесс протекает в линейной области, т. е. поток линейно зависит от термодинамической силы, отсутствуют магнитные поля и не происходит вращения системы как целого. Последние ограничения связаны с тем обстоятельством, что при наличии, например, внешнего магнитного поля свойство инвариантности относительно обращения времени означает, что частицы пробегают в обратном направлении свои траектории, если одновременно с обращением скоростей изменяет свой знак напряженность магнитного поля. — *Прим. ред.*

Соотношения взаимности стали первыми результатами в термодинамике необратимых процессов, которые показали, что это — не какая-нибудь плохо определенная «ничейная» территория, а область науки, заслуживающая серьезного изучения, плодотворность которой не уступает плодотворности равновесной термодинамики. Но равновесная термодинамика была достижением XIX в., тогда как неравновесная термодинамика развивалась в XX в., и соотношения взаимности Онсагера ознаменовали поворотный пункт в смещении интереса от равновесия к неравновесию.

Интересно отметить, что из-за потока энтропии даже вблизи равновесного состояния необратимость не может быть отождествлена с тенденцией к беспорядку. Многочисленные примеры будут приведены в тексте, а пока проиллюстрируем сказанное на простой ситуации. Например, обратимся к *термодиффузии*. Возьмем два ящика, соединенных между собой трубкой, нагреем один ящик и охладим другой. Предположим, что внутри ящиков находится смесь двух газов, например водорода и азота. Понаблюдав за системой, можно заметить, что в стационарном состоянии концентрация водорода выше в одном ящике, а концентрация азота выше в другом. Необратимые процессы, в данном случае поток тепла, порождают и *беспорядок* (тепловое движение), и *порядок* (разделение двух компонентов). Мы видим, что неравновесная система может спонтанно переходить в состояние повышенной сложности. Эта *конструктивная* роль необратимости проявляется еще более поразительным образом в сильно неравновесных ситуациях, к рассмотрению которых мы сейчас переходим.

Основная новация заключается в том, что в сильно неравновесных ситуациях, соответствующих третьей стадии развития термодинамики, принцип экстремумов редко находит свое осуществление (гл. 18–19). В результате любая флуктуация более не может быть подавлена. Устойчивость перестает быть следствием общих законов физики. Флуктуации могут нарастать и охватывать всю систему. Мы называем *диссипативными структурами* те новые пространственно-временные образования, которые могут возникать в сильно неравновесных ситуациях. Они соответствуют той или иной форме надмолекулярного когерентного поведения огромного числа молекул. В сильно неравновесных ситуациях мы начинаем наблюдать новые свойства вещества, пребывающего в равновесном состоянии в скрытом виде.

Мы уже упоминали о конструктивной роли необратимости и возникновении дальних корреляций в сильно неравновесных системах. К этому необходимо добавить «непредсказуемость», потому что новые неравновесные состояния вещества появляются в так называемых точках бифуркации, где система в общем случае может «выбирать» между различными состояниями. Мы далеки от классического описания Природы как автомата.

Часто говорят о *самоорганизации*. Действительно, поскольку обычно существует множество диссипативных структур, выбор одной из них происходит благодаря молекулярным флуктуациям. Мы начинаем понимать, сколь поразительно велико то разнообразие структур, которое мы наблюдаем в Природе. Ныне понятия диссипативной структуры и самоорганизации встречаются в широком диапазоне научного познания, от астрофизики до гуманитарных наук и

экономики. В этой связи нам бы хотелось процитировать отрывок из доклада К. К. Бибрихера, Г. Николиса и П. Шустера Европейской Комиссии:

Поддержание организации в Природе не достигается (и не может быть достигнуто) управлением из единого центра; порядок может поддерживаться только с помощью самоорганизации. Самоорганизующиеся системы делают возможной адаптацию к преобладающей окружающей среде, т. е. реагируют на изменения в окружающей среде, и именно их термодинамический отклик делает такие системы чрезвычайно гибкими и устойчивыми к возмущениям внешних условий. Мы хотели бы подчеркнуть превосходство самоорганизующихся систем над традиционной человеческой технологией, старательно избегающей сложности и иерархически управляющей процессами. Например, в синтетической химии различные стадии реакции обычно тщательно отделены друг от друга, диффузию реагирующих веществ вообще можно не учитывать, поскольку процесс происходит в реакторах с перемешиванием. Совершенно новая технология должна быть создана для того, чтобы использовать высокий потенциал управляемости и регулирования самоорганизующихся систем; это иллюстрируется биологическими системами, способными создавать сложные продукты с непревзойденной точностью, эффективностью и скоростью.

[*Biebricher C. F., Nicolis G., Schuster P. Self-Organization in the Physico-Chemical and Life Sciences, 1994, Report on review studies, PSS 0396, Commission of the European Communities, Directorate-General for Science, Research and Development*]

III

Наш курс носит вводный характер и не предполагает предварительного знания термодинамики. По этой причине мы исключили ряд интересных проблем, часто ассоциируемых с «расширенным курсом термодинамики». Тем, кого это заинтересует, мы рекомендуем обратиться к специализированным курсам, указанным в списках литературы в конце глав. Речь идет о проблемах, связанных с большими градиентами или с очень продолжительными периодами временной шкалы, когда приходится учитывать эффекты памяти. Любая теория предполагает ограниченную область применимости. При изложении материала мы исходим из предположения о том, что такие величины, как температура и давление, по крайней мере локально должны принимать вполне определенные значения. Если говорить точнее, это называется «гипотезой локального равновесия», которая является разумным приближением для тех явлений, которые рассматриваются в нашей книге.

Наука не имеет окончательной формулировки. В своем развитии наука движется от статической геометрической картины к описанию, в котором существенную роль играют эволюция и история. Основой нового описания Природы служит термодинамика. Вот та мысль, которую мы хотели бы внушить читателю.

БЛАГОДАРНОСТИ

Эта книга подводит итог работе на протяжении десятилетий. Старший из авторов был студентом Теофила Де Донде (1870–1957), основателя брюссельской школы термодинамики. Вопреки господствовавшим в то время представлениям Де Донде считал, что термодинамика не должна ограничиваться равновесными ситуациями. Он создал в Бельгии активно работающую научную школу. Но разрабатываемый им подход оставался в изоляции. Ныне ситуация коренным образом изменилась. Основные усилия направлены на изучение неравновесных процессов, будь то в гидродинамике, химии, оптике или биологии. Необходимость в обобщении и расширении термодинамики ныне общепризнанна.

Наша книга была задумана как вводный курс, охватывающий и традиционные аспекты термодинамики, и ее более современные достижения. Написано немало учебников по классической термодинамике, а также учебников повышенного типа специально по неравновесным процессам. Однако мы придерживаемся того мнения, что студент должен иметь возможность ознакомиться с обоими аспектами, чтобы на контрастах понять поведение вещества в равновесном и неравновесном состояниях.

Выражаем признательность профессору Полю Гленсдорфу, перу которого вместе со старшим из авторов этой книги принадлежит монография «Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций»¹⁾. Его выдающиеся познания в ранней истории термодинамики были весьма полезны нам при написании гл. 1–4. Мы также благодарны нашим коллегам по Брюсселю П. Брокмансу, Г. Девелю, А. Голдбетеру, Р. Лефевру, М. Малек-Мансуру, Г. Николису и Д. Вальграфу за многочисленные замечания, особенно из области необратимой термодинамики. Выражаем также нашу признательность Джону Пойману за рисунки, использованные в гл. 19, и Гарри Суинни за фотографии структур Тьюринга, использованные в гл. 19. Мы хотим поблагодарить Изабель Стенгерс, соавтора нашей книги «Порядок из хаоса», к которой мы отсылаем нашего читателя за более глубоким обсуждением исторических и философских аспектов термодинамики²⁾.

Замысел нашей книги не мог бы быть реализован без непрерывной поддержки многих организаций. Мы хотим выразить особую благодарность Бельгийскому французскому сообществу, Международным институтам Сольве в

¹⁾ *Glensdorff P., Prigogine I. Thermodynamic Theory of Stability and Fluctuation.* — N.Y.: Wiley, 1971. (Русский перевод: *Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.* — М.: Мир, 1973.)

²⁾ *Prigogine I., Stengers I. Order out of Chaos.* — N.Y.: Bantam Books, 1980. (Русский перевод: *Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса.* — М.: Прогресс, 1986.) В связи с этой книгой см. также: *Prigogine I. The End of Certitude.* — N.Y.: Free Press, 1997. (Русский перевод: *Пригожин И. Конец определенности. Время, хаос и новые законы природы.* — М. — Ижевск: РХД, 2000.)



Де Дриде (в первом ряду в центре) с коллегами на праздновании по случаю своего 70-летия.

Брюсселе, Министерству энергетики США, Фонду Уэлша в Техасе, Университету Техаса в Остине. Мы хотели бы также поблагодарить университет Уэйк Форест, предоставивший одному из нас (Кондепули) грант для написания этой книги.

Мы убеждены, что в настоящее время наука переживает решающий момент в своей истории. На всех уровнях наблюдения мы видим эволюционирующую Вселенную, флуктуации и неустойчивости. Термодинамика — первая из наук, которая выдвинула эволюционный взгляд на Природу. Такая точка зрения контрастирует и с классической, и даже с квантовой механикой, которая дает картину обратимых во времени детерминистических законов. Хотя в равновесной термодинамике не существует стрелки времени и нет места для неустойчивостей, в неравновесной термодинамике, где флуктуации и неустойчивости играют существенную роль, ситуация иная. Следовательно, для изучающего современную термодинамику важно, чтобы он с самого начала ознакомился с ролью неравновесных процессов и узнал, как термодинамика описывает переход от идеализированного статического мира классической физики к развивающемуся флуктуирующему миру, в котором мы живем.

УКАЗАНИЕ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ

Гл. 1–11 предназначены для односеместрового вводного курса по современной термодинамике для физиков, химиков и инженеров. Не все разделы предназначаются для студентов всех трех специализаций; преподаватель может по своему усмотрению пропустить несколько разделов, чтобы уделить большее внимание другим. В конце каждой из гл. 1–11 приведены примеры с решениями. Упражнения в каждой главе подобраны для иллюстрации приложений термодинамики во многих областях. Междисциплинарные исследования становятся все более важными, поэтому необходимо, чтобы изучающий термодинамику с самого начала был осведомлен о широком разнообразии приложений термодинамики.

Гл. 12–19 предназначаются для повышенного студенческого или аспирантского курса термодинамики. Предполагается хорошее знание векторного анализа. Гл. 12–19 не сопровождаются примерами с решениями. Упражнения предназначены для того, чтобы студент мог достичь более глубокого понимания рассматриваемых тем и их приложений.

На протяжении всей книги мы настоятельно рекомендуем студенту использовать пакеты компьютерных программ *Mathematica*¹⁾ и *Maple*²⁾ для выполнения громоздких вычислений или анализа сложных физико-химических ситуаций. Приложение 1.2 позволит читателю научиться использовать пакет программ *Mathematica* для решения термодинамических задач.

¹⁾ *Mathematica* — зарегистрированная торговая марка фирмы *Wolfram Research Inc.*

²⁾ *Maple* — зарегистрированная торговая марка фирмы *Waterloo Maple Inc.*

ЭКСКУРС В ИСТОРИЮ. ОТ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ДО КОСМОЛОГИИ

1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Введение

Свой труд «Исследование о природе и причинах богатства народов» Адам Смит опубликовал в 1776 г., через семь лет после того, как Джеймс Уатт (1736–1819) получил патент на предложенный им вариант парового двигателя. И Смит, и Уатт работали в университете Глазго. Единственная польза от угля, о которой упоминается в эпохальном труде Смита, — то, что уголь служит источником тепла для рабочих [1]. Машины в XVIII в. приводились в движение ветром, водой и мышечной силой животных. Почти две тысячи лет прошло с тех пор, как Герон Александрийский заставил сферический сосуд вращаться вокруг оси под действием силы пара, но каким образом огонь порождает движение и заставляет двигаться части машин, оставалось загадкой. Поэтому Адам Смит (1723–1790) не видел в угле скрытый источник богатства народов.

И вот паровой двигатель открыл новые возможности. Изобретение парового двигателя, позволившее превратить теплоту в механическое движение, не только ознаменовало наступление индустриальной революции, но и породило новую науку — термодинамику. В отличие от такой науки, как ньютоновская механика, возникшей из теории движения небесных тел, термодинамика родилась из более практического, земного, интереса: ведь так хотелось узнать, как из теплоты возникает движение.

Со временем термодинамика превратилась в теорию, описывающую в обобщенном виде преобразования состояния вещества. Что же касается порождаемого теплотой движения, то оно является лишь следствием некоторых таких преобразований. В основе термодинамики по существу лежат два закона, или начала: одно из начал относится к *энергии*, а другое — к *энтропии*. Точные определения энергии и энтропии как доступных измерению физических величин мы изложим соответственно в гл. 2 и 3. В следующих двух разделах мы расскажем о том, что такое термодинамика, и познакомим читателя с терминологией и понятиями, которые необходимы для усвоения дальнейшего материала.

Каждая система обладает энергией и энтропией. Когда вещество переходит из одного состояния в другое, полная энергия остается неизменной, т. е. сохра-

няется, а полная энтропия может только возрастать или в идеализированных случаях оставаться неизменной. Несмотря на кажущуюся простоту, эти два утверждения влекут за собой далеко идущие последствия. Широта вытекающих из них заключений произвела глубокое впечатление на Макса Планка (1858–1947), который мастерски использовал термодинамику в своих работах. Мы надеемся, что при чтении нашей книги читатель сумеет по достоинству оценить значение часто цитируемого изречения Альберта Эйнштейна (1879–1955):

Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее исходные предпосылки, чем разнообразнее те факты, между которыми она устанавливает взаимосвязь, и чем шире простирается область ее применимости. Именно поэтому классическая термодинамика произвела на меня сильное впечатление. Это единственная физическая теория универсального содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных принципов она никогда не будет опровергнута.¹⁾

1.1. Термодинамические системы

Термодинамическое описание происходящих в природе процессов обычно начинается с разделения мира на «систему» и «внешнюю, или окружающую, среду», которая включает в себя весь остальной мир. Разумеется, такое разделение становится невозможным, если в качестве термодинамической системы рассматривается Вселенная. Определение термодинамической системы часто зависит от существования «границ», отделяющих рассматриваемую систему от остального мира. Чтобы понять термодинамическое поведение физических систем, важно учесть природу взаимодействия между системой и окружающей средой. Поэтому термодинамические системы по характеру взаимодействия с окружающей средой также делятся на три типа: изолированные, закрытые и открытые системы²⁾ (рис. 1.1).

- **Изолированные системы** не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом.
- **Закрытые системы** обмениваются с внешней средой энергией, но не обмениваются веществом.
- **Открытые системы** обмениваются с внешней средой и энергией, и веществом.

¹⁾ Предлагаю также оценить следующее «объяснение в любви» к термодинамике: «Классическая термодинамика удивительная наука, скромная и доставляющая утешение здравому смыслу. Величины, с которыми она имеет дело, попадают под масштаб обычных измерений. Законы, на которых она основана, подтверждаются обычными опытами. Как логическая система термодинамика изумительна по экономии ее средств. Ее понятия и принципы не содержат ничего лишнего. Пределы ее применимости четко сформулированы, и в этих пределах она является совершенной. В термодинамике ничего не пропущено и ничего не отложено в сторону». [Cox R. T. *Statistical Mechanics of Irreversible Change*. Baltimore, 1955.] — *Прим. ред.*

²⁾ Существует иная классификация, связанная с детализацией энергетического обмена (обмен теплотой и работой). Термодинамические системы делятся на открытые и закрытые (нет обмена веществом). В свою очередь последние подразделяются на изолированные, адиабатически изолированные (нет теплообмена, но возможно изменение объема при совершении работы) и замкнутые (возможен теплообмен при постоянстве объема). — *Прим. ред.*

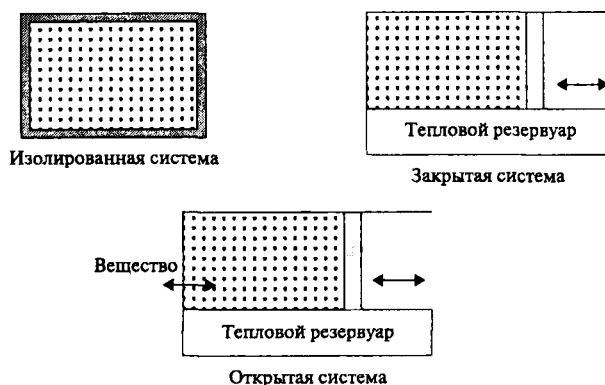


Рис. 1.1. Изолированные, закрытые и открытые системы. Изолированные системы не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом. Закрытые системы обмениваются с окружающей средой энергией в форме теплоты и работы, но не обмениваются веществом. Открытые системы обмениваются с окружающей средой и энергией, и веществом.

В термодинамике **состояние** системы принято описывать в терминах макроскопических **переменных состояния**, таких, как объем V , давление p , температура T , число молей химических компонентов N_k . Эти переменные самоочевидны. Два начала термодинамики основаны на понятиях энергии U и энтропии S . Как мы увидим в дальнейшем, энергия и энтропия являются **функциями переменных состояния**. Так как в термодинамике фундаментальные величины являются функциями многих переменных, термодинамика активно использует те главы математического анализа, которые посвящены многим переменным. Краткая сводка основных соотношений и формул, используемых в математическом анализе многих переменных, приведена в приложении 1.1 в конце главы. Функции переменных состояния, такие, как U и S , называются **функциями состояния**.

Используемые в термодинамике переменные удобно разделить на два вида. Такие переменные, как объем или число молей, пропорциональные размерам системы, называются **экстенсивными переменными**. Такие переменные, как температура T и давление p , которые описывают локальное свойство, не зависящее от размера системы, называются **интенсивными переменными**¹⁾.

¹⁾ Понятие об интенсивных и экстенсивных величинах ввел в 1813 г. Гегель в работе «Наука логики». Он обратил внимание на принципиально другой способ измерения этих величин. Измерения экстенсивной величины — это сравнение ее с другой, однородной с ней величиной. Например, можно взять сосуд и придать ему смысл единицы объема. С помощью этого сосуда можно наполнить большой резервуар жидкостью и непосредственно подсчитать количество единиц объема, содержащихся в резервуаре. Наличие таких свойств Гегель выразил следующими словами: «Экстенсивная величина — это некоторое многообразие в себе самой». Для интенсивной величины принципиально нельзя предложить меру сравнения, а процедура ее измерения состоит в использовании функциональной связи между изменением экстенсивной величины и самой интенсивной величиной. Так, в жидкостном термометре измеряют не температуру (интенсивную величину), а объем жидкости (экстенсивную величину), т. е. величину, которая зависит от температуры. Поэтому, по Гегелю, «интенсивная величина имеет свою определенность в некотором другом». — *Прим. ред.*

Если температура распределена в системе неравномерно, то теплота будет перетекать от одной части системы к другой до тех пор, пока вся система не достигнет равномерного распределения температуры — состояния **теплового равновесия**. Состояние теплового равновесия — особое состояние, к которому неумолимо эволюционируют все изолированные системы. Более точное описание теплового равновесия дано позднее. В состоянии теплового равновесия полная внутренняя энергия U и энтропия S целиком определяются температурой T , объемом V и числом молей химических компонентов N_k :

$$U = U(T, V, N_k) \quad \text{или} \quad S = S(T, V, N_k) \quad (1.1.1)$$

Экстенсивные переменные, такие, как полная внутренняя энергия U или энтропия S , могут определяться также другими экстенсивными переменными:

$$U = U(S, V, N_k) \quad \text{или} \quad S = S(U, V, N_k) \quad (1.1.2)$$

Как показано в последующих главах, интенсивные переменные можно представить в виде производных одной экстенсивной переменной по другой, например для температуры $T = (\partial U / \partial S)_{V, N_k}$.

1.2. Равновесные и неравновесные системы

Из повседневного опыта известно, что если физическая система изолирована, то ее состояние, определяемое такими макроскопическими переменными, как давление, температура и химический состав, *необратимо* эволюционирует к инвариантному во времени состоянию, в котором в системе не наблюдается никаких физических или химических изменений. Температура во всех частях системы, находящейся в таком состоянии, становится одинаковой. Такое состояние называется состоянием **термодинамического равновесия**. В последующих главах мы опишем некоторые другие особенности состояния равновесия.

Эволюция произвольного состояния к состоянию равновесия происходит в результате необратимых процессов. В состоянии равновесия эти процессы прекращаются. Таким образом, неравновесное состояние можно определить как такое, в котором необратимые процессы вынуждают систему эволюционировать к состоянию равновесия. В некоторых случаях, в особенности в химических системах, все эти превращения под действием необратимых процессов могут происходить настолько медленно, что изолированная система будет казаться достигшей состояния равновесия. Однако более тщательный анализ химических реакций может выявить неравновесный характер состояния системы.

Две или более взаимодействующие и обменивающиеся энергией или веществом (или энергией и веществом) системы в конце концов достигают состояния теплового равновесия, в котором температуры систем становятся одинаковыми. Если система А находится в равновесии с системой В, а система В находится в равновесии с системой С, то мы заключаем, что система А находится в равновесии с системой С. Такая «транзитивность» состояния равновесия иногда называется **нулевым началом термодинамики**. Итак, равновесные системы характеризуются равномерным распределением температуры, и для них существуют функции состояния — энергия и энтропия.

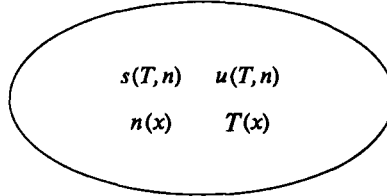


Рис. 1.2. В неравновесной системе температура и плотность числа молей могут изменяться от точки к точке. Энтропию и энергию такой системы можно выразить через плотность энтропии $s(T, n)$ и плотность энергии $u(T, n)$. Тогда полную энтропию можно представить в виде $S = \int_V s[T(x), n_k(x)]dV$, полную энергию — в виде $U = \int_V u[T(x), n_k(x)]dV$ и полное число молей — в виде $N = \int_V n_k(x)dV$. В такой неравновесной системе полная энтропия S не является функцией от U , N и полного объема V .

Однако равномерное распределение температуры не входит в число тех требований, при выполнении которых энтропия или энергия системы становится вполне определенной. Для **неравновесных систем**, в которых температура распределена неравномерно, но локально вполне определена, мы можем ввести плотности таких термодинамических величин (потенциалов), как энергия и энтропия (рис. 1.2). Например, плотность энергии

$$u(T, n_k(x)) = \text{внутренняя энергия на единицу объема} \quad (1.2.1)$$

может быть определена через локальную температуру T и молярную плотность

$$n_k(x) = \text{число молей на единицу объема} \quad (1.2.2)$$

Аналогичным образом можно определить плотность энтропии $s(T, n_k)$. Тогда полную энергию U , полную энтропию S и полное число молей N системы можно выразить через соответствующие плотности:

$$S = \int_V s[T(x), n_k(x)]dV \quad (1.2.3)$$

$$U = \int_V u[T(x), n_k(x)]dV \quad (1.2.4)$$

$$N = \int_V n_k(x)dV \quad (1.2.5)$$

В неоднородной системе полная энергия U уже не функция других экстенсивных переменных S , V и N , как это было в соотношении (1.1.2), и для неоднородной системы определить одно-единственное значение температуры также невозможно. В общем случае каждая из этих переменных — полная энергия U , энтропия S , число молей N и объем V — не является более функцией трех других переменных, как в (1.1.2). Однако это ничуть не ограничивает нашу возможность приписывать энтропию системе, которая не находится в термодинамическом равновесии, коль скоро температура локально вполне определена.

В книгах по классической термодинамике иногда утверждается, что энтропия неравновесной системы не определена. Это означает, что S не функция

переменных U , V и N . Если же температура системы локально вполне определена, то энтропию неравновесной системы можно определить в терминах плотности энтропии (1.2.3).

1.3. Температура, теплота и количественные газовые законы

На протяжении XVII и XVIII вв. в представлениях Человека о Природе произошли фундаментальные изменения. Природа медленно, но верно утрачивала роль средства для воплощения воли Бога, постигаемую только через теологию. Новое, «научное», представление о Природе, основанное на опыте (научных экспериментах), дало нам иное мировоззрение и отдалило Природу от религии. Согласно новым взглядам, акт Божественного сотворения мира вполне мог быть, но Природа подчиняется простым и универсальным законам, которые Человек может познавать и выражать на точном языке математики. Ключом, открывающим тайны Природы, стали эксперимент и количественное изучение физических величин.

Именно в эпоху этих великих изменений в сознании началось научное исследование природы теплоты. Такие исследования стали возможными главным образом в результате усовершенствования термометра, конструирование и использование которого начинаются еще со времен Галилео Галилея (1564–1642) [2, 3]. Влияние столь простого прибора, как термометр, на развитие науки было весьма значительным. По словам сэра Гэмфри Дэви (1778–1829), «ничто не способствует прогрессу знания в большей мере, чем применение нового прибора».

Наиболее интересное открытие совершил с помощью термометра Джозеф Блэк (1728–1799), профессор медицины и химии в Глазго. Блэк сумел провести четкое различие между температурой, или степенью нагретости, и количеством теплоты. Используя в своих опытах незадолго до того сконструированные термометры, Блэк установил важный экспериментальный факт: *в состоянии теплового равновесия температуры всех веществ одинаковы*. Современники Блэка с трудом восприняли эту мысль, так как она находилась в кажущемся противоречии с повседневным опытом: если прикоснуться к куску металла, то на ощупь он кажется холоднее, чем рядом лежащий кусок дерева, хотя дерево и металл продолжительное время находились в контакте. Тем не менее термометр доказывал равенство температур и не оставлял почвы ни для малейших сомнений. Используя термометр, Блэк открыл удельную теплоемкость веществ и развеял тем самым бытовавшее в то время неправильное мнение о том, что количество теплоты, необходимое для повышения температуры вещества на заданную величину, зависит исключительно от массы тела и не зависит от того, из чего оно состоит (от его химического состава). Блэк также открыл скрытую теплоту плавления и испарения воды (последнее открытие он совершил с помощью своего преисполненного энтузиазмом ученика Джеймса Уатта (1736–1819)) [3, 4].

Хотя работы Джозефа Блэка и других исследователей позволили провести четкое различие между количеством теплоты и температурой, природа тепла (теплоты) долгое время оставалась загадкой. Вплоть до конца XIX в.



Джозеф Блэк (1728-1799). (Предоставлено Б. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

продолжались дебаты о том, что теплота есть некоторая неразрушаемая субстанция, называемая «флогистоном», или «калорической жидкостью», которая переходит от одного вещества к другому, или же перенос теплоты обусловлен микроскопическими частицами. Стало ясно, что теплота — это одна из форм передачи энергии, которая может превращаться в другие формы, и калорическая теория канула в Лету, хотя мы все еще продолжаем измерять количество теплоты в калориях.

Температуру можно измерить, наблюдая, как изменяется в зависимости от степени нагретости какое-нибудь физическое свойство, например объем жидкости (скажем, ртути) или давление газа. Таким образом, опытным путем определяется *эмпирическая температура*. Масштаб единицы температуры зависит от масштаба изменения измеряемого свойства, что также зависит от степени нагретости вещества. Знакомая всем шкала Цельсия появилась в XVIII в. Как мы увидим в последующих главах, формулировка в середине XIX в. второго начала термодинамики ввела понятие *абсолютной шкалы температур*, не зависящей от свойств вещества. Современная термодинамика формулируется в терминах абсолютной температуры T .

ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

Далее изложены в самых общих чертах без углубления в подробности газовые законы. При этом предполагается, что читатель знаком с законами идеального газа.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.1.1. Основные определения

Давлением называется сила, действующая на единичную площадь. В СИ единицей давления служит паскаль (Па):

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$$

Давление, создаваемое столбом жидкости постоянной плотности ρ и высотой h , равно $(h\rho g)$, где g — ускорение силы тяжести ($9,806 \text{ м/с}^2$). Давление земной атмосферы зависит от географических координат местности и времени и, как правило, составляет $\sim 10^5$ Па. Поэтому используется также единица, называемая **баром**:

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 100 \text{ кПа}$$

Атмосферное давление почти равно давлению столба ртути высотой 760 мм, поэтому были введены следующие единицы измерения давления:

1 торр = давление, создаваемое столбом ртути высотой 1 мм

1 атмосфера (атм) = 760 торр

1 атм = 101,325 кПа

Известны три наиболее часто используемые шкалы температур: Цельсия ($^{\circ}\text{C}$), Фаренгейта (F) и Кельвина (термодинамическая шкала) (K). Температура по Цельсию и температура по Фаренгейту — это эмпирические температуры. Шкала Кельвина, основанная на втором начале термодинамики (гл. 3), дает абсолютную температуру. Точкой отсчета (нижняя граница температурного интервала, нуль) в шкале Кельвина выбран абсолютный нуль — самая низкая из возможных температур. Температуры, измеренные по Цельсию, Фаренгейту и Кельвину, связаны между собой следующими соотношениями:

$$(T, ^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{9}[(T, F) - 32] \quad (T, K) = (T, ^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

Долгое время считалось, что **теплота** (тепло) — это неразрушимая субстанция, или **калорическая жидкость**. Согласно теории «теплового флюида», именно переход этой калорической субстанции от одного тела к другому (наподобие течения жидкости) вызывает изменение температуры. Но в XIX в. было установлено, что теплота — это форма передачи энергии, которая способна переходить в другие формы (гл. 2). Следовательно, количество теплоты (тепла) измеряется в единицах энергии. В нашей книге мы используем в основном систему интернациональную (СИ), в которой количество теплоты измеряется в джоулях (Дж), хотя допустимо применять и калории.

Калорией называется количество теплоты, которое необходимо для того, чтобы нагреть 1 г воды с $14,5$ до $15,5^{\circ}\text{C}$. $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

Удельной теплоемкостью вещества называется количество теплоты, которое необходимо, чтобы температуру некоторой единичной массы (обычно 1 г или 1 кг) повысить на 1°C .



Роберт Бойль (1627–1691). (Предоставлено E. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

Одним из самых первых количественных законов, описывающих поведение газов, был закон, открытый англичанином Робертом Бойлем (1627–1691), современником Исаака Ньютона (1642–1727). Тот же закон был независимо открыт французом Эдмом Мариоттом (~1620–1684)¹⁾. В 1660 г. Бойль сообщил о своем открытии в работе «Новые физико-механические опыты, касающиеся упругости воздуха»: при фиксированной температуре T объем газа V обратно пропорционален давлению p , т. е.

$$V = f(T)/p \quad (\text{где } f \text{ — некоторая функция}) \quad (1.3.1)$$

(Хотя температура, которую знал и использовал Бойль, была эмпирической температурой, в формулировках закона идеального газа, как мы увидим в гл. 3, уместно использовать абсолютную температуру T . Чтобы избежать лишних объяснений, мы будем всюду, где это уместно, использовать температуру T .) Бойль также отстаивал мнение, что теплообмен обусловлен не перетеканием от одного тела к другому неразрушаемой калорической жидкости (субстанции), а «интенсивным беспорядочным движением частиц, образующих тело» [5, с. 188].

¹⁾ Этот закон принято называть законом Бойля–Мариотта. — Прим. ред.



Жак Шарль (1746–1823). (Предоставлено E. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

Жак Шарль (1746–1823) изучал изменение объема в зависимости от температуры при постоянном давлении. Он установил, что

$$\frac{V}{T} = f'(p) \quad (\text{где } f' \text{ — некоторая функция}) \quad (1.3.2)$$

В 1811 г. Амадео Авогадро (1776–1856) высказал гипотезу, согласно которой при одной и той же температуре и одном и том же давлении равные объемы всех газов содержат равное число молекул. Эта гипотеза оказалась очень полезной при объяснении изменений давления в химических реакциях, в которых и реагенты, и продукты — газы. Из гипотезы Авогадро следовало, что при постоянном давлении и постоянной температуре объем газа пропорционален числу молей. Следовательно, для N молей газа

$$pV = Nf(T) \quad (1.3.3)$$

Сравнение газовых законов (1.3.1), (1.3.2) и (1.3.3) приводит к хорошо известному соотношению

$$pV = NRT \quad (1.3.4)$$

где R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,31441 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), известному как **уравнение состояния идеального газа**¹¹.

¹¹ Уравнение состояния идеального газа называется уравнением Клапейрона — Менделеева. В 1834 г. Клапейрон эмпирически установил, что $pV/T = \text{const}$, причем, как видно из (1.3.4), константа зависит от природы газа и его массы. В 1874 г. Д. И. Менделеев показал, что для одного моля идеального газа комбинация только интенсивных переменных $pV_m/T = R$ превращается в универсальную константу. — Прим. ред.



Жозеф Луи Гей-Люссак (1778–1850). (Предоставлено E. F. Smith Collection, Van Pelt Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

По мере того как в XVIII и XIX вв. химики выделяли и идентифицировали все новые и новые газы, изучались и свойства этих газов. Для большинства газов закон Бойля выполняется лишь приближенно. Он хорошо описывает экспериментально наблюдаемое поведение газов до давления в несколько атмосфер. Как мы увидим в следующем разделе, поведение газов в более широком диапазоне давлений можно описать с помощью модификаций уравнения состояния идеального газа, учитывающих размеры молекул и силы межмолекулярного взаимодействия.

В смеси идеальных газов выполняется закон Дальтона для парциальных давлений: согласно которому давление, создаваемое каждым компонентом газовой смеси, не зависит от других компонентов, и поведение каждого компонента подчиняется уравнению состояния идеального газа. Если p_k — парциальное давление, создаваемое k -компонентом, то

$$\boxed{p_k V = N_k R T} \quad (1.3.5)$$

В изучение газов внес большой вклад Жозеф Луи Гей-Люссак (1778–1850). Он обнаружил, что при истечении разреженного газа в вакуум температура не изменяется. Джеймс Прескотт Джоуль (1818–1889) подтвердил этот факт в серии опытов, в которых установил эквивалентность механической энергии и теплоты. В гл. 2 мы подробно рассмотрим закон сохранения энергии. Когда понятие энергии и формулировка закона сохранения энергии окончательно утвердились, стали ясны и следствия из наблюдений Джоуля. Поскольку при расширении в вакуум газ не совершает работы, его энергия не изменяется. Из того факта, что при расширении газа в вакуум температура остается неизменной, тогда как объем и давление изменяются, следует, что энергия данного

количества идеального газа зависит от температуры и не зависит от объема и давления. Кроме того, так как количество энергии (теплоты), необходимое для повышения температуры идеального газа, пропорционально числу молей газа, его энергия пропорциональна числу молей N . Таким образом, энергия идеального газа $U(T, N)$ есть функция только температуры T и числа молей газа N , и можно записать

$$U(T, N) = NU_m(T) \quad (1.3.6)$$

где U_m — внутренняя энергия на моль. Для смеси идеальных газов полная энергия равна сумме энергий компонентов:

$$U(T, N) = \sum_k U_k(T, N_k) = \sum_k N_k U_m(T) \quad (1.3.7)$$

где $k = 1, 2, \dots, k$ — порядковый номер компонента газовой смеси. Как показали дальнейшие исследования, в хорошем приближении имеет место зависимость

$$U_m = cRT + U_0 \quad (1.3.8)$$

где U_0 — постоянная для любого газа. Для одноатомных газов, таких, как He и Ar, $c = \frac{3}{2}$, для двухатомных газов, таких, как N_2 и O_2 , $c = \frac{5}{2}$.

Гей-Люссак также доказал опытным путем, что коэффициент термического расширения при постоянном давлении всех разреженных газов примерно одинаков и составляет $\frac{1}{273}$ на градус Цельсия. Таким образом, в основе газового термометра, в котором температура T измеряется путем измерения объема газа при постоянном давлении, лежит следующее соотношение

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (1.3.9)$$

где $\alpha = \frac{1}{273}$ — коэффициент термического расширения при постоянном давлении. В гл. 3 мы выведем соотношение между температурой t , измеряемой газовым термометром, и абсолютной температурой T .

Все эти эмпирически установленные газовые законы сыграли важную роль в развитии термодинамики. Они стали своего рода «полигоном» для проверки любого общего постулата.

Оказалось, что для большинства реальных газов, например CO_2 , N_2 , O_2 , уравнение состояния идеального газа хорошо описывало экспериментально наблюдаемые соотношения между p , V и T лишь при давлениях до нескольких атмосфер. Газовые законы не претерпели сколько-нибудь существенных уточнений до тех пор, пока не была понята молекулярная природа газов. В 1873 г., более чем через двести лет после знаменитой публикации Бойля, Ван дер Ваальс (1837–1923) предложил уравнение состояния реального газа, учитывающее силы взаимодействия между молекулами и их размеры. Подробное обсуждение уравнения Ван дер Ваальса будет сделано в следующем разделе; пока же познакомимся с этим уравнением и сопоставим его с уравнением состояния идеального газа:

$$(p + aN^2/V^2)(V - Nb) = NRT \quad (1.3.10)$$



Иоханнес Ван дер Ваальс (1837-1923). (Предоставлено E. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

В этом уравнении постоянная a характеризует силы притяжения между молекулами, а постоянная b пропорциональна размеру молекул, т. е. a и b характерны для данного вещества. Например, для газа гелия a и b меньше, чем для газа CO_2 . Постоянные a и b для некоторых наиболее распространенных газов представлены в табл. 1.1. В отличие от уравнения состояния идеального газа уравнение Ван дер Ваальса содержит индивидуальные константы в явном виде, т. е. при расчетах с реальным газом давление и объем идеального газа необходимо корректировать. В следующем разделе мы увидим, каким образом Ван дер Ваальс вывел свое уравнение, а пока мы хотели бы, чтобы такую попытку вывода уравнения Ван дер Ваальса предприняли наши читатели самостоятельно. Потом уже мы перейдем к изучению следующего раздела.

Можно ожидать, что энергия газа также зависит от того, велико ли взаимодействие между его молекулами. В гл. 6 показано, что энергию $U_{\text{ид}}$ газа Ван дер Ваальса можно представить в виде

$$U_{\text{вдв}} = U_{\text{ид}} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 V \quad (1.3.11)$$

Уравнение Ван дер Ваальса стало значительным продвижением вперед по сравнению с уравнением состояния идеального газа, так как позволило объяснить сжатие газов, которое наблюдалось экспериментально, а также то,

Таблица 1.1. Постоянные Ван дер Ваальса a и b для некоторых газов^{а)}

Газ	a , л ² атм · моль ⁻¹	b , л · моль ⁻¹
Ацетилен C ₂ H ₂	4,40	0,0514
Аммиак NH ₃	4,18	0,0371
Аргон Ar	1,34	0,0322
Диоксид углерода CO ₂	3,59	0,0427
Монооксид углерода CO	1,49	0,0399
Хлор Cl ₂	6,51	0,0562
Диметилвый эфир (CH ₃) ₂ O	17,42	0,1344
Гелий He	0,034	0,0237
Водород H ₂	0,244	0,0266
Хлористый водород HCl	3,67	0,0408
Метан CH ₄	2,25	0,0428
Монооксид азота NO	1,34	0,0279
Азот N ₂	1,39	0,0391
Диоксид азота NO ₂	5,28	0,0442
Кислород O ₂	1,36	0,0318
Диоксид серы SO ₂	6,71	0,0564
Вода H ₂ O	5,45	0,0305

^{а)} Постоянные Ван дер Ваальса можно получить по критическим параметрам вещества [В]. Более полные данные по постоянным Ван дер Ваальса см. в источнике данных [F].

что выше определенной температуры, называемой критической, сжижение газа становилось невозможным независимо от давления (этот эффект мы рассмотрим в следующем разделе). Обнаружилось также, что при очень высоких давлениях уравнение Ван дер Ваальса становится неприменимым (упр. 1.9). Различные усовершенствованные варианты уравнения Ван дер Ваальса, предложенные Клаузиусом, Берто и другими, мы рассмотрим в гл. 6.

1.4. Состояния вещества и уравнение Ван дер Ваальса

Простейшими примерами изменений состояния, которые претерпевает вещество, могут служить плавление твердых тел и испарение жидкостей. В термодинамике различные состояния вещества — твердое, жидкое, газообразное — принято называть **фазами**¹⁾. При заданном давлении каждому веществу присущи определенная температура плавления $T_{пл}$ и определенная температура кипения $T_{кип}$. Более того, этими свойствами можно воспользоваться для того, чтобы идентифицировать химическое вещество или разделить компоненты смеси. С усовершенствованием термометра появилась возможность точного определения температур плавления и кипения. Джозеф Блэк и Джеймс Уатт открыли любопытное явление, связанное с изменением фазового состава (фазовыми переходами): при температуре плавления или кипения теплота,

¹⁾ Термодинамическое определение фазы — гомогенная часть гетерогенной системы с постоянными или непрерывно изменяющимися от точки к точке значениями интенсивных переменных. Существуют также *структурное* и *динамическое* понятия фазы. — Прим. ред.

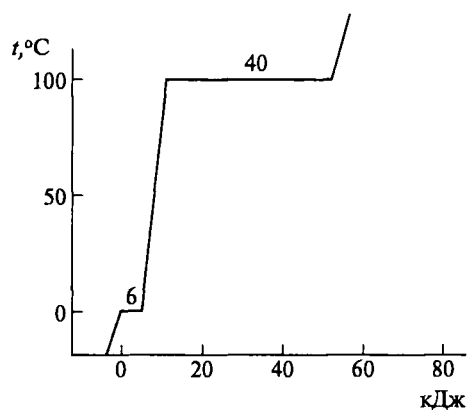


Рис. 1.3. Изменение температуры одного моля H_2O как функция количества теплоты при давлении в 1 атм. В точке плавления при поглощении тепла температура не меняется до тех пор, пока весь лед не расплавится. Чтобы расплавить 1 моль льда, требуется около 6 кДж; это и есть «скрытая теплота» плавления, открытая Джоозефом Блэком. Затем температура возрастает вплоть до точки кипения, где температура остается постоянной, пока вся вода не превратится в пар. Чтобы превратить в пар 1 моль воды, требуется около 40 кДж.

подводимая к системе, не приводит к повышению температуры, а лишь переводит вещество из одной фазы в другую. Такая теплота, которая присутствует в веществе, но скрытно, или «латентно», т. е. «поглощается» веществом, не вызывая повышения температуры, называется **скрытой теплотой** плавления или кипения. Когда жидкость отвердевает или пар сжижается, скрытая теплота выделяется в окружающую среду (рис. 1.3).

Совершенно понятно, что уравнение состояния идеального газа, отлично описывающее многие свойства газов, становится бесполезным при рассмотрении процесса сжижения газов. Идеальный газ остается газом при всех температурах, его объем можно уменьшать до бесконечно малой величины (неограниченное сжатие)¹⁾. В XVIII–XIX вв. постепенно утвердилась и стала общепринятой концепция, что вещество состоит из атомов и молекул, причем молекулы между собой взаимодействуют (между ними действуют межмолекулярные силы). Именно в духе этих идей Иоханнес Дидерик Ван дер Ваальс (в диссертации на соискание ученой степени доктора философии) поставил задачу учесть межмолекулярные силы при описании поведения газов.

Ван дер Ваальс первым понял, что для реальных газов в уравнении состояния идеального газа необходимо учесть два основных фактора: влияние сил межмолекулярного взаимодействия и размеры молекул. Учет межмолекулярных сил позволил бы внести поправку в давление идеального газа, а учет размеров молекул позволил бы уменьшить реальный объем, занимаемый газом. Как показано на рис. 1.4, межмолекулярное притяжение уменьшает давление

¹⁾ В молекулярно-кинетической теории идеальный газ определяют как систему не взаимодействующих материальных точек. — *Прим. ред.*

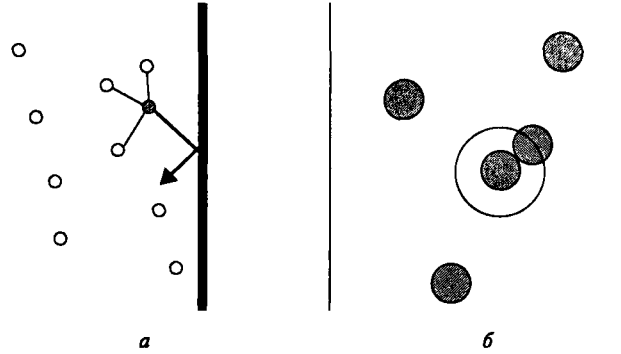


Рис. 1.4. Чтобы усовершенствовать уравнение состояния идеального газа, Ван дер Ваальс учел молекулярное взаимодействие и размеры молекул. *a* — давление реального газа меньше, чем давление идеального газа, так как силы притяжения между молекулами уменьшают скорость движения молекул, приближающихся к стенкам: $p_{\text{реал}} = p_{\text{ид}} - \delta p$. *b* — объем, занимаемый молекулами, меньше объема контейнера, так как размеры молекул конечны. Величина «исключенного» объема зависит от общего числа молекул: $V = V - bN$.

по сравнению с тем значением, которое оно имеет для идеального газа. Если $p_{\text{реал}}$ — давление реального газа, а $p_{\text{ид}}$ — соответствующее давление идеального газа, т. е. давление в отсутствие межмолекулярных сил, то $p_{\text{ид}} = p_{\text{реал}} + \delta p$, где δp — поправка. Так как давление пропорционально плотности числа частиц (N/V) (в чем можно убедиться, взглянув на уравнение состояния идеального газа), поправка δp пропорциональна отношению (N/V) . Кроме того, полная сила, действующая на каждую молекулу вблизи стенки сосуда, также пропорциональна плотности числа частиц (N/V). Следовательно, поправка δp пропорциональна двум множителям (N/V) , т. е. $\delta p = a(N/V)^2$. Поправка к объему из-за размеров молекул, т. е. поправка на «исключенный объем», пропорциональна числу молекул, т. е. $V_{\text{ид}} = V - bN$, где b — поправка на 1 моль. Подставляя полученные выражения в уравнение состояния идеального газа $p_{\text{ид}}V_{\text{ид}} = NRT$, получаем уравнение Ван дер Ваальса.

$$(p + aN^2/V^2)(V - Nb) = NRT \quad (1.4.1)$$

При постоянной температуре T типичные p - V -зависимости, называемые p - V -изотермами, для газа Ван дер Ваальса представлены на рис. 1.5. На этих кривых видно, что переход газа в жидкое состояние происходит в области, где кривая p - V становится многозначной, т. е. данному давлению не соответствует единственный объем. В этой области состояние вещества таково, что жидкая и газовая фазы находятся в тепловом равновесии. Как показано в гл. 13, кривая Ван дер Ваальса в этой области соответствует нестабильным состояниям. Реальное состояние газа соответствует прямой ACB .

Уравнение Ван дер Ваальса свидетельствует о существовании **критической температуры** T_c : при $T > T_c$ кривая $p - V$ всегда однозначна. Это говорит о том, что в этой области температур не существует перехода в жидкое

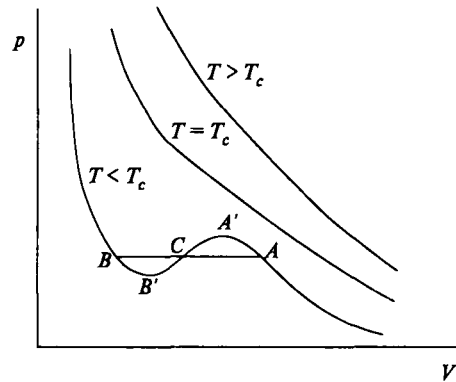


Рис. 1.5. Изотермы Ван дер Ваальса. При $T < T_c$ существует область $AA'CB'B$, в которой при заданном давлении p объем V не определяется однозначно уравнением Ван дер Ваальса. В этой области газ превращается в жидкость. Состояния на кривой $A'B'$ неустойчивы. Наблюдаемое состояние изменяется вдоль пути ACB . Подробный анализ того, что происходит в этой области, см. в гл. 7.

состояние. Уравнение Ван дер Ваальса описывает кубическую кривую, имеющую при $T < T_c$ два экстремума. Ниже T_c эти два экстремума при увеличении T сближаются и, наконец, при $T = T_c$ сливаются. Выше критической температуры фазовый переход из газовой фазы в жидкую не происходит, различие между газом и жидкостью исчезает. (В случае фазового перехода из твердого состояния в жидкое критическая область отсутствует: твердая фаза намного более упорядочена, чем жидкая, и два состояния вещества всегда различимы.) Давление и объем, при которых исчезает различие между жидкостью и газом, называются **критическим давлением p_c** и **критическим объемом V_c** . Критические параметры p_c , V_c и T_c могут быть измерены экспериментально. Их значения приведены в справочниках. Критические параметры можно связать с параметрами Ван дер Ваальса a и b . Если $p(V, T)$ рассматривать как функцию от V , то при $T < T_c$ в двух экстремумах производная обращается в нуль: $(\partial p / \partial V)_T = 0$. При увеличении T в точке, где оба экстремума совпадают, т. е. в критической точке $T = T_c$, $p = p_c$ и $V = V_c$, появляется *точка перегиба*. В точке перегиба первая и вторая производные должны обращаться в нуль. Следовательно, в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (1.4.2)$$

Используя эти равенства, можно получить следующие соотношения между критическими параметрами и постоянными a и b (упр. 1.11)

$$\boxed{a = \frac{9}{8} RT_c V_{m,c}} \quad \boxed{b = \frac{V_{m,c}}{3}} \quad (1.4.3)$$

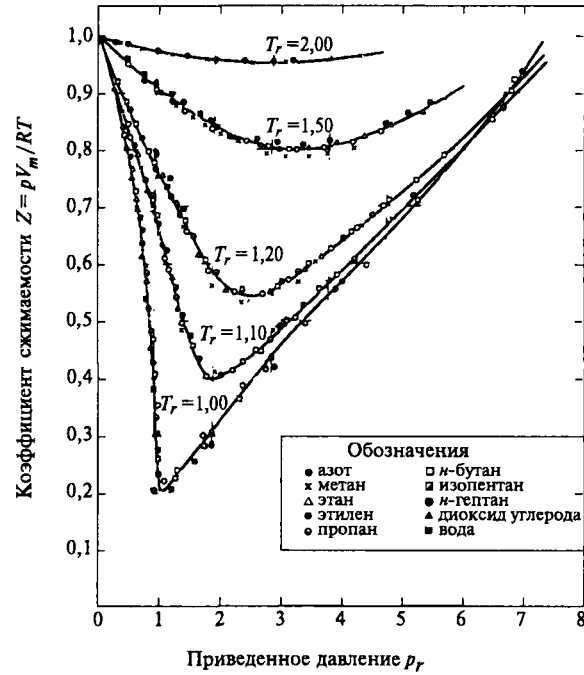


Рис. 1.6. Коэффициент сжимаемости Z как функция от приведенных переменных Ван дер Ваальса. (Публикуется с разрешения [Goug-Jen Su, Industrial and Engineering Chemistry, 38, 803 (1946)]. Copyright 1946, American Chemical Society.)

где $V_{m,c}$ — молярный критический объем. Критические параметры можно выразить через постоянные Ван дер Ваальса a и b (упр. 1.11):

$$\boxed{T_c = \frac{8a}{27Rb}} \quad \boxed{p_c = \frac{a}{27b^2}} \quad \boxed{V_{m,c} = 3b} \quad (1.4.4)$$

Значения постоянных a и b приведены в табл. 1.1.

Таким образом, для каждого газа существуют свои критические параметры V_c , p_c и T_c . Это позволяет ввести безразмерные **приведенные переменные состояния**:

$$T_r = T/T_c \quad V_{m,r} = V/V_{m,c} \quad p_r = p/p_c \quad (1.4.5)$$

Если уравнение Ван дер Ваальса записать в приведенном виде, то получится следующее универсальное уравнение, применимое для любых газов (упр. 1.13):

$$\boxed{p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}} \quad (1.4.6)$$

Уравнение (1.4.6) в большинстве случаев подтверждается экспериментально¹⁾. Это означает, что приведенные давления всех газов имеют одно и то же значение при заданных приведенном объеме и приведенной температуре. Этот факт получил название **закона соответственных состояний**.

Об отклонении от поведения идеального газа можно судить по коэффициенту сжимаемости $Z = (pV_m/RT)$. Для идеального газа $Z = 1$. На рис. 1.6 приведена зависимость Z от приведенного давления p_r для различных газов. Видно, что уравнение Ван дер Ваальса хорошо описывает экспериментальные данные.

В приложении 1.2 приведены образцы процедур из пакета программ Mathematica, позволяющие производить численные вычисления и алгебраические преобразования с использованием уравнения Ван дер Ваальса.

Приложение 1.1. Частные производные

ПРОИЗВОДНЫЕ ПО МНОГИМ ПЕРЕМЕННЫМ

Если какая-нибудь величина (например, энергия $U(T, V, N_k)$) является функцией многих переменных (например, T, V, N_k), то при вычислении *частной производной* по любой из переменных значения всех остальных переменных считают постоянными. Так, если $U(T, V, N) = \frac{5}{2}NRT - \frac{aN^2}{V}$, то частные производные имеют вид

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{5}{2}NR \quad (\text{A1.1.1})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,T} = \frac{5}{2}RT - a\frac{2N}{V} \quad (\text{A1.1.2})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,T} = a\frac{N^2}{V^2} \quad (\text{A1.1.3})$$

Нижние индексы указывают, какие переменные остаются постоянными при дифференцировании. Если ясно, какие переменные надлежит считать постоянными, то нижние индексы часто опускают. Изменение функции U , т. е. дифференциал dU , обусловленный изменениями переменных N, V и T , определяется соотношением

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,T} dN \quad (\text{A1.1.4})$$

¹⁾ Анализ уравнения состояния в приведенных координатах показал, что изотермы реальных газов, построенные с использованием приведенных параметров, совпадают только для некоторых классов однотипных веществ и заметно отличаются для веществ различных классов. Статистическая термодинамика показывает, что наличие индивидуальных постоянных в уравнении межмолекулярного взаимодействия всегда приводит к появлению индивидуальных постоянных и в уравнении состояния газов. Простейший потенциал межмолекулярного взаимодействия сферически симметричных молекул (потенциал Леннарда-Джонса) является четырехпараметрическим. Это означает, что в общем случае уравнение с тремя постоянными оказывается недостаточно точным для описания свойств реальных газов. — *Прим. ред.*

Для функций многих переменных существует вторая производная по любым двум переменным: $\partial^2 U / \partial T \partial V$, $\partial^2 U / \partial N \partial V$, $\partial^2 U / \partial T^2$ и т. д. Для смешанных производных, таких, как $\partial^2 U / \partial T \partial V$, т. е. производных по двум различным переменным, порядок дифференцирования несуществен, т. е.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \quad (\text{A1.1.5})$$

Это же остается в силе и для всех производных старшего порядка, например $\partial^3 U / \partial T^2 \partial V$, т. е. порядок дифференцирования здесь также несуществен.

ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Рассмотрим три переменные x , y , z , каждую из которых можно представить в виде функции двух других переменных $x = x(y, z)$, $y = y(z, x)$ и $z = z(x, y)$. (Примером таких переменных могут служить p , V и T в уравнении идеального газа $pV = NRT$.) Тогда справедливы следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (\text{A1.1.6})$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (\text{A1.1.7})$$

Рассмотрим какую-нибудь функцию от x и y , отличную от z : $f = f(x, y)$. Тогда

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (\text{A1.1.8})$$

Приложение 1.2. Процедуры из пакета программ Mathematica

Процедура А. Вычисление давления Ван дер Ваальса

```
(*Уравнение Ван дер Ваальса при N=1*)
(*Значения а и b для CO2*)
a=3.59; (*L^2.atm.mol^-2*)
b=0.0427; (*L.mol^-1*)
R=0.0821; (L.atm.K^-1.mol^-1*)
PVW[V_, T_] := (R*T/(V-b)) - (a/(V^2));
PID[V_, T_] := R*T/V;
PID[1.5, 300]
PVW[1.5, 300]
TC=(8/27)*(a/(R*b))
```

Вывод:

```
16.42
15.3056
303.424
```

Изотермы Ван дер Ваальса могут быть построены с помощью такой команды, как

`Plot[{PVW}[V,320],PVW[V,128],PVW[V,150]},{V,0.05,0.3]}`

Процедура В. Вычисление критических параметров для уравнения Ван дер Ваальса

`p[V_,T_]:= (R*T/(V-b))-(a/V^2);`

(*В критической точке первая и вторая производные от p по V равны нулю*)
 (*Первая производная *)

`D[p[V,T],V]`

$$\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(-b+V)^2}$$

(*Вторая производная*)

`D[p[V,T],V,V]`

$$\frac{-6a}{V^4} - \frac{2RT}{(-b+V)^3}$$

(*Решить относительно T и V , когда первая и вторая производные равны нулю*)

Решение. `{{(-6*a)/V^4+(2*R*T)/(-b+V)^3==0, (2*a)/V^3-(R*T)/(-b+V)^2==0},{T,V]}`

$$\left\{ \left\{ T - > \frac{8a}{27bR}, V - > 3b \right\} \right\}$$

(*Теперь полученные значения можно подставить в уравнение для p и найти p_c *)

`T=(8*a)/(27*b*R);V=3*b;p[V,T]`

$$\frac{a}{27b^2}$$

(*Все критические параметры $p_c=a/(27*b^2)$; $T_c=(8*a)/(27*b*R)$; $V_c=3*b$ *)

Процедура С. Закон соответственных состояний

`p[V_,T_]:= (R*T/(V-b))-(a/V^2);`

`T=Tr*(8*a)/(27*b*R);V=Vr*3*b;pс=a/(27*b^2);`

(*В этих переменных приведенное давление можно представить в виде $p_r = p/p_c$. Теперь эту величину можно вычислить*)

`p[V,T]/pс`

$$\frac{27b^2 \left(\frac{-a}{9b^2V^2r^2} + \frac{8aTr}{27b(-b+3bVr)} \right)}{a}$$

(*Эта формула для p_r громоздка. Упростим ее*)

Simplify[(27*b^2*(-a/(9*b^2+Vr^2)+(8*a*Tr)/(27*b*(-b+3*b*Vr)))/a]

$$\frac{-3}{Vr^2} + \frac{8Tr}{-1 + 3Vr}$$

(*Итак, мы вывели следующее соотношение для приведенных переменных, которые и есть закон соответственных состояний!*)

$$pr = (8*Tr)/(3*Vr-1) - 3/Vr^2$$

Литература

1. *Prigogine I., Stengers I.* Order Out of Chaos. — N.Y.: Bantam, 1984. (Русский перевод: *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса. — М.: Прогресс, 1986.)
2. *Mach E.* Principles of the Theory of Heat. — Boston: D. Reidel, 1986. (Немецкий оригинал опубликован в 1896 г.)
3. *Conant J. B.* (ed.) Harvard Case Histories in Experimental Science. Vol. 1. — Cambridge, MA: Harvard University Press, 1957.
4. *Mason S. F.* A History of the Sciences. — N.Y.: Collier Books, 1962.
5. *Segrè E.* From Falling Bodies to Radio Waves. — N.Y.: W. H. Freeman, 1984.
6. *Planck M.* Treatise on Thermodynamics, 3d ed. — N.Y.: Dover, 1945. (Русский перевод: *Планк М.* Лекции по термодинамике Макса Планка. — СПб., 1900.)

Источники данных

- [A] NBS Table of chemical and thermodynamic properties. J. Phys. Chem. Reference Data, **11**, suppl. 2, (1982).
- [B] *Kaye G. W. C., Laby T. H.* (eds.) Tables of Physical and Chemical Constants. — London: Longman, 1986.
- [C] *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. — London: Longman, 1967. (Русский перевод: *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966.)
- [D] *Emsley J.* The Elements. — Oxford: Oxford University Press, 1989. (Русский перевод: *Эмсли Дж.* Элементы. — М.: Мир, 1993.)
- [E] *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond. — Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1960. (Русский перевод: *Паулинг Л.* Природа химической связи. — М.-Л.: Госхимиздат, 1947.)
- [F] *Lide D. R.* (ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed. — Ann Arbor, MI: CRC Press, 1994.

Примеры

Пример 1.1. Атмосфера состоит из 78,08% (об.) N₂ и 20,95% (об.) O₂. Вычислите парциальные давления азота и кислорода.

Решение. Что означает концентрация, выраженная в объемных процентах? Если газы, из которых состоит атмосферный воздух, разделить при давлении 1 атм, то объем, занимаемый каждым газом, составил бы указанную долю от общего объема в процентах. Например, N₂ из 1,000 л сухого воздуха при давлении 1 атм займет объем 0,781 л. Из уравнения состояния идеального газа следует, что при фиксированных давлении и температуре число молей

составляет: $N = V(p/RT)$, т. е. число молей пропорционально объему. Следовательно, размерность % (об.) — то же самое, что % (мол.), т. е. 1,000 моль воздуха содержит 0,781 моля N_2 . По закону Дальтона (1.3.5), парциальное давление пропорционально числу молей; парциальное давление N_2 составляет 0,781 атм, O_2 0,219 атм.

Пример 1.2. Используя приближение идеального газа, оцените изменение полной внутренней энергии 1,00 л N_2 при $p = 2,00$ атм и $T = 298,15$ К при повышении температуры газа на 10,0 К. Какая энергия требуется для того, чтобы нагреть 1,00 моль N_2 с 0,0 до 298 К?

Решение. Энергия идеального газа зависит только от числа молей и температуры. Для двухатомного газа молярная энергия (на 1 моль) равна $\left(\frac{5}{2}\right)RT + U_0$. Следовательно, для N молей N_2 изменение энергии U при изменении температуры от T_1 до T_2 составит

$$\Delta U = N(5/2)R(T_2 - T_1)$$

В рассматриваемом случае

$$N = pV/RT = \frac{2,00 \text{ атм} \cdot 1,00 \text{ л}}{0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}(298,15)} = 8,17 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

Следовательно,

$$\Delta U = (8,17 \cdot 10^{-2} \text{ моль}) \frac{5}{2} (8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})(10,0 \text{ К}) = 17,0 \text{ Дж}$$

(Обратите внимание на то, что при этих вычислениях мы использовали газовую постоянную R , имеющую различную размерность.)

Энергия, необходимая для того, чтобы нагреть 1,00 моль N_2 от 0 до 298 К, равна

$$\left(\frac{5}{2}\right)RT = \left(\frac{5}{2}\right)(8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot 298 \text{ К} = 6,10 \text{ кДж}$$

Пример 1.3. При $T = 300$ К 1,00 моль CO_2 занимает объем 1,50 л. Рассчитайте давление, используя уравнение состояния идеального газа и уравнение Ван дер Ваальса. (Значения постоянных Ван дер Ваальса a и b можно взять из табл. 1.1.)

Решение. Давление идеального газа равно

$$p = \frac{1,00 \text{ моль} \cdot 0,0821 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 300 \text{ К}}{1,50 \text{ л}} = 16,4 \text{ атм}$$

По уравнению Ван дер Ваальса

$$p = \frac{NRT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}$$

Постоянные Ван дер Ваальса a и b в табл. 1.1 имеют размерности $\text{л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ и $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$, т. е. следует использовать $R = 0,0821 (\text{атм} \cdot \text{л}) / (\text{моль} \cdot \text{К})$. Тогда получаем искомое давление в атмосферах:

$$p = \frac{1,00(0,0821) \cdot 300}{1,50 - 1,00 \cdot (0,0421)} - 3,59 \frac{1,00}{1,50^2} = 15,3 \text{ атм}$$

Упражнения

1.1. Пусть даны два одинаковых сосуда: один заполнен CO_2 (г.), другой — He (г.). Предположим, что в обоих сосудах содержится одинаковое число молекул и газы находятся при одной и той же температуре. Давление, создаваемое газом, есть результат столкновения его молекул со стенками сосуда. Интуитивно можно было бы ожидать, что давление, создаваемое более тяжелыми молекулами CO_2 (г.), больше, чем давление, создаваемое He (г.). Вычислите давление в этих сосудах в предположении, что оба газа идеальные, т. е. их поведение описывается уравнением состояния идеального газа (или гипотезой Авогадро). Соответствуют ли полученные результаты тому, что мы ожидали? Какое объяснение можно дать тому факту, что расчеты, произведенные по уравнению состояния идеального газа, подкрепляются экспериментом?

1.2. Опишите экспериментальный метод определения молекулярной массы газа, основанный на уравнении идеального газа.

1.3. а) Используя уравнение состояния идеального газа, вычислите число молей газа в 1 м^3 атмосферного воздуха при $p = 1 \text{ атм}$ и $T = 298 \text{ К}$.

б) Содержание CO_2 в воздухе составляет около 360 частей на млн (об.). Предполагая, что атмосферное давление равно 1,00 атм, оцените количество CO_2 в приповерхностном слое атмосферы толщиной 10,0 км. Радиус Земли равен 6370 км. (Суммарное содержание CO_2 в атмосфере оценивается в $6,0 \cdot 10^{16}$ молей.)

в) Содержание O_2 в атмосферном воздухе составляет 20,946% (об.). Используя результаты, полученные в п. б), оцените суммарное содержание O_2 в атмосфере.

г) Живая природа Земли потребляет около $0,47 \cdot 10^{16}$ молей O_2 в год. На сколько хватит кислорода в атмосфере при существующем темпе его потребления, если бы производство кислорода в результате фотосинтеза внезапно прекратилось?

1.4. Производство минеральных удобрений берет свое начало с процесса Габера, в основе которого лежит реакция $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$, которая проводится при температуре около 500 К и давлении около 300 атм. Предположим, что эта реакция протекает при постоянной температуре в некоем сосуде постоянного объема. Рассчитайте конечное давление в системе, если начальное давление составляло 300 атм и в реакцию вступают 240,0 молей H_2 и 160,0 молей N_2 .

1.5. Для N_2 постоянные Ван дер Ваальса равны $a = 1,390 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ и $b = 0,0391 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Пусть 0,50 моля N_2 (г.) находятся в сосуде объемом 10,0 л. Сравните значения давлений, рассчитанных по уравнению состояния идеального газа и уравнению Ван дер Ваальса, при условии, что температура системы 300 К.

а) Различие в полученных результатах выразите в процентах.

б) Приняв $V = 10,0$ л, с помощью пакетов программ Maple или Mathematica постройте график зависимости p от N для N от 1 до 100, используя уравнение состояния идеального газа и уравнение Ван дер Ваальса. Какой вывод можно сделать, сравнивая эти зависимости?

1.6. 1,00 моль Cl_2 занимает объем 2,5 л. Вычислите разность между $U_{ид}$ и $U_{ВдВ}$. Сравните полученные результаты с $U_{ид} = \frac{5}{2}NRT$ и выразите это в процентах (воспользуйтесь табл. 1.1.).

1.7. а) С помощью уравнения состояния идеального газа рассчитайте объем 1 моля газа при температуре 25°C и давлении 1 атм. Этот объем называется *объемом Авогадро*.

б) Атмосфера Венеры на 98% состоит из CO_2 (г.). Температура поверхности Венеры около 750 К, давление около 90 атм. Используя уравнение состояния идеального газа, рассчитайте объем 1 моля CO_2 (г.) при этих условиях (т. е. объем Авогадро на Венере).

в) С помощью пакетов программ Maple или Mathematica и уравнения Ван дер Ваальса вычислите объем Авогадро на Венере, полученный результат сравните (в процентах) с результатом, полученным с помощью уравнения состояния идеального газа.

1.8. Константа Ван дер Ваальса b учитывает объем, исключенный из-за конечных размеров молекул. Оцените размер одной молекулы газа, используя данные табл. 1.1.

1.9. С появлением уравнения Ван дер Ваальса появилась возможность описывать поведение газов с гораздо лучшим приближением по сравнению с тем, что давало уравнение состояния идеального газа, однако применимость уравнения Ван дер Ваальса также ограничена. Сравните следующие экспериментальные данные со значениями, предсказываемыми на основе уравнения Ван дер Ваальса для 1 моля CO_2 при $T = 40^\circ\text{C}$:

p , атм	V_m , л/моль	p , атм	V_m , л/моль
1	25,574	100	0,0693
10	2,4490	200	0,0525
25	0,9000	500	0,0440
50	0,3800	1000	0,0400
80	0,1187		

Цитировано по: *Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. — London: Longman, 1967. (Русский перевод: Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966.)*

1.10. С помощью пакетов программ Mathematica или Maple постройте кривые Ван дер Ваальса p - V для некоторых газов, вошедших в табл. 1.1. (Некоторые программы приведены в приложении 1.2.) В частности, сравните кривые Ван дер Ваальса для CO_2 и He с уравнением состояния идеального газа.

1.11. Используя приведенные параметры (1.4.2), выведите из уравнения Ван дер Ваальса формулы (1.4.3) и (1.4.4). (Эти преобразования можно выполнить с помощью пакетов программ Mathematica или Maple.)

1.12. Используя данные табл. 1.1 и соотношения (1.4.4), вычислите критические параметры: температуру T_c , давление p_c и молярный объем $V_{m,c}$ для CO_2 , H_2 и CH_4 . Пользуясь пакетами Mathematica или Maple, составьте программу для вычисления постоянных Ван дер Ваальса a и b для любого газа при заданных T_c , p_c и $V_{m,c}$.

1.13. Пользуясь пакетами Mathematica или Maple, выведите соотношение (1.4.6) из соотношений (1.4.5).

2 ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Идея сохранения энергии в потоке новых открытий

Понятия кинетической энергии, ассоциируемой с движением, и потенциальной энергий, ассоциируемой с консервативными силами, например гравитацией, были хорошо известны в начале XIX в. Для тела, находящегося в движении, сохранение суммы кинетической и потенциальной энергий непосредственно следует из законов Ньютона (упр. 2.1). Но эта закономерность не распространялась на множество интенсивно изучаемых в те годы тепловых, химических и электрических явлений. И вот в последние десятилетия XVIII в. и первые десятилетия XIX в. хлынул поток важных открытий.

Итальянский врач Луиджи Гальвани (1737–1798) обнаружил, что кусок «заряженного» электричеством металла может заставить сократиться лапку мертвой лягушки! Восхищенную публику захватила мысль о том, что электричество может порождать проявление жизни, а английская писательница Мэри Шелли (1797–1851) использовала эту идею в своем «Франкенштейне». Подводя итоги своим исследованиям в статье, опубликованной в 1791 г., Гальвани приписал источник электричества животной ткани. Но физик Алессандро Вольта (1745–1827) стал первым, кто понял, что «гальванический эффект» обусловлен прохождением электрического тока. В 1799 г. Вольта построил так называемый вольтов столб — первый химический источник тока: он выяснил, что электричество могло «порождать» химические реакции. Обратный эффект (химические реакции, «порождаемые» электричеством) продемонстрировал в 1830-х годах Майкл Фарадей (1791–1867). Электрический ток — это революционное открытие XIX в. — мог производить тепло и свет. К этому постоянно расширяющемуся перечню взаимосвязанных открытий можно добавить открытие датского физика Ханса Кристиана Эрстеда (1777–1851), когда он в 1820 г. обнаружил, что электрический ток возбуждает возникновение магнитного поля. В Германии Томас Зеебек (1770–1831), помогавший Гете в его естественно-научных исследованиях, продемонстрировал в 1822 г. термоэлектрический эффект (эффект Зеебека) — способность тепловой энергии переходить в электрическую (термоэлектричество). Известное явление электромагнитной индукции было открыто Фарадеем в 1831 г. Для ученых XIX в. все эти открытия сплелись в гигантскую сеть взаимосвязанных тепловых, электрических, магнитных и химических явлений.

Вскоре в научном сообществе, работающем в этих новых областях, начала вырисовываться идея о том, что все перечисленные выше открытия в действительности отражают трансформацию (переходы) одной неразрушимой «суб-

станции» — энергии (см. статью «Сохранение энергии как пример одновременного открытия» [1]). Закон сохранения энергии как раз и есть формулировка первого начала термодинамики, детально рассмотрению которого посвящены следующие разделы.

Сторонники механистического взгляда на Природу сводят любую энергию к кинетической и потенциальной энергии взаимодействующих частиц. Таким образом, закон сохранения энергии в этом случае формулируется как закон сохранения суммы кинетической и потенциальной энергий всех частиц, из которых состоит вещество. Очень важное значение для формулировки первого начала термодинамики имели эксперименты Джеймса Прескотта Джоуля (1818–1889) из Манчестера (родился в Солфорде), пивовара и естествоиспытателя-любителя. Вот как Джоуль выразил свое понимание закона сохранения энергии [2, 3]:

Явления природы, механические, химические или в живом организме, состоят почти исключительно в непрерывном превращении притяжения в пространстве (потенциальной энергии — *пер.*), живой силы (кинетической энергии — *пер.*) и тепла друг в друга. Так поддерживается порядок во Вселенной: ничто не уничтожается, ничто не утрачивается, а весь этот сложный механизм работает бесперебойно и гармонично. И хотя, как в ужасном видении Иезекииля, «казалось, будто колесо находилось в колесе», а все чрезвычайно сложно, запутано и вовлечено в тонкости почти бесконечного разнообразия причин, следствий, превращений и устройств, все же совершеннейший порядок сохранился — все подчинилось непререкаемой воле Божьей.

Но на практике мы выражаем энергию через теплоту и изменения макроскопических переменных. Энергия может принимать многие формы: механической работы, теплоты, химической энергии и энергии электрического и магнитного полей. Для каждой из этих форм можно задавать энергию соответствующими макроскопическими переменными.

2.1. Природа теплоты

В результате работ Джозефа Блэка и других естествоиспытателей различие между количеством теплоты и температурой было осознано в XVIII в., однако природа теплоты не была ясно понята вплоть до середины XIX в. Роберт Бойль, Исаак Ньютон и другие считали, что теплота (тепло) представляет собой микроскопическое беспорядочное движение частиц (молекулярно-кинетическая теория теплоты — *пер.*). Сторонники противоположной точки зрения, господствовавшей во Франции, полагали, что теплота — это некоторая неразрушимая текучая субстанция, которой обмениваются материальные тела. Эта неразрушимая субстанция называлась калорической жидкостью и ее количество измерялось в «калориях» (см. разд. Д.2.1). Калорическую теорию теплоты поддерживали такие выдающиеся ученые, как Антуан Лоран Лавуазье (1743–1794), Жан Батист Жозеф Фурье (1768–1830), Пьер Симон де Лаплас (1749–1827), Симеон Дени Пуассон (1781–1840). Даже Сади Карно (1796–1832), гению которого мы обязаны открытием второго начала термодинамики, первоначально использовал понятие калорической жидкости, хотя в дальнейшем отказался от этой концепции.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.2.1. Основные определения

Количество теплоты можно измерить по повышению температуры тела. В нашей книге используется в основном система интернациональная (СИ), в которой количество теплоты измеряется в джоулях, но мы довольно широко применяем и другую единицу — калорию.

Калория. Первоначально калория определялась как количество теплоты, которое требуется для того, чтобы нагреть 1 г воды на 1°С. Когда было установлено, что количество теплоты зависит от начальной температуры воды, было принято другое определение. *Калория (1 кал) — это количество теплоты, которое требуется для нагревания 1 г воды с 14,5 до 15,5°С.*

Работа и теплота. В классической механике сила \mathbf{F} , перемещающая тело на расстояние ds , совершает работу $dW = \mathbf{F} \cdot ds$. Единица работы в СИ — джоуль. Диссипативные силы, такие, как трение между соприкасающимися твердыми телами или вязкость в жидкостях, могут производить теплоту из работы. Эксперименты Джоуля показали, что определенная работа, независимо от того, каким способом она совершается, всегда порождает одно и то же количество теплоты, т. е. между работой (в джоулях) и количеством теплоты (в калориях) существует следующее соотношение эквивалентности:

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

Теплоемкость. Теплоемкостью C тела называется отношение поглощенного количества теплоты dQ к вызванному этим повышению температуры dT ¹⁾:

$$\frac{dQ}{dT} = C$$

Изменение температуры зависит от того, поддерживается ли вещество при постоянном объеме или при постоянном давлении. Соответствующие теплоемкости принято обозначать C_V и C_p .

Молярная теплоемкость. Молярной теплоемкостью называется теплоемкость одного моля вещества.

¹⁾ dQ/dT не является производной, потому что dQ — изменение, а малое количество. Для того чтобы подчеркнуть это, обычно пишут $\delta Q/dT$. Теплоемкость в таком определении не является функцией состояния, так как теплота характеризует не состояние, а процесс передачи энергии. Свойствами функций состояния обладают C_p и C_V . — Прим. ред.

Истинная природа теплоты как формы энергии, способной превращаться в другие формы энергии, была установлена в результате горячих научных споров. Одно из самых убедительных доказательств превращения механической энергии в теплоту принадлежит Бенджамину Томпсону, американцу родом из Уоберна (шт. Массачусетс), чьи авантюрные приключения привели его в Баварию, где он стал графом фон Румфордом (1753–1814) [4]. Румфорд погрузил

металлические болванки артиллерийских стволов в воду и стал высверливать в них отверстия. Тепло, выделяемое при механическом трении, довело воду до кипения! Румфорд даже прикинул, что на производство 1 калории теплоты требуется около 5,5 джоулей [5].

Результаты тщательно проведенных экспериментов Джеймса Прескотта Джоуля, опубликованные в 1847 г., не оставили ни малейших сомнений в том, что теплота не какая-то неразрушимая субстанция, она может преобразовываться в механическую энергию, и наоборот [5, 6]. Кроме того, Джоуль показал, что между количеством теплоты и механической энергией (работой) существует эквивалентность в следующем смысле: некоторое количество механической энергии, независимо от конкретных способов превращения, всегда производит одно и то же количество теплоты (4,184 Дж работы (энергии) производят 1 кал теплоты). Это означало, что теплоту и механическую энергию можно было считать различными проявлениями одной и той же физической величины — «энергии».

Но что же такое теплота? В классической картине движения частиц теплота — это неупорядоченная форма кинетической энергии. При нагревании или охлаждении тела средняя кинетическая энергия его молекул изменяется. Действительно, средняя кинетическая энергия равна $mv_{\text{ср}}^2/2 = 3kT/2$, где $v_{\text{ср}}$ — средняя скорость молекулы, $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, T — температура в кельвинах. В особых случаях, когда вещество претерпевает фазовые превращения, теплота не изменяет температуру тела, а приводит к изменению состояния (фазового состава).

Но это еще не все из того, что мы можем сказать о теплоте. Кроме материи (вещества), существуют поля. Классическая физика установила, что электромагнитное излучение — физический процесс, при котором происходит перенос энергии и импульса. Когда частица приобретает или теряет энергию, частично она превращается в энергию поля. Примером может служить энергия электромагнитного излучения. Взаимодействие между веществом и излучением приводит к состоянию теплового равновесия, в котором температура тела связана с излучением. Излучение в тепловом равновесии с веществом называется «тепловым излучением». Термодинамика теплового излучения подробно обсуждается в гл. 11.

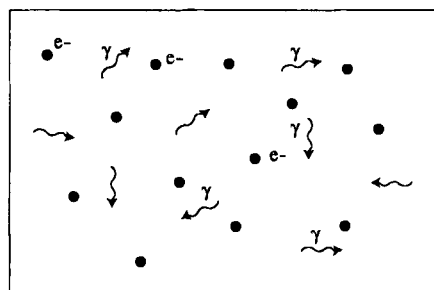


Рис. 2.1. Классическое представление электронного газа в равновесии с излучением при низких температурах.

В XX в. наши представления о частицах и полях были объединены современной квантовой теорией поля. Согласно квантовой теории поля, все частицы представляют собой возбуждения квантовых полей. Мы знаем теперь, что электромагнитные поля связаны с частицами, которые называются фотонами, хотя они и обладают волновой природой. Другие поля, например поля, связанные с ядерными силами, также имеют соответствующие частицы. Подобно тому, как фотоны испускаются или поглощаются молекулами, совершающими переход из одного состояния в другое (рис. 2.1) (согласно классическим представлениям такие процессы соответствуют испусканию или поглощению энергии), при взаимодействии частиц высокой энергии происходит спонтанное испускание или поглощение таких частиц, как электроны, мезоны и протоны. Одно из наиболее замечательных открытий современной физики заключается в том, что для каждой частицы есть античастица. При столкновении частицы со своей античастицей обе частицы аннигилируют, и их энергия превращается в другие формы, например в фотоны. Все это расширило наше знание о возможных состояниях вещества. При тех температурах, которым соответствует наш повседневный опыт, столкновения молекул сопровождаются испусканием фотонов, но не других частиц. При достаточно высоких температурах (больше 10^{10} К) в результате столкновений могут появиться не только фотоны, но и другие частицы. Рождение частиц часто происходит парами частица — античастица (рис. 2.2). Таким образом, существуют состояния вещества, в которых происходит непрерывное рождение пар частица — античастица. В этом состоянии материя (вещество) есть не что иное, как сильно возбужденное состояние поля. Понятия термодинамического равновесия и термодинамической температуры применимы и к такому состоянию.

Поля в состоянии теплового равновесия принято называть **тепловым излучением**. Одно из характерных свойств теплового излучения состоит в том, что плотность энергии является функцией только температуры; в отличие от идеального газа число частиц каждого сорта зависит от температуры. излу-

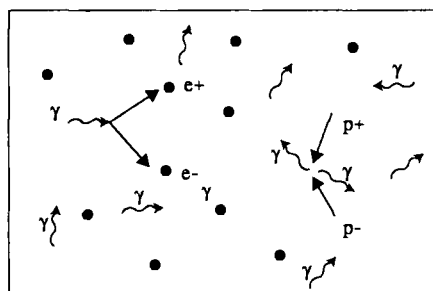


Рис. 2.2. Газ из электронов и позитронов в равновесии с излучением при очень высоких температурах. При температурах выше 10^{10} К начинают рождаться и уничтожаться пары частица — античастица, и общее число частиц перестает быть постоянным. При этих температурах электроны, позитроны и фотоны находятся в состоянии, которое называется тепловым излучением. Плотность энергии теплового излучения зависит только от температуры.

чение абсолютно черного тела, анализ которого привел Макса Планка (1858–1947) к гипотезе квантов, представляет собой тепловое излучение, связанное с электромагнитным полем. При достаточно высоких температурах все частицы — электроны и позитроны, протоны и антипротоны — могут существовать в форме теплового излучения, как и электромагнитное излучение при обычных для нас температурах. Непосредственно после Большого Взрыва, когда температура Вселенной была чрезвычайно высокой, материя Вселенной существовала в форме теплового излучения. Когда Вселенная расширилась и остыла, фотоны остались в состоянии теплового излучения, которое может быть связано с определенной температурой, но протоны, электроны и нейтроны в таком состоянии уже не находятся. В своем современном состоянии излучение, которое заполняет Вселенную, находится в равновесном состоянии при температуре около 3 К, но наблюдаемое изобилие химических элементов отличается от того, которое следует ожидать в состоянии термодинамического равновесия. (В общедоступной форме тепловое излучение на ранних этапах эволюции Вселенной описано в книге Стивена Вейнберга «Первые три минуты» [7].)

2.2. Первое начало термодинамики: сохранение энергии

Еще со времен Ньютона и Лейбница было известно, что есть механическая (кинетическая + потенциальная) энергия, которая подчиняется закону сохранения. Однако вплоть до XIX в. энергию не считали общей и универсальной физической величиной [5, 8].

После того как Джоуль установил механический эквивалент теплоты, ее стали считать формой энергии, которая могла превращаться в работу, и наоборот. Четкая формулировка закона *сохранения энергии* была дана во второй половине XIX в. Вклад в развитие этой идеи, которая в то время прямо-таки «висела в воздухе», внесли многие. Например, закон «постоянства суммы теплот реакций», сформулированный русским химиком Германом Ивановичем Гессом (1802–1850), был по сути законом сохранения энергии в химических реакциях. Можно с полным основанием утверждать, что наиболее весомые вклады в идею сохранения энергии как универсального закона Природы были внесены Юлиусом Робертом фон Майером (1814–1878), Джеймсом Прескоттом Джоулем (1818–1889) и Германом фон Гельмгольцем (1821–1894). Двумя значительными вехами на пути к формулировке закона сохранения энергии стали статьи Роберта Майера «Замечания относительно сил неживой природы» (Bemerkungen über die Kräfte der ungeliebten Natur, 1842) и Гельмгольца «О сохранении силы» (Über die Erhaltung der Kraft, 1847) [5, 6].

Следует заметить, что Гесс открыл (1840) «закон постоянства сумм теплот реакций», т. е. закон сохранения энергии в применении к химическим реакциям, за семь лет до выхода в свет статьи Гельмгольца. Закон Гесса — основной закон термохимии — в современной науке широко используется при вычислении теплот химических реакций.

Сохранение энергии можно формулировать и использовать только на языке макроскопических переменных. Изменение состояния может происходить



Джеймс Прескотт Джоуль (1818–1889). (Публикуется с разрешения Emilio Segré Visual Archives, American Institute of Physics.)

вследствие изменения химического состава. Каждое из таких изменений состояния связано с изменением энергии. Первое начало термодинамики гласит:

Когда система претерпевает превращение, алгебраическая сумма различных изменений энергии — теплоты, совершаемой работы и т. д. — не зависит от способа превращения. Она зависит только от начального и конечного состояний.

На рис. 2.3 показано, что изменение объема и температуры газа из состояния O в состояние X может происходить двумя путями, каждому из которых

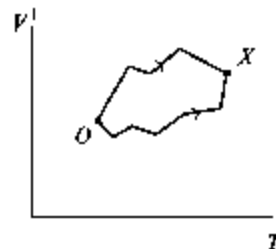


Рис. 2.3. Изменение энергии U при преобразовании от начального состояния O (состояния равновесия) до состояния X не зависит от способа преобразования. (Состояние системы определяется объемом V и температурой T .)



Герман фон Гельмгольц (1821–1894). (Предоставлено E. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

соответствуют своим последовательности промежуточных значений объемов и температур. Полное количество теплоты, полученное и отданное, и совершенная работа вдоль любого из путей не совпадают с тем, что происходит по другому пути. Но согласно первому началу термодинамики, сумма полного количества теплоты и совершенной работы остается одной и той же независимо от пути. Так как полное изменение энергии не зависит от пути, бесконечно малое изменение энергии dU , связанное с бесконечно малым преобразованием, является функцией только начального и конечного состояний. Утверждение о том, что изменение энергии U зависит только от начального и конечного состояний, допускает альтернативную формулировку: для циклического процесса, т. е. для процесса, в котором система возвращается в начальное состояние, интеграл от изменения энергии равен нулю:

$$\oint dU = 0 \quad (2.2.1)$$

Соотношение (2.2.1) можно также рассматривать как формулировку первого начала термодинамики. Так как изменение энергии U не зависит от пути, изменение из любого заданного начального состояния O в любое конечное состояние X (рис. 2.3) полностью определяется конечным состоянием X . Пусть

состояние O имеет энергию U_0 , тогда U как функция состояния определяется состоянием X :

$$U = U(T, V, N_k) + U_0 \quad (2.2.2)$$

Энергия U может быть определена с точностью до произвольно выбранного слагаемого U_0 .

Известна еще одна формулировка первого начала термодинамики — как «невозможность», или ограничение, налагаемое Природой на физические процессы. Например, Макс Планк в своих «Лекциях по термодинамике» сформулировал первое начало следующим образом:

Никаким способом с помощью механических, тепловых, химических или любых других устройств невозможно осуществить вечное движение, т. е. построить устройство, которое работало бы циклически и непрерывно производило работу или кинетическую энергию из ничего.

Нетрудно видеть, что предложенная Планком формулировка эквивалентна формулировке, суть которой выражена соотношением (2.2.1). Обратите внимание, что формулировка выдержана в чисто макроскопических терминах; в ней нет ни малейшего упоминания о микроскопической структуре вещества. Описанный выше процесс известен как *вечное движение первого рода*.

Для закрытой системы энергию, которой система обменивается с окружающей средой, можно разделить на две части: на количество теплоты dQ и количество механической энергии dW . Эти составляющие dQ и dW в отличие от полной внутренней энергии dU *не являются независимыми от способа преобразования*: нельзя однозначно задать dQ или dW , просто указав начальное и конечное состояния. Следовательно, невозможно определить функцию Q , которая зависит только от начального и конечного состояний, т. е. тепловая энергия (теплосодержание) не функция состояния. Поэтому справедливо, что каждая система обладает некоторым количеством энергии U , но совершенно невозможно утверждать, что каждая система обладает некоторым количеством теплоты Q или работы W . Однако количество теплоты, которым система обменялась с окружающей средой в том или ином превращении, можно определить без труда. Если скорость процесса, возникающего в результате обмена теплом, известна, то dQ — количество теплоты, которым система обменялась с окружающей средой за интервал времени dt .

Большинство вводных курсов термодинамики не включают рассмотрение необратимых процессов, а все преобразования материи подаются там как идеализированные бесконечно медленные обратимые процессы. В этом случае dQ невозможно определить, указав интервал времени dt , так как преобразование происходит не за конечное время; по определению, dQ — это разность теплот начального и конечного состояний. В этой связи возникает проблема: поскольку теплота Q не является функцией состояния, и dQ не может определяться однозначно начальным и конечным состояниями. Чтобы преодолеть эту трудность, вводят «неполный дифференциал» δQ , выражающий количество теплоты, которым система обменялась с окружающей средой в ходе преобразования (превращения), — величину, зависящую от начального и конечного состояний и от *способа преобразования*. Наш подход позволяет избежать использования

неполных дифференциалов¹⁾. Тепловой поток обусловлен процессами, происходящими за конечное время, и в предположении, что величина теплового потока известна, количество теплоты dQ , которым система обменялась с окружающей средой за время dt , вполне определено. То же можно сказать и относительно dW . Идеализированные бесконечно медленные обратимые процессы все же остаются полезными по некоторым принципиальным причинам, и мы время от времени будем пользоваться ими, вместе с тем ни в коем случае не ограничивая изложение обратимыми процессами, как это делается в большинстве учебников термодинамики.

Полное изменение энергии dU закрытой системы за время dt можно представить в виде

$$\boxed{dU = dQ + dW} \quad (2.2.3)$$

dQ и dW можно выразить через кинетику теплопередачи и через силы, совершающие работу. Например, теплота, выделяющаяся за время dt при нагревании катушки с сопротивлением R , по которой идет ток I , определяется по формуле $dQ = (IR^2)dt = VI dt$, где V — падение напряжения на катушке.

Для открытых систем существует дополнительный вклад из-за потока вещества $dU_{\text{вещ}}$ (рис. 2.4):

$$dU = dQ + dW + dU_{\text{вещ}} \quad (2.2.4)$$

Кроме того, для открытых систем мы определяем объем как пространство, заданное не количеством молей, а границей системы, которая может быть мембраной. Поток вещества, входящий в систему и выходящий из нее, может быть связан с механической работой (например, поток молекул, поступающих в систему через полупроницаемую мембрану из-за избыточного внешнего давления), поэтому dW не обязательно связано с изменениями объема системы.

¹⁾ Различия бесконечно малых величин dU , dQ и dW (формула 2.2.3) состоят в том, что dU — бесконечно малая разность, а dQ и dW — бесконечно малые количества. Иными словами, U — функция состояния, а Q и W — функционалы, численное значение которых различно для различных способов проведения процесса при одинаковом исходном и конечном состояниях системы. На это обстоятельство особое внимание обращал Планк [Планк М. Термодинамика. — М.-Л.: Госиздат, 1925].

Математическая сторона вопроса следует из теории функций многих переменных. Для $U(x_1, x_2, \dots, x_n)$ полный дифференциал, выраженный через частные производные, имеет вид

$$dU = \sum \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{j \neq i} dx_i$$

Однако отдельные слагаемые в правой части уравнения

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} = M_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i$$

являются не дифференциалами, а функционалами, так как интеграл

$$\int_1^2 M_i(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_i$$

может принимать любые значения за счет изменения «незакрепленных» переменных. Чтобы отличать математические свойства функционалов от свойств функций состояния, практически во всех учебниках вместо dQ пишут δQ или d^*Q , а при интегрировании получают Q , а не ΔQ (см. также [Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. — М.: Высшая школа, 1991]). — Прим. ред.

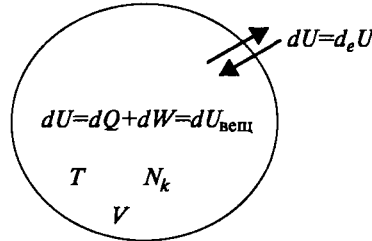


Рис. 2.4. Сохранение энергии означает, что полная энергия U изолированной системы остается постоянной. Изменение энергии dU системы за время dt может быть обусловлено только обменом энергией $d_e U$ с окружающей средой путем теплообмена, механических процессов, связанных с совершением работы dW , и обмена веществом $dU_{\text{вещц}}$. Изменение энергии системы равно по величине и противоположно по знаку изменению энергии внешней среды.

Вычисление изменений энергии dU открытой системы не вызывает принципиальных затруднений. Для любого процесса можно рассчитать изменение энергии, если могут быть вычислены изменения величин T , V и N_k . Полное изменение энергии может быть получено затем интегрированием $dU(T, V, N_k)$ от начального состояния А до конечного состояния В:

$$\int_A^B dU = U_B - U_A \quad (2.2.5)$$

Так как U — функция состояния, этот интеграл не зависит от пути процесса.

Рассмотрим теперь несколько конкретных примеров обмена энергией в формах, отличных от теплоты.

- Для закрытой системы, если dW — механическая работа, связанная с изменением объема, то¹⁾

$$dW_{\text{мех}} = -pdV \quad (2.2.6)$$

где p — давление на движущейся поверхности, а dV — изменение объема (см. разд. Д.2.2).

- Для переноса заряда dq через разность потенциалов ϕ

$$dU_q = \phi dq \quad (2.2.7)$$

- Для диэлектрических систем изменение электрического дипольного момента dP в электрическом поле E связано со следующим изменением энергии

$$dU_{\text{электр}} = -EdP \quad (2.2.8)$$

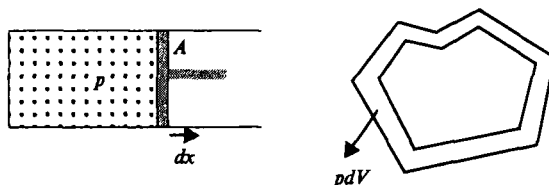
¹⁾ На начальных этапах развития термодинамики выбор знака работы был связан с анализом циклического процесса, для которого переданная системе теплота полностью израсходована на совершение работы. Тогда работа положительна, если переданную системе теплоту считать положительной. В большинстве учебников использовалась именно такая система знаков, поэтому в уравнении типа (2.2.6) перед работой стоит знак плюс. В данной книге использована система знаков, рекомендованная ИЮПАК, т. е. работа, совершаемая системой, считается отрицательной. — *Прим. ред.*

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.2.2. Механическая работа при изменении объема

Механическая работа

$$dW = F \cdot dx$$



Сила, действующая на поршень площадью A при давлении p , равна pA . Работа, совершаемая расширяющимся газом (и приводящая к уменьшению энергии газа), при перемещении поршня на расстояние dx равна

$$dW = -pdAdx = -pdV$$

где dV — изменение объема газа. Знак «минус» означает, что при расширении газа энергия передается во внешнюю среду¹⁾. Рассматривая малые перемещения поршня при давлении p , можно показать, что приведенное выше соотношение справедливо и в общем случае.

Изотермическое расширение

При постоянном контакте газа с тепловым резервуаром, находящимся при температуре T , объем газа может уменьшаться или увеличиваться без изменения температуры. При таком изотермическом расширении

$$\text{Работа} = \int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} -pdV = \int_{V_{\text{нач}}}^{V_{\text{кон}}} -\frac{RT}{V}dV = -RT \ln \left(\frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}} \right)$$

где знак «минус» указывает на то, что при расширении газа энергия передается во внешнюю среду. Для поддержания постоянной температуры T изотермического процесса теплота должна поступать в газовую систему из теплового резервуара.

¹⁾ См. примечание на с. 53.

- Для магнитных систем изменение магнитного дипольного момента dM в магнитном поле B связано с соответствующим изменением энергии

$$dU_{\text{магн}} = -BdM \quad (2.2.9)$$

- Для изменения площади поверхности с поверхностным натяжением σ

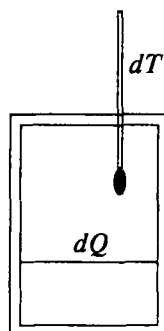
$$dU_{\text{поверх}} = \sigma dA \quad (2.2.10)$$

В общем случае dW есть сумма всех возможных видов «работы», причем каждое слагаемое представляет собой произведение интенсивной переменной и дифференциала экстенсивной переменной.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.2.3. Калориметрия

Калориметр. Теплоту, которая выделяется или поглощается в ходе превращения, например в ходе химической реакции, можно измерить с помощью калориметра. Исследуемый процесс проводят внутри камеры, хорошо изолированной от окружающей среды, чтобы свести до минимума тепловые потери. Чтобы измерить теплоту, выделяемую в процессе, сначала необходимо определить теплоемкость калориметра. Для этого отмечают, насколько повысится температура калориметра при протекании процесса, для которого количество выделяемого тепла известно. Например, пусть известно, что при прохождении тока по проводнику выделяется теплота IR^2 (Дж/с), где I — сила тока (в амперах), R — сопротивление (в омах). (Если воспользоваться законом Ома $V = IR$, где V — напряжение на концах проводника (в вольтах), то это количество теплоты равно VI .) Если теплоемкость калориметра $C_{\text{кал}}$ известна, то для определения количества теплоты, выделяемого в результате процесса, необходимо только измерить начальную и конечную температуру калориметра при протекании исследуемого процесса.



Калориметрическая бомба. Теплоту сгорания вещества определяют с помощью калориметрической бомбы. Сгорание вещества происходит внутри калориметрической бомбы, выполненной в виде герметичной камеры, под давлением около 20 атм в атмосфере чистого кислорода, чтобы обеспечить полноту сгорания.

Таким образом, в общем случае изменение полной внутренней энергии можно представить в виде

$$dU = dQ - pdV + \phi dq - EdP + \dots \quad (2.2.11)$$

где E — электрическое поле (напряженность), dP — изменение дипольного момента. Здесь изменение энергии dU системы есть функция переменных состояния, таких, как T , V и N_k .

Для системы, претерпевающей химические превращения, полную энергию можно рассматривать как функцию от T , V и числа молей N_k , т. е. $U = U(T, V, N_k)$. Полный дифференциал от U можно представить в виде

$$\boxed{dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N_k} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{V, T, N_{i \neq k}} dN_k}$$

$$= dQ + dW + dU_{\text{вещ}} \quad (2.2.12)$$

Для конкретной системы функцию $U(T, V, N_k)$ находят опытным путем. Один из способов получения температурной зависимости U заключается в измерении *молярной теплоемкости при постоянном объеме* C_V . (Определения теплоемкости см. в разд. Д.2.1.) При постоянном объеме, так как работа не производится, $dU = dQ$. Следовательно,

$$C_V(T, V) \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V=\text{const}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N=1} \quad (2.2.13)$$

Если C_V определена экспериментально, то внутреннюю энергию $U(T, V)$ получают интегрированием C_V :

$$U(T, V, N) - U(T_0, V, N) = N \int_{T_0}^T C_V(T, V) dT \quad (2.2.14)$$

где T_0 — температура системы в нормальном состоянии (состоянии сравнения). Если C_V не зависит от температуры и объема, как в случае идеального газа, то

$$\boxed{U_{\text{ид}} = C_V N T + U_0} \quad (2.2.15)$$

где U_0 — произвольная постоянная. Как упоминалось ранее, энергия U может быть определена только с точностью до некоторой постоянной. Для идеальных одноатомных газов $C_V = \frac{3}{2}R$, а для двухатомных газов $C_V = \frac{5}{2}R$.

Понятие полной внутренней энергии не ограничивается однородными системами, в которых такой параметр, как температура, сохраняется постоянным. Для многих систем температура локально вполне определена, но может изменяться от точки к точке (координата x) и со временем t . Кроме того, уравнения состояния могут выполняться в каждом элементарном объеме δV (т. е. в малом элементе объема, надлежащим образом определенном координатой x), в котором все переменные состояния заданы как соответствующие плотности. Например, пусть полная энергия системы есть функция $U(T, V, N_k)$, тогда плотность энергии $u(x, t)$ (т. е. энергию, приходящуюся на единицу объема в координате x в момент времени t) можно определить как функцию локальной температуры $T(x, t)$ и молярной плотности $n_k(x, t)$ (числа молей в единичном объеме), которые в общем случае являются функцией координаты x и времени t :

$$u(x, t) = u(T(x, t), n_k(x, t)) \quad (2.2.16)$$

Закон сохранения энергии — *локальный закон*: изменение энергии в малом объеме может быть обусловлено только потоком энергии в объем или из объема (рис. 2.4). Два пространственно разделенных объема не могут обмениваться энергией, если энергия не проходит через область, разделяющую эти два объема.¹⁾

2.3. Простейшие приложения первого начала термодинамики

Соотношение между C_p и C_V

Первое начало термодинамики приводит ко многим простым и полезным заключениям, в частности к соотношению между *молярными теплоемкостями* C_p (при постоянном давлении) и C_V (при постоянном объеме) (рис. 2.5 и табл. 2.1). Рассмотрим однокомпонентную систему с заданным числом молей $N = 1$. Используя соотношения (2.2.3) и (2.2.6), изменение энергии dU можно представить в виде (энергия U — функция объема и температуры)

$$dU = dQ - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.3.1)$$

Отсюда следует выражение для подведенной теплоты

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (2.3.2)$$

Если система нагревается при постоянном объеме, то при этом не совершается работа и изменение энергии полностью связано с подведенной теплотой. Следовательно,

$$C_V \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.3.3)$$

Если же система нагревается при постоянном давлении, то из соотношения (2.3.2) следует

$$C_p \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.3.4)$$

При сравнении (2.3.3) и (2.3.4) видно, что C_V и C_p связаны соотношением

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.3.5)$$

¹⁾ Можно было бы спросить, почему сохранение энергии не проявляется в исчезновении энергии в одном месте и одновременном появлении ее в другом месте. Оказывается, такой способ сохранения энергии противоречит теории относительности. Согласно теории относительности, события, которые один наблюдатель воспринимает как одновременные, но происходящие в различных местах, могут быть не одновременными друг другу. Следовательно, исчезновение энергии в одном месте и одновременное с точки зрения одного и того же наблюдателя появление энергии в другом месте отнюдь не означает, что эти два события вообще одновременны. Для некоторых наблюдателей энергия сначала исчезает в одном месте и лишь спустя некоторое время появляется в другом, тем самым на протяжении одного и того же промежутка времени, отделяющего одно событие от другого, закон сохранения энергии оказывается как бы нарушенным.

Таблица 2.1. Молярные теплоемкости C_V и C_p для некоторых веществ при $T = 298,15$ К и $p = 1$ атм

Вещество	C_p , Дж/моль	C_V , Дж/моль
Идеальный одноатомный газ	$\frac{5}{2}R$	$\frac{3}{2}R$
Идеальный двухатомный газ	$\frac{7}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
Благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe)	20,79	12,47
N ₂ (г.)	29,12	20,74
O ₂ (г.)	29,36	20,95
CO ₂ (г.)	37,11	28,46
H ₂ (г.)	28,82	20,44
H ₂ O (г.)	75,29	
C ₂ H ₅ OH (ж.)	111,5	
C ₆ H ₆ (ж.)	136,1	
Cu (тв.)	244,4	
Fe (тв.)	25,1	

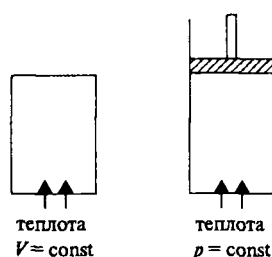


Рис. 2.5. Молярная теплоемкость при постоянном давлении больше молярной теплоемкости при постоянном объеме.

Правая часть (2.3.5) равна дополнительному количеству теплоты, которое требуется в «изобарическом», т. е. происходящем при постоянном давлении, процессе, чтобы компенсировать энергию, затраченную на расширение объема.

Соотношение (2.3.5) носит общий характер. Из соотношений (1.3.6) и (1.3.8) следует, что для идеального газа энергия U — функция только температуры и не зависит от объема. Следовательно, в (2.3.5) $(\partial U/\partial V)_T = 0$; для одного моля идеального газа, так как $pV = RT$, остающийся член $p(\frac{\partial V}{\partial T})_p = R$. Таким образом, (2.3.5) сводится к простому соотношению между молярными теплоемкостями идеального газа:

$$\boxed{C_p - C_V = R} \quad (2.3.6)$$

АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ

В *адиабатическом процессе* состояние газа меняется без какого-либо обмена теплотой. Используя соотношение $dU = dQ - pdV$, можно записать, что

$$dQ = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV = 0 \quad (2.3.7)$$

Таблица 2.2. Отношения теплоемкостей и скорость звука для некоторых газов при 1 атм^{а)}

Газ	γ при 15°C, 1 атм	Скорость звука при 0°C, м/с
Ar (г.)	1,667	308
CO ₂ (г.)	1,304	259
H ₂ (г.)	1,410	1284
He (г.)	1,667	965
N ₂ (г.)	1,404	334
O ₂ (г.)	1,401	316

^{а)} Более обширные данные см. в литературе [В, F].

Для идеального газа, так как U — функция только температуры, соотношение (2.3.7) сводится к следующему:

$$C_V dT + p dV = 0 \quad (2.3.8)$$

Если изменение объема происходит так, что можно воспользоваться уравнением состояния идеального газа, то

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0 \quad (2.3.9)$$

(При очень быстрых изменениях объема соотношение между давлением, объемом и температурой отличается от уравнения состояния идеального газа.) Но так как для идеального газа $R = C_p - C_V$, мы можем записать (2.3.9) в виде

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V V} dV = 0 \quad (2.3.10)$$

Интегрируя (2.3.10), получаем

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = \text{const}} \quad \text{где} \quad \boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_V}} \quad (2.3.11)$$

Так как $pV = nRT$, соотношение (2.3.11) можно преобразовать к виду

$$\boxed{pV^{\gamma} = \text{const}} \quad \text{или} \quad \boxed{T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{const}} \quad (2.3.12)$$

Мы видим, что первое начало термодинамики дает соотношения (2.3.11) и (2.3.12), характеризующие адиабатический процесс в идеальном газе. Значения γ приведены в табл. 2.2.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗВУКА

В Природе адиабатический процесс происходит при распространении звука и представляет собой быстрое изменение давления. Мерой интенсивности звука служат колебания давления. Эти колебания малы. Мерой этих колебаний давления служит $\bar{p} = \sqrt{(p - p_{\text{атм}})^2}$ — среднеквадратичное отклонение звукового

давления от атмосферного давления. Интенсивность звука I измеряется в *децибелах* (дБ). Децибел — логарифмическая величина, связанная с изменением давления

$$I = 10 \lg(\bar{p}^2/p_0^2) \quad (2.3.13)$$

где $p_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ кПа ($= 2 \cdot 10^{-10}$ бар $= 1,974 \cdot 10^{-10}$ атм). Такая логарифмическая шкала используется потому, что она близка к акустической чувствительности человеческого уха. Обычно мы имеем дело со звуком, интенсивность которого лежит в диапазоне 10–100 дБ, что соответствует вариациям давления в диапазоне от $6 \cdot 10^{-10}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ бар. Эти небольшие вариации давления слышимого звука происходят в диапазоне частот от 20 Гц до 20 кГц (звуки музыки находятся в диапазоне от 40 Гц до 4 кГц).

Быстрота вариаций звукового давления почти полностью исключает теплообмен между звучащим телом и объемом воздуха, находящимся под воздействием вариаций давления. Термодинамически распространение звука представляет собой адиабатический процесс. В первом приближении можно предположить, что уравнение идеального газа пригодно для описания столь быстрых изменений давления. Из курса общей физики известно, что скорость звука $C_{зв}$ в среде зависит от объемного модуля упругости B и плотности ρ

$$C_{зв} = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \quad (2.3.14)$$

Объемный модуль упругости, или сжимаемость, $B = -\delta p/(\delta V/V)$ характеризует относительное изменение объема среды $(\delta V/V)$, вызванное изменением давления δp . (Знак «минус» указывает на то, что при положительном δp изменение объема δV отрицательно.) Если в приближении идеального газа распространение звука — адиабатический процесс, то изменения объема и давления происходят так, что выполняется соотношение $pV^\gamma = \text{const}$. Дифференцируя его, получаем объемный модуль упругости B для адиабатического процесса:

$$B = -V \frac{dp}{dV} = \gamma p \quad (2.3.15)$$

Для идеального газа с плотностью ρ и молярной массой M

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{nM}{V} \frac{RT}{M} = \frac{\rho RT}{M}$$

Следовательно,

$$B = \frac{\gamma \rho RT}{M} \quad (2.3.16)$$

Используя соотношение (2.3.14), мы приходим к заключению, что если распространение звука — адиабатический процесс, то скорость звука $C_{зв}$ определяется выражением

$$C_{зв} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad (2.3.17)$$

Экспериментальные измерения скорости звука в хорошем приближении подтверждают такое заключение.

2.4. Термохимия.

Сохранение энергии в химических реакциях

В первой половине XIX в. химики в основном занимались анализом соединений и химических реакций и обращали мало внимания на теплоту, которая выделяется или поглощается в ходе химической реакции. Лавуазье (1743–1794) и Лаплас (1749–1827) в ранних работах показали, что количество теплоты, поглощаемое в химической реакции, равно количеству теплоты, выделяемому в обратной реакции, однако взаимосвязи между теплотой и химическими реакциями более подробно не были изучены. Русский химик Герман Иванович Гесс (1802–1850) был весьма редким исключением среди химиков своего времени, поскольку проявлял живой интерес именно к теплоте, выделяемой и поглощаемой в ходе химических реакций [9]. Гесс провел серию опытов по нейтрализации кислот, при этом он измерял выделяющееся в ходе реакций нейтрализации количество теплоты (см. разд. Д.2.4). Эти и некоторые другие похожие эксперименты привели Гесса к «закону постоянства суммы теплот реакций», который он опубликовал в 1840 г., за два года до появления статьи Роберта Майера о сохранении энергии:

Количество тепла, выделяющееся при образовании любого данного соединения, постоянно, независимо от того, образовалось ли это соединение прямо или окольным путем, за один шаг или за серию шагов [10].

Многие десятилетия после опубликования работы Гесса оставались малоизвестными. Химики узнали о фундаментальном вкладе Гесса в термохимию в основном из «Учебника общей химии» Вильгельма Оствальда (1853–1932), опубликованного в 1887 г. Приведенное выше утверждение, известное как **закон Гесса**, получило основательное подкрепление в детальных исследованиях Марселена Бергто (1827–1907) и Юлиуса Томсена (1826–1909) [11]. Как показано ниже, закон Гесса является следствием закона сохранения энергии и его удобнее всего формулировать с помощью функции состояния, которая называется *энтальпией*.

Закон Гесса касается количества теплоты, которое выделяется в химической реакции при постоянном (атмосферном) давлении. При таких условиях энергия, выделяющаяся в ходе реакции, частично может быть превращена в работу $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$, если объем изменяется от V_1 до V_2 . Из первого начала термодинамики следует, что теплота ΔQ_p , выделяющаяся в реакции при постоянном давлении, составляет¹⁾

$$\Delta Q_p = \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} p dV = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \quad (2.4.1)$$

¹⁾ См. примечание на с. 52.



Герман Иванович Гесс (1802-1850). (Предоставлено F. F. Smith Collection, Var. Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

Выделяющуюся теплоту можно представить в виде разности, причем один член этой разности относится к начальному состоянию (U_1, V_1) , а другой — к конечному (U_2, V_2) :

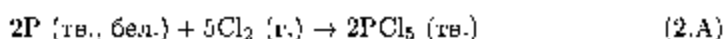
$$\Delta Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (2.4.2)$$

U , p и V определяются состоянием системы и не зависят от того, каким способом было достигнуто это состояние, т. е. $U + pV$ есть функция состояния, определяемая переменными состояния. Как видно из (2.4.2), выделяющаяся теплота ΔQ_p есть разность между значениями функции $(U + pV)$ в начальном и конечном состояниях. Функция состояния $(U + pV)$ называется **энтальпией** H :

$$\boxed{H \equiv U + pV} \quad (2.4.3)$$

Таким образом, теплота, выделяющаяся в химической реакции при постоянном давлении, равна $\Delta Q_p = H_2 - H_1$. Так как величина ΔQ_p зависит только от энтальпии начального и конечного состояний, она не зависит от «пути» химического превращения, в частности от того, происходит ли химическое превращение «прямо или окольным путем», как и сформулировал Гесс.

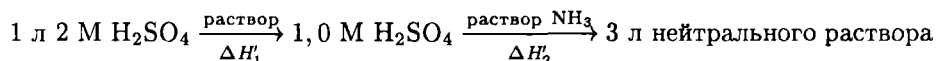
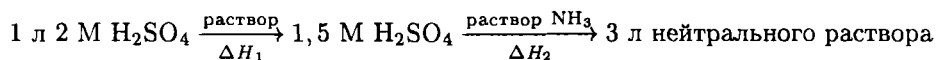
Рассмотрим в качестве примера реакцию с участием белого фосфора



ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.2.4. Опыты Гесса

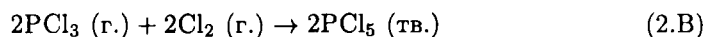
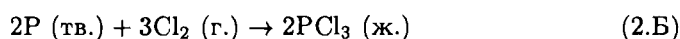
Герман Иванович Гесс провел серию опытов, в которых серная кислота (количество кислоты во всех опытах было одинаковым. — *Пер.*) сначала разбавлялась при добавлении разных количеств воды, а затем кислота нейтрализовалась раствором аммиака. И на первом, и на втором этапе эксперимента выделялось тепло. Гесс обнаружил, что в зависимости от количества воды, добавляемой на первом этапе при разбавлении кислоты, количество теплоты, выделяемой в последующем при нейтрализации кислоты аммиаком, было различным, но сумма количеств теплоты, выделившихся в ходе этих двух процессов, оставалась неизменной [10]. Следующий пример, в котором ΔH — выделившаяся теплота, иллюстрируют эксперименты Гесса:



Гесс обнаружил, что в хорошем приближении выполняется равенство

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H'_1 + \Delta H'_2$$

в которой 2 моля Р реагируют с 5 молями Cl_2 с образованием 2 молей PCl_5 . В реакции (2.А) выделяется 886 кДж теплоты. В присутствии адекватного количества хлора она может протекать в одну стадию, но ее можно заставить протекать и в две стадии



В реакциях (2.Б) и (2.В) (при указанном в уравнении числе молей) выделяются соответственно 640 и 246 кДж. Если разность энтальпий начального и конечного состояний для реакций (2.А), (2.Б) и (2.В) обозначить ΔH_A , ΔH_B и ΔH_B , то

$$\Delta H_A = \Delta H_B + \Delta H_B \quad (2.4.4)$$

Выделившаяся теплота, или изменение энтальпии, в химической реакции при постоянном давлении обычно обозначается $\Delta_r H$ и называется энтальпией реакции. Для экзотермических реакций энтальпия реакции отрицательна, а для эндотермических реакций положительна¹⁾.

¹⁾ В термодинамической шкале теплот. — *Прим. ред.*

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.2.5. Основные определения, используемые в термохимии

Подобно энергии U , энтальпию можно определить относительно **стандартного состояния**.

За стандартное состояние чистого газа принимается при каждой температуре такое реальное или гипотетическое состояние, при котором газ обладает свойствами идеального и находится под давлением в 1 атм. Свойства индивидуальных газов при давлении 1 атм обычно мало отличаются от свойств в стандартном состоянии, поэтому в расчетах, не требующих большой точности, этими различиями пренебрегают. Учет поправки требует знания уравнения состояния реального газа.

За стандартное состояние чистой концентрированной фазы принимается при каждой температуре реальное состояние жидкости или твердого тела под давлением 1 атм. Стандартное состояние обозначают надстрочным индексом «°». Стандартное состояние следует отличать от стандартных условий, для которых характерна дополнительная фиксация условно выбранной температуры, называемой также стандартной. Как правило, такой температурой является 298,15 К.

Стандартной энтальпией образования $\Delta_f H_{298,15}^\circ$ называется тепловой эффект образования одного моля данного соединения из **простых веществ**, находящихся в той модификации и том агрегатном состоянии, которые устойчивы при данной температуре и давлении 1 атм. Состояния простых веществ, из которых рассматривается образование химического соединения при данных условиях, получили название **базисной формы элемента**. При 298,15 К такими формами для углерода является графит, для серы — ромбическая сера, для ртути — жидкая ртуть, для кислорода — молекулярный кислород.

Применительно к химическим реакциям первое начало термодинамики в формулировке закона Гесса дает весьма полезный способ, позволяющий предсказывать количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся в химической реакции, если формально ее можно записать в виде суммы химических реакций, для каждой из которых энтальпия реакции известна. Действительно, если мы знаем молярные энтальпии каждого соединения, то теплоту реакции можно представить в виде разности между суммами энтальпий исходных реагентов и конечных продуктов. Для реакции (2.В) можно записать энтальпии PCl_3 (г.), Cl_2 (г.) и PCl_5 (тв.), тогда энтальпия этой реакции равна разности между энтальпией продукта PCl_5 (тв.) и суммой энтальпий реагентов PCl_3 (г.) и Cl_2 (г.). Но по определению энтальпии (2.4.3), ее можно определить только относительно состояния сравнения, или стандартного состояния, так как энергия U может быть определена только таким способом.

Удобный способ вычисления стандартных энтальпий реакций состоит в использовании для каждого участника реакции энтальпии образования $\Delta_f H^0 [X]$ (см. разд. Д.2.5).

Энтальпии образования в стандартных условиях соединений можно найти в таблицах термодинамических данных [12]. Используя эти таблицы и закон Гесса, стандартные энтальпии реакций можно вычислить, рассматривая реакцию как состоящую из нескольких стадий, где каждый реагент образуется из соответствующих простых веществ или разлагается на эти элементы. Энтальпия разложения равна энтальпии образования со знаком «минус». Тогда для реакции



можно записать

$$\Delta_r H_T^0 = -a\Delta_f H_T^0[X] - b\Delta_f H_T^0[Y] + c\Delta_f H_T^0[W] + d\Delta_f H_T^0[Z] \quad (2.4.5b)$$

Вычисление изменения энтальпии различных химических процессов подробно обсуждается в учебниках физической химии [13].

Энтальпия — это понятие, которое наиболее широко используется в термохимии. По определению (2.4.3), энтальпия есть функция состояния, которая может быть связана не только с теплотами реакции, но и с другими величинами. Поэтому изменение энтальпии соответствует теплоте, которая выделяется или поглощается в процессе при постоянном давлении (постоянство давления обозначается буквой p в нижнем индексе):

$$dQ_p = dU + p dV = dH_p \quad (2.4.6)$$

Если система состоит из *одного моля* вещества и если dT — соответствующее изменение температуры, обусловленное теплообменом, то

$$C_p \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.4.7)$$

Следовательно, в общем случае изменение энтальпии химической реакции (не обязательно происходящей при постоянном давлении) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \\ &= \Delta_r U + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \end{aligned} \quad (2.4.8)$$

где индексы 1 и 2 означают начальное и конечное состояния. Для изотермического процесса, происходящего при температуре T , если все газообразные компоненты реакции можно приближенно считать идеальными газами и если изменениями объема не газообразных компонентов можно пренебречь, изменения энтальпии и энергии связаны между собой соотношением

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r n RT \quad (2.4.9)$$

где $\Delta_r n$ — изменение суммарного числа молей газообразных реагентов в результате реакции. Соотношение (2.4.9) используется при определении энтальпий горения с помощью калориметрической бомбы.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Соотношение (2.4.7) позволяет выразить изменение энтальпии через молярную теплоемкость C_p :

$$H(T, p, N) - H(T_0, p, N) = N \int_{T_0}^T C_p(T) dT \quad (2.4.10)$$

Хотя изменение C_p с температурой обычно мало, часто используется эмпирическое соотношение

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (2.4.11)$$

Некоторые типичные значения α , β и γ представлены в табл. 2.3.

Из соотношений (2.2.14) и (2.4.10) ясно, что температурная зависимость полной внутренней энергии U и энтальпии H любого конкретного газа может быть получена, если известны температурные зависимости молярных теплоемкостей. Для экспериментального измерения теплоемкостей имеются чувствительные калориметрические методы.

Если энтальпия реакции в стандартном состоянии ($p_0 = 1$ бар) известна при одной температуре T_0 , то соотношение (2.4.10) позволяет рассчитать энтальпию при любой другой температуре T при условии, что температурная зависимость теплоемкости C_p всех реагентов и продуктов известна. Энтальпии реагентов и продуктов при температуре T удовлетворяют соотношению

$$H_X(T, p_0, N) - H_X(T_0, p_0, N) = N \int_{T_0}^T C_{p,x}(T) dT \quad (2.4.12)$$

где индекс указывает реагенты и продукты. Вычитая сумму энтальпий реагентов из суммы энтальпий продуктов [соотношение (2.4.56)], величину $\Delta_r H(T, p_0)$ можно представить в виде

$$\Delta_r H(T, p_0) - \Delta_r H(T_0, p_0) = \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT \quad (2.4.13)$$

Таблица 2.3. Значения постоянных α , β и γ в эмпирической формуле (2.4.11) для некоторых газов^{а)}

	α , Дж/(К·моль)	β , Дж/(К ² ·моль)	γ , Дж/(К ³ ·моль)
O ₂ (г.)	25,503	13,612 · 10 ⁻³	- 42,553 · 10 ⁻⁷
N ₂ (г.)	26,984	5,910 · 10 ⁻³	- 3,376 · 10 ⁻⁷
CO ₂ (г.)	26,648	42,262 · 10 ⁻³	- 142,4 · 10 ⁻⁷
HCl (г.)	28,166	1,809 · 10 ⁻³	15,465 · 10 ⁻⁷
H ₂ O (г.)	30,206	9,936 · 10 ⁻³	11,14 · 10 ⁻⁷

^{а)} Значения верны в диапазоне 300–1500 К ($p = 1$ атм).

где ΔC_p — разность теплоемкостей продуктов и реагентов. Таким образом, $\Delta_r H(T, p_0)$ при произвольной температуре T можно получить, если известна $\Delta_r H(T_0, p_0)$ при стандартной температуре T_0 . Соотношение (2.4.13) было впервые выведено Густавом Кирхгофом (1824–1887), и поэтому его называют уравнением Кирхгофа. Обычно энтальпия реакции мало изменяется с температурой.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

Наконец, изменение энтальпии H с изменением давления¹⁾ (при фиксированной температуре) может быть получено из определения энтальпии $H = U + pV$. В общем случае H и U можно записать как функции от p , T и N . Для изменений энтальпии получаем:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (2.4.14)$$

При постоянных T и N в приближении идеального газа для газов $\Delta H = 0$. Объясняется это тем, что произведение pV и энергия U — функции только температуры (гл. 1), они не зависят от давления, поэтому H не зависит от давления. Изменение энтальпии H вследствие изменения давления p обусловлено в основном межмолекулярными силами и становится существенным только при больших плотностях. Эти изменения энтальпии H можно вычислить, например, с помощью уравнения Ван дер Ваальса.

Для большинства твердых тел и жидкостей при постоянной температуре давление не влияет на полную энергию U сколько-нибудь заметно. Так как изменения объема очень малы, если только изменения давления не очень велики, изменение энтальпии ΔH , обусловленное изменением давления Δp , может быть приближенно представлено в виде

$$\Delta H \approx V \Delta p \quad (2.4.15)$$

Более точная оценка может быть получена, если известен коэффициент сжимаемости вещества.

Таким образом, первое начало термодинамики служит мощным средством понимания закономерностей поведения теплот химических реакций. По изложенной выше схеме измерение и табулирование теплот образования соединений при стандартной температуре и стандартном давлении позволяют вычислять теплоты реакции для огромного числа реакций. Стандартные теплоты образования некоторых соединений приведены в таблице термодинамических данных, помещенной в конце нашей книги. Обширные таблицы стандартных теплот образования имеются в литературе [12]. Кроме того, зная теплоемкости и коэффициенты сжимаемости, теплоты реакций можно вычислить при любой температуре и любом давлении.

¹⁾ Передается законом Шварца $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T = \Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T$. — Прим. ред.

Вычисление $\Delta_r H$ по энтальпиям связей

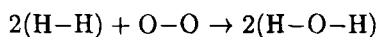
Понятие химической связи позволяет нам лучше ощутить природу химической реакции: разрыв и образование связей между атомами играет существенную роль в химической реакции. Теплоту, выделяемую и поглощаемую в химической реакции, можно вычислить путем сложения теплоты, поглощаемой при разрыве связей, и теплоты, выделяемой при образовании связей. Теплота, или энтальпия, необходимая для разрыва связи, называется **энтальпией связи**¹⁾.

Таблица 2.4. Средние значения энтальпий связи (кДж/моль) для наиболее часто встречающихся химических связей

Атомы, участвующие в образовании связи	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C (одинарная связь)	412	348									
C (двойная связь)		612									
C (тройная связь)		811									
C (в ароматических соединениях)		518									
N (одинарная связь)	388	305	163								
N (двойная связь)		613	409								
N (тройная связь)		890	945								
O (одинарная связь)	463	360	157	146							
O (двойная связь)		743		497							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254						
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259				250	212		264		
P	322									172	
Si	318		374								176

Источник: *Pauling L. The Nature of the Chemical Bond.* — Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1960. (Русский перевод: *Паулинг Л. Природа химической связи.* — М.-Л.: Госхимиздат, 1947.)

Для какой-нибудь конкретной связи, например для C–H, энтальпия может мало изменяться от соединения к соединению, но для оценки энтальпии реакции разумно ввести среднюю энтальпию связи. Например, реакцию 2H_2 (г.) + O_2 (г.) \rightarrow $2\text{H}_2\text{O}$ (г.) можно записать, обозначив связи в явном виде:



Такая запись показывает, что реакция сопровождается разрывом двух связей H–H и одной связи O–O и образованием четырех связей O–H. Если энталь-

¹⁾ Лучше называть «энергия связи». Понятие «энергия связи» следует отличать от понятия «энергия разрыва связи», так как их значения совпадают только для двухатомных молекул. Энергия разрыва связи, например, у метана CH_4 изменяется при последовательном удалении атомов водорода, а энергия связи CH равна их усредненной величине 415,45 кДж/моль. Расчет изменения энтальпии реакции требует выбора базисной температуры табулирования энергии связи и учета границ использования принципа аддитивности энергии связи. — *Прим. ред.*

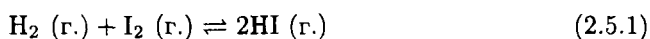
пию связи Н–Н обозначить $\Delta H[\text{Н–Н}]$ и ввести аналогичные обозначения для других связей, то энтальпию реакции $\Delta_r H$ можно представить в виде

$$\Delta_r H = 2\Delta H[\text{Н–Н}] + \Delta H[\text{О–О}] - 4\Delta H[\text{О–Н}]$$

Для большинства реакций, пользуясь сравнительно небольшой таблицей средних энтальпий связи, можно оценить этим способом энтальпии реакции. В табл. 2.4 приведены некоторые средние значения энтальпий связей. Эта таблица позволяет оценить энтальпии реакции многих химических реакций.

2.5. Степень полноты реакции. Химическая переменная

В любой химической реакции изменение числа молей ΔN_k связано со стехиометрией реакции. Для задания изменений числа молей реагентов и продуктов конкретной химической реакции требуется всего лишь один параметр. Рассмотрим следующую простую химическую реакцию



или в общем виде



Для компонентов А, В и С изменения числа молей ΔN_A , ΔN_B и ΔN_C связаны со стехиометрией:

$$\frac{dN_A}{-1} = \frac{dN_B}{-1} = \frac{dN_C}{2} \equiv d\xi \quad (2.5.3)$$

Таким образом мы ввели одну-единственную переменную $d\xi$, которая выражает все молярные изменения, обусловленные химической реакцией. Эта так называемая *химическая переменная* ξ , введенная (в 1922 г. — Пер.) Теофилом Де Донде [14, 15], играет фундаментальную роль в термодинамическом описании химической реакции и называется **степенью полноты реакции (степенью превращения или числом пробогов реакции)**. Скорость реакции есть изменение степени полноты реакции со временем:

$$\text{скорость реакции} = \frac{d\xi}{dt} \quad (2.5.4)$$

Если начальные значения N_k обозначить N_{k0} , то значения всех N_k в ходе реакции определяются степенью полноты реакции ξ :

$$N_k = N_{k0} + \nu_k \xi \quad (2.5.5)$$

где ν_k — стехиометрический коэффициент компонента N_k , участвующего в реакции. Заметим, что стехиометрические коэффициенты ν_k берутся со знаком «минус» для реагентов и со знаком «плюс» для продуктов. Из приведенного выше определения следует, что в начальном состоянии $\xi = 0$.

Если изменения числа молей в системе обусловлены химическими реакциями, то полную внутреннюю энергию U такой системы можно выразить через начальное число молей N_{k0} каждого компонента (которые постоянны) и степени полноты реакций ξ_i , которые известны для каждой из реакций. Рассмотрим, например, химическую систему, состоящую из трех веществ А, В и С, участвующих в какой-то одной-единственной реакции (2.5.2). Запишем число молей каждого компонента $N_A = N_{A0} - \xi$, $N_B = N_{B0} - \xi$ и $N_C = N_{C0} + 2\xi$. Если задать ξ , то все числа молей будут определены. Следовательно, полную энергию U можно рассматривать как функцию $U(T, V, \xi)$, понимая при этом, что начальные числа молей N_{A0} , N_{B0} , и N_{C0} есть постоянные, входящие в функцию U . Если идет несколько химических реакций, то для каждой независимой реакции i определяют одну степень полноты реакции ξ_i и число молей каждого компонента выражают через степени полноты всех химических реакций, в которых участвует этот компонент. Ясно, что ξ_i — переменные состояния, и внутреннюю энергию можно представить как функцию от T , V и ξ_i , т. е. $U(T, V, \xi_i)$.

В переменных состояниях T , V и ξ_i полный дифференциал от U имеет вид

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi_k} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_k} \right)_{V, T, \xi_{i \neq k}} d\xi_k \quad (2.5.6)$$

Первое начало термодинамики позволяет связать частные производные от U с «тепловыми коэффициентами», характеризующими отклик системы на поступающую или отводимую теплоту при различных условиях. Рассмотрим систему, в которой происходит одна химическая реакция, т. е. для этой системы одна степень полноты реакции ξ . Из первого начала термодинамики получаем:

$$dU = dQ - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi \quad (2.5.7)$$

Соотношение (2.5.7) можно записать в виде

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi \quad (2.5.8)$$

Подобно тому, как частная производная $(\partial U / \partial T)_V$ имеет физический смысл теплоемкости при постоянном объеме C_V , другие частные производные, которые называются *тепловыми коэффициентами*, также можно связать с экспериментально измеряемыми величинами. Например, при постоянных V и T производная $r_{T, V} \equiv (\partial U / \partial \xi)_{V, T}$ имеет физический смысл *количества теплоты, выделяемой при $\Delta \xi = 1$* . Если производная $r_{T, V}$ отрицательна, то реакция экзотермическая; если $r_{T, V}$ положительна, то реакция эндотермическая. По аналогии с тем, как мы вывели соотношение (2.3.6) между теплоемкостями C_p и C_V , можно вывести несколько интересных соотношений между тепловыми коэффициентами, что следует из первого начала термодинамики [16].

Кроме того, поскольку степень полноты реакции — переменная состояния, энтальпию системы, в которой происходит химическая реакция, можно записать в виде функции от степени полноты реакции:

$$H = H(p, V, \xi) \quad (2.5.9)$$

Если обозначить изменение теплоты реакции при изменении переменной состояния ξ на \mathcal{A} некоторым параметром $h_{p,T}$, то эта величина и есть частная производная от H по ξ :

$$h_{p,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T} \quad (2.5.10)$$

2.6. Сохранение энергии при протекании ядерных реакций

При обычных температурах на Земле переходы из одного состояния вещества в другое имеют в основном химическую природу. В этой связи радиоактивность является скорее исключением, чем правилом. Аналогично тому, как при земных условиях молекулы сталкиваются и вступают в химические реакции, при очень высоких температурах, превышающих 10^6 К (типичные температуры в недрах звезд), атомные ядра сталкиваются и вступают в ядерные реакции. При таких температурах электроны и ядра атомов полностью оторваны друг от друга. Вещество переходит в новое состояние, и преобразования происходят между ядрами атомов. Поэтому эта область науки называется ядерной химией.

Все элементы тяжелее водорода возникли на Земле и на других планетах в результате ядерных реакций, т. е. реакций нуклеосинтеза, происходящих в недрах звезд [17]. Аналогично тому, как нестабильные молекулы при диссоциации дают стабильные молекулы, некоторые нуклиды (ядра химических элементов) нестабильны и претерпевают распад; эти элементы называются радиоактивными (радионуклидами). Энергия, выделяемая радиоактивными элементами при распаде, превращается в теплоту. Радиоактивный распад — источник тепла на Земле, например естественная радиоактивность гранита, обусловленная присутствием и радиоактивным распадом нуклидов ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th и ^{40}K , производит энергию ~ 5 мккал/г в год.

И на Земле ядерные реакции могут идти в особых условиях, например может происходить распад ядер урана в специальных реакторах или термоядерный синтез гелия из ядер водорода. В ядерных реакциях выделяется гораздо больше энергии, чем в химических реакциях. Энергию, выделяющуюся в ядерных реакциях, можно вычислить по разности масс реагентов и продуктов по знаменитой формуле Эйнштейна $E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$, где p — импульс, m_0 — масса покоя и c — скорость света. Если полная масса покоя продуктов меньше полной массы покоя реагентов, то разность энергий, соответствующая изменению массы покоя, превращается в кинетическую энергию продуктов. Вследствие столкновений этот избыток кинетической энергии превращается в теплоту. Если разность кинетических энергий реагентов и продуктов пренебрежимо мала, то выделяющаяся теплота составляет $\Delta Q = \Delta m_0c^2$, где Δm_0 — разность

масс покоя реагентов и продуктов. В реакции термоядерного синтеза два ядра дейтерия ${}^2\text{H}$ соединяются, образуя с испусканием нейтрона ядро гелия:

$$\begin{aligned} & {}^2\text{H} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + \text{n} \\ \Delta m_0 &= 2 \cdot (\text{масса } {}^2\text{H}) - (\text{масса } {}^3\text{He} + \text{масса n}) \\ &= 2(2,0141) \text{ а.е.м.} - (3,0160 + 1,0087) \text{ а.е.м.} \\ &= 0,0035 \text{ а.е.м.}^1) \end{aligned}$$

Так как $1 \text{ а.е.м.} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, при превращении 2 молей ${}^2\text{H}$ в 1 моль ${}^3\text{He}$ и 1 моль нейтронов разность масс продуктов и реагентов составляет $\Delta m = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$. При этой ядерной реакции выделяется теплота:

$$\Delta E = \Delta m_0 c^2 = 3,14 \cdot 10^8 \text{ кДж/моль}$$

Если ядерная реакция происходит при постоянном давлении, то выделяющаяся теплота равна энтальпии, и весь термодинамический формализм, развитый для химических реакций, может быть применен к ядерным реакциям. Излишне говорить, что в силу первого начала термодинамики закон Гесса аддитивности энтальпий реакций применим к ядерным реакциям.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Термодинамически энергия определена лишь с точностью до аддитивной постоянной. В физических процессах может быть измерено только изменение энергии (2.2.11), измерить же абсолютную энергию не представляется возможным. С появлением теории относительности, которая дала нам соотношение между массой покоя, импульсом и энергией $E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$, определение энергии стало столь же абсолютным, как и определение массы и импульса. В последующих главах при описании вещества в состоянии теплового излучения будем использовать абсолютную энергию элементарных частиц.

Сохранение энергии стало фундаментальным принципом физики. На ранних этапах развития ядерной физики при исследовании β -излучения, которое часто называют β -распадом, было обнаружено, что энергия продуктов не равна энергии начального ядра. Это открытие привело некоторых физиков к сомнениям в абсолютности закона сохранения энергии, в связи с чем встал вопрос: «Возможно ли, что в некоторых процессах закон сохранения энергии может нарушаться?» Исходя из представления о неизбежности закона сохранения энергии, Вольфганг Паули (1900–1958) в 1930 г. высказал предположение о том, что недостающую энергию уносила какая-то неизвестная частица, которая чрезвычайно слабо взаимодействовала с другими частицами и поэтому обнаружить ее было трудно. Позднее эта частица получила название *нейтрино*. Правильность гипотезы Паули была доказана через 25 лет. Экспериментальное подтверждение существования нейтрино получено в 1956 г. в результате тщательных экспериментов, проведенных Фредериком Рейнесом и Клайдом Коуэном. С тех пор вера в закон сохранения энергии укрепилась и оставалась

¹⁾ а.е.м. — атомная единица массы.

непоколебимой. Фредерик Рейнес удостоен Нобелевской премии по физике за 1995 г. (Интересную историю событий, стоявших за открытием нейтрино, поведал журнал «Physics Today» в декабрьском номере за 1995 г. на с. 17–19.)

Литература

1. *Kuhn T.* The Essential Tension. — Chicago: University of Chicago Press, 1977.
2. *Steffens H. J.* James Prescott Joule and the Concept of Energy. — N.Y.: Science History Publication, 1979, p. 134.
3. *Prigogine I., Stengers I.* Order Out of Chaos. — N.Y.: Bantam, 1984, p. 108. (Русский перевод: *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса. — М.: Прогресс, 1986.)
4. *Dornberg J.* Count Rumford: the most successful Yank abroad, ever. *Smithsonian*, December 1994, pp. 102–115.
5. *Segrè E.* From Falling Bodies to Radio Waves. — N.Y.: W. H. Freeman, 1984.
6. *Mach E.* Principles of the Theory of Heat. — Boston: D. Reidel, 1986.
7. *Weinberg S.* The First Three Minutes. — N.Y.: Bantam, 1980. (Русский перевод: *Вайнберг С.* Первые три минуты. — М.: Атомиздат, 1995.)
8. *Mason S. F.* A History of the Sciences. — N.Y.: Collier Books, 1962.
9. *Leicester H. M.* *J. Chem. Ed.*, **28**, 581–583 (1951).
10. *Davies T. W. J.* *J. Chem. Ed.*, **28**, 584–585 (1951).
11. *Leicester H. M.* The Historical Background of Chemistry. — N.Y.: Dover, 1971.
12. The National Bureau of Standards Tables of Chemical Thermodynamic Properties. — NBS, 1982.
13. *Atkins P. W.* Physical Chemistry. — N.Y.: W. H. Freeman, 1990, 4th ed. (Готовится 7-е изд. этой книги: *Эткинс П., де Паула Дж.* Физическая химия: В 3 т. Пер. с англ. — М.: Мир, 2003).
14. *De Donder T.* Lecons de Thermodynamique et de Chimie-Physique. — Paris: Gauthiers-Villars, 1920.
15. *De Donder T., Van Rysselberghe P.* Affinity. — Menlo Park, CA: Stanford University Press, 1936.
16. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. — London: Longman, 1967, 4th ed. (Русский перевод: *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966).
17. *Mason S. F.* Chemical Evolution. — Oxford: Clarendon Press, 1991.
18. *Planck M.* Treatise on Thermodynamics. — N.Y.: Dover, 3rd ed. 1945. (Русский перевод: *Планк М.* Лекции по термодинамике Макса Планка. — СПб., 1900.)

Источники данных

- [A] NBS Table of chemical and thermodynamic properties. *J. Phys. Chem. Reference Data*, **11**, suppl. 2, 1982.
- [B] *Kaye G. W. C., Laby T. H.* (eds.) Tables of Physical and Chemical Constants. — London: Longman, 1986.
- [C] *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics, 4th ed. — London: Longman, 1967. (Русский перевод: *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966).
- [D] *Emsley J.* The Elements. — Oxford: Oxford University Press, 1989. (Русский перевод: *Эмсли Дж.* Элементы. — М.: Мир, 1993.)
- [E] *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1960. (Русский перевод: *Паулинг Л.* Природа химической связи. — М.-Л.: Госхимиздат, 1947.)
- [F] *Lide D. R.* (ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed. — Ann Arbor, MI: CRC Press, 1994.

Примеры

Пример 2.1. Пуля массой 20,0 г со скоростью 350,0 м/с попадает в набитый шерстью пулеуловитель. Сколько калорий тепла выделится при этом?

Решение. При попадании в пулеуловитель кинетическая энергия (КЭ) пули превращается в тепло:

$$\begin{aligned} \text{КЭ}_{\text{пули}} &= mv^2/2 = \frac{1}{2} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 350 \text{ м/с}^2 = 1225 \text{ Дж} \\ 1225 \text{ Дж} &= 1225 \text{ Дж}/4,184 \text{ кал}^{-1} = 292,8 \text{ кал} \end{aligned}$$

Пример 2.2. Вычислите энергию ΔU , необходимую для нагревания 2,50 моль идеального одноатомного газа с 15,0 до 65,0°C.

Решение. Так как теплоемкость $C_V = (\partial U/\partial T)_V$, то

$$\Delta U = \int_{T_{\text{нач}}}^{T_{\text{кон}}} C_V dT = C_V (T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}})$$

Для одноатомного идеального газа $C_V = \frac{3}{2}R$, тогда:

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot (2,5 \text{ моль})(65,0 - 15,0) \text{ К} = 1559 \text{ Дж}$$

Пример 2.3. При 41,0°C скорость звука в CH_4 равна 466 м/с. Вычислите отношение теплоемкостей γ при этой температуре.

Решение. Согласно соотношению (2.3.17),

$$\gamma = \frac{MC^2}{RT} = \frac{16,04 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 466 \text{ м/с}^2}{8,314 \cdot 314,15 \text{ К}} = 1,33$$

Пример 2.4. Один моль N_2 (г.) при 25,0°C и давлении 1,0 бар претерпевает изотермическое расширение до давления 0,132 бар. Вычислите совершенную при этом работу.

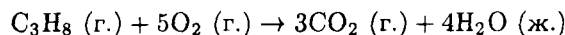
Решение. При изотермическом расширении

$$\text{Работа} = -NRT \ln \left(\frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}} \right)$$

Для идеального газа при постоянной температуре T справедливо $p_{\text{нач}}V_{\text{нач}} = p_{\text{кон}}V_{\text{кон}}$, следовательно,

$$\begin{aligned} \text{Работа} &= -NRT \ln \left(\frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}} \right) = -NRT \ln \left(\frac{p_{\text{нач}}}{p_{\text{кон}}} \right) \\ &= -1,0 \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot 298,15 \text{ К} \cdot \ln \frac{1,0 \text{ бар}}{0,132 \text{ бар}} \\ &= -5,02 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Пример 2.5. Вычислите теплоту сгорания пропана в реакции (при 25°C)



Решение. Находим в таблице теплоты образования при 298,15 К и подставляем в формулу:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= -\Delta_f H_T^0[\text{C}_3\text{H}_8] - 5\Delta_f H_T^0[\text{O}_2] + 3\Delta_f H_T^0[\text{CO}_2] + 4\Delta_f H_T^0[\text{H}_2\text{O}] \\ &= -(-103,85 \text{ кДж}) - 0 + 3(-393,51 \text{ кДж}) + 4(-285,83 \text{ кДж}) \\ &= 2220 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Пример 2.6. Для реакции $\text{N}_2 (\text{г.}) + 3\text{H}_2 (\text{г.}) \rightarrow 2\text{NH}_3 (\text{г.})$ при $T = 298,15 \text{ К}$ стандартная энтальпия реакции равна $-46,11 \text{ кДж/моль}$. Какая энергия выделится, если 1 моль $\text{N}_2 (\text{г.})$ вступает в реакцию с 3,0 молями $\text{H}_2 (\text{г.})$ при постоянном объеме?

Решение. Стандартная энтальпия реакции — это теплота, выделяющаяся при постоянном давлении 1,0 атм. При постоянном объеме никакая механическая работа не производится, поэтому выделяющаяся теплота равна изменению внутренней энергии ΔU . Из соотношения (2.4.9) получаем:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \Delta_r nRT$$

В этой реакции $\Delta_r n = -2$, поэтому

$$\begin{aligned}\Delta_r U^0 &= \Delta_r H^0 - (-2)RT = -46,11 + 2 \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot 298,15 \\ &= -41,15 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Упражнения

2.1. Покажите, что из законов движения Ньютона для потенциальной силы $F = -\partial V(x)/\partial x$, где $V(x)$ — потенциал, следует постоянство суммы кинетической и потенциальной энергий.

2.2. Сколько джоулей теплоты выделяется тормозами автомашины при массе машины 1000 кг и торможении от скорости 50 км/ч до полной остановки? В предположении, что эту теплоту можно было бы использовать для нагревания 1,0 л воды от начальной температуры 30°C, оцените конечную температуру, если теплоемкость воды $\sim 1 \text{ кал/(мл} \cdot \text{град)}$ (1 кал = 4,184 Дж).

2.3. Завод-изготовитель нагревательных спиралей указывает на своих изделиях мощность 500 Вт.

а) Какой ток течет через спираль при напряжении 110 В?

б) Сколько времени потребуется такому нагревателю, чтобы расплавить 1,0 кг льда (0°C), если скрытая теплота плавления льда равна 6,0 кДж/моль?

2.4. Воспользуйтесь соотношением $dW = -pdV$, чтобы доказать следующее:

а) Работа, совершенная при *изотермическом* расширении N молей идеального газа от начального объема $V_{\text{нач}}$ до конечного $V_{\text{кон}}$ равна

$$\text{Работа} = -NRT \ln \frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}}$$

б) Вычислите работу, совершаемую при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от $V_{\text{нач}} = 10,0$ л до $V_{\text{кон}} = 20,0$ л при температуре $T = 350$ К.

в) Повторите те же преобразования, как было сделано в п. а) для идеального газа, для газа Ван дер Ваальса и покажите, что

$$\text{Работа} = -NRT \ln \frac{V_{\text{кон}} - Nb}{V_{\text{нач}} - Nb} + aN^2 \left(\frac{1}{V_{\text{нач}}} - \frac{1}{V_{\text{кон}}} \right)$$

2.5. Газ Ar имеет теплоемкость $C_V = 3R/2 = 12,47$ Дж/(К · моль). Вычислите скорость звука в аргоне при $T = 298$ К, используя соотношение между C_p и C_V для идеального газа. Прделайте то же для N_2 , для которого $C_V = 20,74$ Дж/(К · моль).

2.6. Вычислите скорости звука в He, N_2 и CO_2 , используя соотношение (2.3.17) и значения γ при 15°C из табл. 2.2. Сравните полученные значения с экспериментально измеренными скоростями звука, представленными в той же таблице.

2.7. Соотношение (2.3.5) устанавливает, что для любой системы

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Для газа Ван дер Ваальса энергия $U_{\text{ВдВ}} = U_{\text{ид}} - a(N/V)^2V$, где $U_{\text{ид}} = C_V RT + U_0$ (соотношение (2.2.15)). Воспользуйтесь этими двумя соотношениями и уравнением Ван дер Ваальса и выведите явное выражение для разности между C_p и C_V .

2.8. Вычислите для азота при $p = 1$ атм и $T = 298$ К изменение температуры при адиабатическом сжатии до давления 1,5 атм (для азота $\gamma = 1,404$).

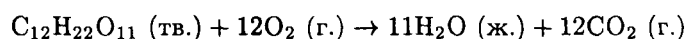
2.9. Соотношение (2.4.11) показывает, что для многих газов эмпирическая молярная теплоемкость хорошо описывается уравнением $C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$. Значения α , β и γ для некоторых газов приведены в табл. 2.3. Пользуясь этой таблицей, вычислите изменение энтальпии одного моля CO_2 (г.) при нагревании от 350,0 до 450,0 К при $p = 1$ атм.

2.10. Пользуясь таблицей термодинамических данных, содержащей теплоты образования соединений при $T = 298,15$ К, вычислите стандартные теплоты реакций для следующих реакций:

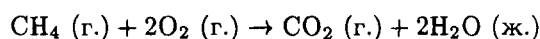
- а) $\text{H}_2 (\text{г.}) + \text{F}_2 (\text{г.}) \rightarrow 2\text{HF} (\text{г.})$
б) $\text{C}_7\text{H}_{16} (\text{г.}) + 11\text{O}_2 (\text{г.}) \rightarrow 7\text{CO}_2 (\text{г.}) + 8\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$
в) $2\text{NH}_3 (\text{г.}) + 6\text{NO} (\text{г.}) \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}_2 (\text{ж.}) + 4\text{N}_2 (\text{г.})$

2.11. Бензин, применяемый как моторное топливо, состоит из смеси углеводородов гептана C_7H_{16} , октана C_8H_{18} и нонана C_9H_{20} . Пользуясь табл. 2.4, оцените энтальпию сгорания 1 г каждого из этих компонентов топлива. При сгорании органическое соединение вступает в реакцию с $\text{O}_2 (\text{г.})$ с образованием $\text{CO}_2 (\text{г.})$ и $\text{H}_2\text{O} (\text{г.})$.

2.12. Вычислите, какое количество энергии выделяется при сгорании 1 г сахарозы, и сравните результат с механической энергией, которую необходимо затратить для подъема 100 кг на высоту 1 м. Соответствующее уравнение реакции имеет вид



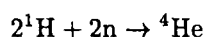
2.13. Рассмотрим реакцию



Предположим, что в реакцию вступают 3,0 моля CH_4 и 2,0 моля O_2 , а начальная степень полноты реакции $\xi = 0$. Каковы концентрации реагентов и продуктов, когда степень полноты реакции ξ достигает 0,25 моль? Сколько тепла выделяется в этот момент? Каково значение ξ , когда прореагирует весь O_2 ?

2.14. Солнце излучает энергию примерно со скоростью $3,9 \cdot 10^{26}$ Дж/с. На сколько изменится масса Солнца за 1 млн лет при такой скорости излучения? (Масса Солнца $2 \cdot 10^{30}$ кг.)

2.15. Вычислите, сколько энергии выделяется в реакции



если масса ^1H 1,0078 а.е.м., масса n 1,0087 а.е.м., масса ^4He 4,0026 а.е.м. (1 а.е.м. = $1,6605 \cdot 10^{-27}$ кг.)

3 ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРЕЛА ВРЕМЕНИ

3.1. Рождение второго начала

Джеймс Уатт (1736–1819), самый известный из учеников Джозефа Блэка, получил (1769) патент на предложенные им модификации парового двигателя Томаса Ньюкомена¹⁾. Вскоре этот двигатель стал служить основным механизмом для получения энергии; применение двигателя Уатта позволяло повсюду достичь несильных ранее скоростей — при добыче угля, во многих процессах в сельском хозяйстве и промышленности и совершило революцию на транспорте. Появившийся на Британских островах революционный способ получения движения из теплоты быстро перепахнул Ламинал и распространился по континентальной Европе.



Джеймс Уатт (1736–1819). (Предоставлено E. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

¹⁾Т. Ньюкомен (1663–1729) в 1712 г. построил паровую машину, которая приводила в действие пивоваренные насосы. *Прим. ред.*



Сади Карно (1796-1832). (Предоставлено E. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

Блестящий французский военный инженер Никола Лепвард Сади Карно (1796-1832) жил в ту самую эпоху быстрой индустриализации Европы. «Всякий знает, — писал он в одном из своих мемуаров, — что тепло может производить движение. В том, что оно обладает огромной движущей силой, в наши дни, когда паровой двигатель приобрел столь широкую известность, не усомнится никто» [1, р. 3]. Его отец Лазарь Карно (1753-1823) и во время Французской революции, и после нее занимал ряд ответственных постов; он внес заметный вклад в развитие механики и математики. Увлечение отца наукой оказало сильное влияние на сына. И отец, и сын Карно имели инженерно-техническое образование и в традиции французских энциклопедистов «питали слабость» к научным обобщениям. Именно эта способность Сади Карно к абстрактному анализу позволила ему сформулировать общие принципы работы парового двигателя.

Размышляя над принципами, лежащими в основе действия парового двигателя, Карно рассмотрел основной процесс, который при этом происходит, т. е. получение «движущей силы», или «работы», если воспользоваться современной терминологией. Карно проанализировал работу, совершаемую **тепловым двигателем**, т. е. механическую работу за счет потока теплоты, и пришел к заключению о существовании принципиального предела работы, которую можно получить от потока данного количества теплоты. Великим открытием Карно стало осознание того, что здесь *отсутствует зависимость от двигателя* и спо-

соба, которым совершается работа, а есть зависимость только от температур, вызывающих поток теплоты. Последующее развитие этого принципа привело ко второму началу термодинамики.

Общий анализ тепловых двигателей Карно изложил в своей единственной научной работе под названием «Réflexions sur la Puissance Motrice de Feu, et sur les Machines Propres à Développer cette Puissance» («Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу») [1]. Карно опубликовал шестьсот экземпляров этой работы за свой счет в 1824 г. В то время фамилия Карно была хорошо известна в научных кругах Франции благодаря Лазарю Карно — отцу Сади. И все-таки книга Сади Карно не привлекла к себе особого внимания ученых. Через восемь лет после опубликования «Размышлений» Сади Карно умер от холеры, и только через год после его смерти книга Карно попала в руки Эмилю Клапейрону (1799–1864), который понял фундаментальное значение содержащихся там выводов и сделал «Размышления о движущей силе огня» достоянием научного сообщества.

ТЕОРЕМА КАРНО

Вот как развивались рассуждения Карно. Прежде всего он заметил: «*Всякий раз, когда существует разность температур, может быть произведена движущая сила*» [1, р. 9]. Каждый тепловой двигатель, производящий работу из потока теплоты, действует между двумя тепловыми резервуарами с неравными температурами. Тепловой двигатель совершает механическую работу при передаче теплоты от горячего резервуара к холодному (рис. 3.1). Затем Карно указал следующее условие производства максимально возможной работы [1, р. 13]:

Необходимое условие максимума (работы) состоит в том, что *в телах, используемых для реализации движущей силы, производимой теплом, не должно происходить никакого изменения температуры, не вызванного изменением объема*. Наоборот, всякий раз, когда это условие выполняется, достигается максимум (движущей силы — пер.). Этот принцип не следует упускать из виду при конструировании теплового двигателя; этот принцип — основа основ. Если этот принцип невозможно соблюсти в точности, то по крайней мере отклоняться от него следует как можно меньше.

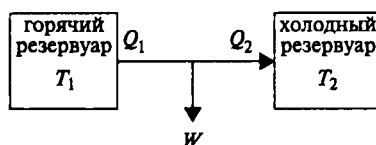


Рис. 3.1. Иллюстрация к фундаментальному выводу Сади Карно: «Всякий раз, когда существует разность температур, может быть произведена движущая сила» [1, р. 9]. Двигатель поглощает теплоту Q_1 из горячего резервуара, превращает ее в работу W и передает остальную теплоту холодному резервуару. Коэффициент полезного действия η определяется соотношением $W = \eta Q_1$. (По калорической теории, которую и использовал Карно, $Q_1 = Q_2$.)

Таким образом, для того чтобы совершить максимально возможную работу, все изменения объема, например расширение газа (пара), который толкает поршень, должны происходить при минимальных градиентах температуры: изменения температуры должны быть обусловлены почти исключительно увеличением объема, а не потоком теплоты, создаваемым температурным градиентом. Именно такой режим достигается в тех тепловых двигателях, в которых поглощение и выделение теплоты происходят при очень медленных изменениях объема, причем внутренняя температура двигателей остается почти постоянной.

Кроме того, в процессе бесконечно медленной передачи теплоты при изменении объема, происходящем при бесконечно малой разности температур между источником теплоты (тепловым резервуаром) и двигателем, функционирование теплового двигателя представляет собой *обратимый процесс*. В обратимом процессе ряд состояний, через которые проходит тепловой двигатель, может быть пройден в обратной последовательности. Обратимый тепловой двигатель может совершать механическую работу W , передавая теплоту от горячего резервуара холодному, но может производить и противоположное действие, передавая *то же* количество теплоты от холодного резервуара горячему, затрачивая при этом *ту же* работу W .

Следующая идея, которую развивает Карно, — это понятие *цикла*: функционировав, тепловой двигатель проходит цикл состояний, т. е. совершив механическую работу за счет потока теплоты, двигатель возвращается снова в исходное состояние, чтобы снова повторить весь цикл. Современный вариант обратимого цикла Карно мы рассмотрим в этом разделе позднее.

Карно показал, что обратимый циклический тепловой двигатель должен производить максимальную работу (движущую силу), но в своих рассуждениях исходил из калорической теории (теории теплорода — *ред.*), согласно которой теплота представляла собой некую неразрушимую субстанцию. Проследим дальнейший ход рассуждений Карно. Если бы какой-нибудь тепловой двигатель мог совершать большее количество работы, чем обратимый циклический двигатель, то можно было бы совершать бесконечное количество работы. Сначала с помощью более эффективного двигателя следовало передать теплоту от горячего резервуара холодному, затем с помощью обратимого теплового двигателя вернуть то же количество теплоты в горячий резервуар. Поскольку прямой процесс дает большее количество работы, чем требуется для совершения обратного процесса, в итоге получается выигрыш в работе. При таких циклических операциях некоторое количество теплоты просто передавалось бы от горячего резервуара холодному и обратно, от холодного резервуара горячему, давая в итоге выигрыш в работе. При неограниченном повторении такого цикла можно было бы совершать неограниченную по величине работу, просто передавая некоторое количество работы туда и обратно между горячим и холодным резервуарами. Карно утверждал, что это невозможно [1, р. 12]:

Это было бы не только вечным движением, но и машиной, способной к неограниченному созданию движущей силы без потребления калорической субстанции или какого-либо другого агента. Такой механизм (машина) полностью противоречит принятым ныне идеям, законам механики и здравой физики. Оно недопустимо.

Следовательно, обратимые циклические тепловые двигатели должны производить максимальную возможную работу. Из такого заключения следует, что все обратимые циклические тепловые двигатели независимо от своей конструкции должны производить одну и ту же работу. Кроме того, и это самое важное, так как все обратимые двигатели производят одну и ту же работу из заданного количества теплоты, производимая обратимым тепловым двигателем работа не зависит от материальных свойств двигателя; она может зависеть только от температур горячего и холодного резервуаров. Итак, самый важный вывод Сади Карно [1, р. 20]:

Движущая сила теплоты не зависит от агентов, используемых для ее реализации; количество этой силы фиксируется только температурами тел, между которыми она реализуется, в конечном счете — передачей калорической субстанции.

Карно не вывел математическое выражение для максимального коэффициента полезного действия обратимого двигателя как функции температур, между которыми он действует. Это было сделано позднее другими исследователями, осознавшими важность заключения, к которому пришел Карно. Тем не менее Карно нашел способ вычисления максимальной работы, которую может совершить двигатель. (Например, Карно пришел к выводу, что «1000 единиц теплоты, идущих от тела, поддерживаемого при температуре 1 градус, к другому телу, поддерживаемому при нуле, производят при действии на воздух 1395 единиц движущей силы» [1, р. 42].)

Хотя в своих рассуждениях Сади Карно использовал калорическую теорию тепла, его более поздние научные заметки свидетельствуют о том, что он признавал неподкрепленность калорической теории экспериментами. Карно понимал, что механическая работа имеет тепловой эквивалент и даже оценил переводной множитель, $\sim 3,7$ Дж/кал (более точно 4,18 Дж/кал) [1–3]. К сожалению, брат Сади Карно Ипполит Карно, ставший владельцем рукописей Сади после его кончины в 1832 г., сделал их достоянием научного сообщества только в 1878 г. [3]. Именно в этом году Джоуль опубликовал свою последнюю работу. К тому времени эквивалентность теплоты и работы и закон сохранения энергии были уже известны благодаря работам Джоуля, Гельмгольца, Майера и других исследователей. (В том же 1878 г. Гиббс опубликовал свою знаменитую работу «О равновесии гетерогенных веществ».)

Блестящее открытие Сади Карно оставалось незамеченным до тех пор, пока в 1833 г. книга Карно не попала в руки Эмиля Клапейрона (1799–1864). Осознав важность работы Карно, Клапейрон изложил ее основные идеи в статье, опубликованной в журнале «Journal de l'École Polytechnique» в 1834 г. Приведенный Карно пример обратимого теплового двигателя Клапейрон иллюстрировал p - V -диаграммой (широко используемой в настоящее время) с подробным математическим описанием. Позднее статью Клапейрона прочитали лорд Кельвин и другие исследователи, которые оценили фундаментальный характер выводов Карно и проанализировали следствия. Именно эти события и привели к формулировке второго начала термодинамики в том виде, в каком мы знаем его сейчас.

Чтобы вывести формулу коэффициента полезного действия, не будем следовать первоначальным рассуждениям Карно потому, что в них теплота рассматривается как некая неразрушимая субстанция. Используем первое начало термодинамики. Для теплового двигателя, представленного на рис. 3.1, закон сохранения энергии приводит к тому, что $W = Q_1 - Q_2$. Это означает, что доля η количества теплоты Q_1 , поглощенной из горячего резервуара, превращается в работу W , т. е. $\eta = W/Q_1$. η называется *коэффициентом полезного действия теплового двигателя*. В соответствии с первым началом термодинамики $W = Q_1 - Q_2$, тогда $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = 1 - (Q_2/Q_1)$. Открытие Карно, состоящее в том, что обратимый тепловой двигатель производит максимальную работу, сводится к утверждению, что коэффициент полезного действия обратимого теплового двигателя максимален, не зависит от свойств теплового двигателя и является функцией только температур горячего и холодного резервуаров:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - f(t_1, t_2) \quad (3.1.1)$$

где $f(t_1, t_2)$ — функция только температур t_1 и t_2 горячего и холодного резервуаров. Температурная шкала (Цельсия и другие шкалы) для t_1 и t_2 в соотношении (3.1.1) не указана. Соотношение (3.1.1) известно под названием **теоремы Карно**. Рассуждения Карно привели к определению абсолютной температуры, которая не зависит от свойств вещества (материи), используемого для измерения температуры.

КОЭФФИЦИЕНТ ПОЛЕЗНОГО ДЕЙСТВИЯ ОБРАТИМОГО ТЕПЛООВОГО ДВИГАТЕЛЯ

Обратимся теперь к выводу формулы коэффициента полезного действия обратимого теплового двигателя. Так как его коэффициент полезного действия максимален, все тепловые обратимые двигатели должны иметь один и тот же коэффициент полезного действия. Следовательно, достаточно вывести коэффициент полезного действия одного конкретного обратимого теплового двигателя. Приведенный ниже вывод показывает также в явном виде, что коэффициент полезного действия двигателя Карно — функция только температуры.

Обратимый двигатель Карно состоит из идеального газа, находящегося между горячим резервуаром при температуре θ_1 и холодным резервуаром при температуре θ_2 . До тех пор пока не установлена тождественность, будем обозначать символом θ температуру, входящую в уравнение состояния идеального газа, а через T — абсолютную температуру (которая, как мы покажем в следующем разделе, определяется коэффициентом полезного действия обратимого цикла). Уравнение состояния идеального газа можно представить в виде $pV = NR\theta$, где θ — температура, измеряемая по изменению какой-нибудь величины, например объема или давления. (Подчеркнем, что измерение температуры по изменению объема носит чисто эмпирический характер; каждая единица температуры просто коррелирует с определенным изменением объема.) Цикл состоит из следующих четырех тактов (рис. 3.2).

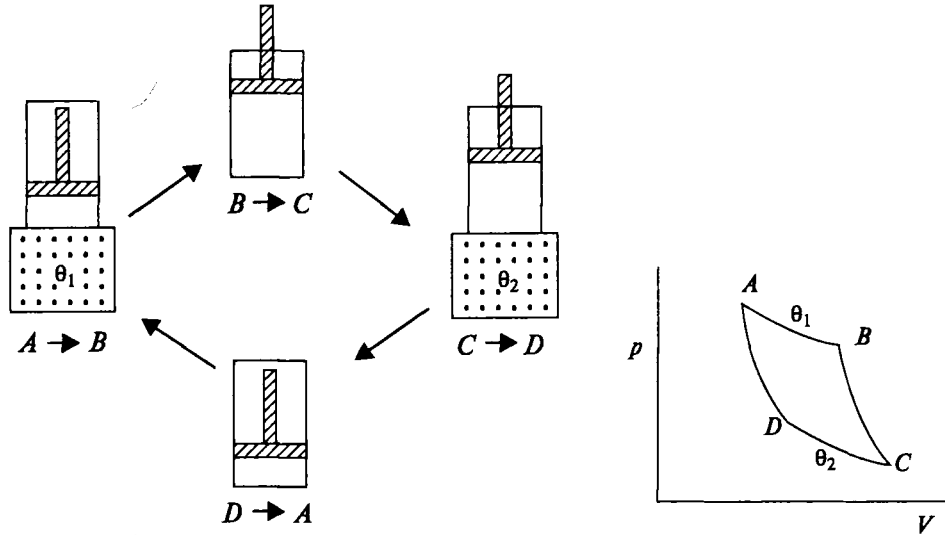


Рис. 3.2. Цикл Карно. Слева — четыре такта цикла Карно, за которые двигатель поглощает теплоту из горячего резервуара, совершает работу и возвращает теплоту холодному резервуару. Справа — изображение этого процесса на p - V -диаграмме, которую использовал Клапейрон, излагая работу Карно.

ТАКТ 1

Газ с начальным объемом V_A (начальное состояние A) контактирует с горячим резервуаром, имеющим температуру θ_1 . Оставаясь в контакте с резервуаром, газ претерпевает *бесконечно медленное обратимое расширение* (так назвал этот процесс Карно) и переходит в состояние B с объемом V_B . Работа, совершаемая газом в таком процессе, равна

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} N \frac{R\theta_1}{V} dV = NR\theta_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (3.1.2)$$

В таком изотермическом процессе теплота поглощается из резервуара. Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры (см. соотношения (1.3.8) и (2.2.15)), энергия газа не изменяется; вся совершенная работа равна поглощенной теплоте. Следовательно, поглощенная из резервуара теплота удовлетворяет соотношению

$$Q_{AB} = W_{AB} \quad (3.1.3)$$

ТАКТ 2

На протяжении второго такта газ находится в тепловой изоляции от горячего резервуара и окружающей среды и совершает адиабатическое расширение из состояния B в состояние C , что приводит к уменьшению температуры от θ_1

до θ_2 . В таком адиабатическом процессе газ совершает работу. Заметив, что на адиабате BC $pV^\gamma = p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$, можно определить совершаемую работу следующим образом:

$$\begin{aligned} W_{BC} &= \int_{V_B}^{V_C} p dV = \int_{V_B}^{V_C} \frac{p_B V_B^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{p_C V_C^\gamma V_C^{1-\gamma} - p_B V_B^\gamma V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma} \\ &= \frac{p_C V_C - p_B V_B}{1-\gamma} \end{aligned}$$

Пользуясь тем, что $pV = NR\theta$, последнее соотношение можно упростить:

$$W_{BC} = \frac{NR(\theta_1 - \theta_2)}{\gamma - 1} \quad (3.1.4)$$

где θ_1 и θ_2 — начальная и конечная температуры при адиабатическом расширении.

ТАКТ 3

На протяжении третьего такта газ находится в контакте с резервуаром, поддерживаемом при температуре θ_2 , и претерпевает изотермическое сжатие до точки D , где объем газа равен V_D ; далее газ адиабатическим сжатием можно вернуть в начальное состояние A . (Объем V_D можно определить, если найти точку пересечения адиабаты, проходящей через точку A , с изотермой при температуре θ_2 .) В этом процессе *над газом* совершается работа, равная

$$W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} p dV = \int_{V_C}^{V_D} N \frac{R\theta_2}{V} dV = NR\theta_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = Q_{CD} \quad (3.1.5)$$

ТАКТ 4

На протяжении заключительного, четвертого, такта адиабатическое сжатие переводит газ из состояния D в начальное состояние A . Так как этот процесс аналогичен такту 2, можно записать, что

$$W_{DA} = \frac{NR(\theta_2 - \theta_1)}{\gamma - 1} \quad (3.1.6)$$

Полная работа, полученная за обратимый цикл Карно, равна

$$\begin{aligned} W &= W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = Q_{AB} - Q_{CD} \\ &= NR\theta_1 \ln \frac{V_B}{V_A} - NR\theta_2 \ln \frac{V_C}{V_D} \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

Используя соотношения (3.1.2), (3.1.3) и (3.1.7), можно вывести формулу коэффициента полезного действия:

$$\eta = \frac{W}{Q_{AB}} = 1 - \frac{NR\theta_2 \ln(V_C/V_D)}{NR\theta_1 \ln(V_B/V_A)} \quad (3.1.8)$$

Для изотермических процессов $p_A V_A = p_B V_B$, $p_C V_C = p_D V_D$, а для адиабатических процессов $p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$ и $p_D V_D^\gamma = p_A V_A^\gamma$. Подставляя эти соотношения в (3.1.8), получаем следующее простое выражение для коэффициента полезного действия:

$$\eta = \frac{W}{Q_{AB}} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1} \quad (3.1.9)$$

В этой формуле θ — температура, определяемая по какому-то свойству (например, по объему при постоянном давлении). Предполагается, что эта температура удовлетворяет уравнению состояния идеального газа. Температура t , измеряемая любым другим эмпирическим способом, например путем измерения объема ртути, связана с θ . Соотношение между θ и t можно обозначить $\theta(t)$, т. е. температура t , измеренная одним способом, равна температуре $\theta = \theta(t)$, измеренной другим способом. Зависимость коэффициента полезного действия от любой другой температуры t может иметь более сложный вид. Но особенно простой вид (3.1.9) имеет зависимость коэффициента полезного действия обратимого теплового двигателя от температуры, удовлетворяющей уравнению состояния идеального газа.

3.2. Абсолютная шкала температур

То, что коэффициент полезного действия обратимого теплового двигателя не зависит от физической и химической природы двигателя, приводит к важному следствию, на которое обратил внимание лорд Кельвин, Уильям Томсон (1824–1907). Следуя работе Карно, лорд Кельвин ввел *абсолютную шкалу температур*. Коэффициент полезного действия обратимого теплового двигателя — функция только температур горячего и холодного резервуаров, не зависящая от материальных свойств двигателя. Кроме того, из первого начала термодинамики следует, что коэффициент полезного действия не может быть больше 1. Эти два факта позволяют определить *абсолютную шкалу температур, не зависящую ни от каких свойств материи*.

Рассматривая два последовательных тепловых двигателя Карно, один из которых действует между температурами t_1 и t' , а другой — между температурами t' и t_2 , можно убедиться прежде всего в том, что функция $f(t_1, t_2)$ в соотношении (3.1.1) определяется отношением соответствующих функций от t_1 и t_2 . Если Q' — количество переданной теплоты при температуре t' , то

$$f(t_2, t_1) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{(Q_2/Q')}{(Q'/Q_1)} = \frac{f(t_2, t')}{f(t', t_1)} \quad (3.2.1)$$

Отсюда функцию $f(t_1, t_2)$ можно представить в виде отношения $f(t_2)/f(t_1)$. Следовательно, коэффициент полезного действия двигателя Карно можно записать в виде

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{f(t_2)}{f(t_1)} \quad (3.2.2)$$



Уильям Томсон (лорд Кельвин) (1824–1907) (Предоставлено E. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

Теперь уже все готово, чтобы, опираясь на коэффициенты полезного действия обратимых тепловых двигателей, определить температуру $T = f(t)$. Получаем абсолютную температуру, измеренную в кельвинах. В абсолютной температурной шкале коэффициент полезного действия определяется соотношением

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.2.3)$$

где T_1 и T_2 — абсолютные температуры холодного и горячего резервуаров. Коэффициент полезного действия, равный 1, определяет абсолютный нуль этой шкалы. **Теорема Карно** утверждает, что обратимые тепловые двигатели имеют максимальный коэффициент полезного действия, задаваемый соотношением (3.2.3).

Сравнивая (3.2.3) и (3.1.9), мы видим, что температура идеального газа совпадает с абсолютной температурой, поэтому можно пользоваться одним и тем же символом T для обозначения обеих температур¹.

Таким образом, для *идеализированного обратимого теплового двигателя*, который поглощает теплоту Q_1 из горячего резервуара, находящегося при аб-

¹Эмпирическая температура t газового термометра измеряется по увеличению объема при постоянном давлении (1.3.9):

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

Уэй-Нюссак обнаружил, что $\alpha \approx \frac{1}{273} (^{\circ}\text{C}^{-1})$. Из этого соотношения следует, что $dV/V = dt/(1 + \alpha t)$. Обратившись к уравнению состояния идеального газа $pV = NkT$, получаем для процессов при постоянном давлении $dV/V = dT/T$. Это позволяет связать абсолютную температуру T с эмпирической температурой t : $T = (1 + \alpha t)$.

солютной температуре T_1 , и отдает теплоту Q_2 холодному резервуару, находящемся при абсолютной температуре T_2 , из (3.2.3) получаем, что

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}} \quad (3.2.4)$$

Все реальные тепловые двигатели, совершающие циклы за конечное время, непременно используют необратимые процессы, такие, как поток теплоты, вызванный градиентом температуры, поэтому коэффициент полезного действия реальных тепловых двигателей меньше, чем у обратимых тепловых двигателей. Действительно, для таких тепловых двигателей коэффициент полезного действия $\eta' = 1 - (Q_2/Q_1) < 1 - (T_2/T_1)$. Отсюда следует, что $T_2/T_1 < Q_2/Q_1$ всякий раз, когда функционирование теплового двигателя сопряжено с использованием необратимых процессов. Таким образом, равенство (3.2.4) выполняется для обратимого цикла. Что же касается необратимого цикла, с которым мы встречаемся в реальности, то для него выполняется *неравенство*

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2} \quad (3.2.5)$$

Это неравенство в дальнейшем будет играть фундаментальную роль.

3.3. Второе начало и понятие энтропии

Все понятия, берущие начало из «Размышлений» Карно, были до конца познаны и их роль осознана после обобщений, предложенных Рудольфом Клаузиусом (1822–1888), который ввел понятие *энтропии* — новой физической величины, столь же фундаментальной и универсальной, как энергия¹⁾.

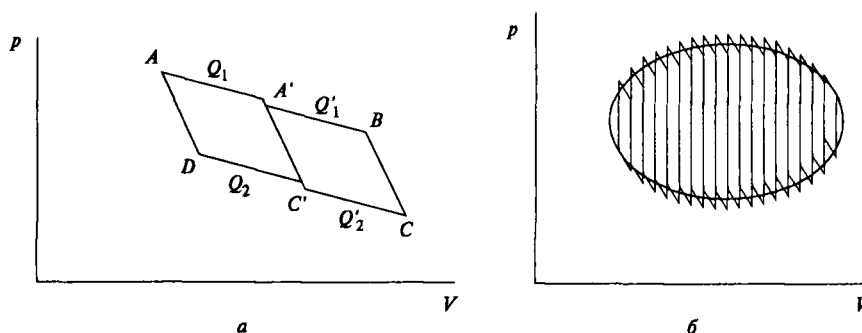


Рис. 3.3. Обобщение цикла Карно, предложенное Клаузиусом.

Клаузиус начал с обобщения выражения (3.2.4), вытекающего из теоремы Карно, на произвольный цикл. Для этого Клаузиус рассмотрел составляющие

¹⁾Рудольф Юлиус Эммануэль Готтлиб в соответствии с традицией своего времени взял себе латинское имя Клаузиус. См. Эткинс П. Порядок и беспорядок в природе. — М.: Мир, 1987. — Прим. ред.



Рудольф Клаузиус (1822–1888). (Предоставлено E. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

циклоп Карно, в которых соответствующие изотермы отличаются на бесконечно малую величину ΔT , как показано на рис. 3.3, а. Пусть Q_1 — количество теплоты, поглощенное при преобразовании из A в A' при температуре T_1 , а Q'_1 — количество теплоты, поглощенное при преобразовании $A'B$ при температуре $(T_1 + \Delta T)$. Аналогичным образом определим Q'_2 и Q_2 для преобразований CC' и $C'D$, происходящих при температурах $(T_2 + \Delta T)$ и T_2 соответственно. Обратимый цикл $AA'BCC'DA$ можно представить в виде суммы двух обратимых циклов $AA'C'DA$ и $A'BCC'A'$, так как адиабатическая работа $A'C'$ в одном цикле компенсирует адиабатическую работу $C'A'$ во втором цикле.

Для обратимого цикла $AA'BCC'D$ можно записать

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q'_1}{T_1 + \Delta T} - \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q'_2}{T_2 + \Delta T} = 0 \quad (3.3.1)$$

Подобное разложение на циклы можно распространить на произвольный замкнутый путь (рис. 3.3, б), рассматривая последний как комбинацию бесконечного числа циклов Карно. Условившись, что $dQ > 0$, если теплота поглощается системой, и $dQ < 0$, если теплота выделяется системой, в случае произвольного замкнутого пути соотношение (3.3.1) можно преобразовать следующим образом:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3.3.2)$$

Отсюда вытекает одно важное следствие: интеграл от величины dQ/T по пути, представляющему собой обратимый процесс из состояния A в состояние B ,

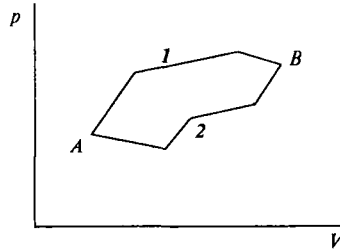


Рис. 3.4. Любая функция, интеграл от которой по произвольному замкнутому пути (например, по циклу Карно, рис. 3.2.) равен нулю, может быть использована в качестве функции состояния. Так как полный интеграл по замкнутому пути от A до B по пути 1 и от B до A по пути 2 равен нулю, получаем $\oint dQ/T = \int_{A, \text{путь } 1}^B dQ/T + \int_{B, \text{путь } 2}^A dQ/T = 0$. Заметим, что вдоль путей 1 или 2 $\int_A^B dQ/T = -\int_B^A dQ/T$. Следовательно, $\int_{A, \text{путь } 1}^B dQ/T = \int_{A, \text{путь } 2}^B dQ/T$, т. е. интеграл от dQ/T от точки A до точки B не зависит от пути. Он зависит только от координат точек A и B .

зависит только от состояний A и B и не зависит от пути (рис. 3.4). Таким образом Клаузиус определил функцию S , которая зависит только от начального и конечного состояний обратимого процесса. Если S_A и S_B — значения этой функции в состояниях A и B , то

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{или} \quad dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.3.3)$$

Задав точку отсчета O , для любого состояния X можно определить новую функцию состояния S как интеграл от dQ/T для обратимого процесса, преобразующего состояние O в состояние X .

Клаузиус ввел эту новую величину S в 1865 г., сопроводив следующим замечанием: «Предлагаю величину S назвать *энтропией* от греческого *τροπή* — *преобразование*» [4, р. 357]¹⁾. Полезность этого определения основана на предположении о том, что любые два состояния могут быть связаны обратимым преобразованием.

Если температура остается фиксированной, то из (3.3.3) следует, что для обратимого потока теплоты Q изменение энтропии равно Q/T . На языке энтропии теорема Карно (3.2.3) превращается в утверждение о том, что в обратимом цикле сумма изменений энтропии равна нулю:

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0} \quad (3.3.4)$$

В обратимом процессе, так как система и тепловой резервуар при обмене теплом имеют одинаковую температуру, изменение энтропии резервуара на любом

¹⁾ Продолжение цитаты: «Я специально так подобрал слово энтропия, чтобы оно было созвучно со словом энергия, так как эти две величины настолько сходны по своему физическому значению, что созвучие их названий кажется мне полезным». См. Этхинс П. Порядок и беспорядок в природе. — М.: Мир, 1987. — Прим. ред.

этапе циклического процесса равно изменению энтропии системы, взятому с обратным знаком.

В *необратимом* цикле с меньшим коэффициентом полезного действия в работу превращается меньшая доля Q_1 (теплоты, поглощенной из горячего резервуара). Это означает, что количество теплоты $Q_2^{\text{необр}}$, переданного холодному резервуару при необратимом процессе, больше, чем Q_2 . Следовательно,

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2^{\text{необр}}}{T_2} < 0 \quad (3.3.5)$$

Так как циклические тепловые двигатели, работающие обратимо или необратимо, возвращаются в свое начальное состояние, то энтропия не изменяется. В то же время теплоты, переданные резервуарам и необратимому двигателю, имеют противоположные знаки, поэтому *полное изменение энтропии тепловых резервуаров есть величина положительная*:

$$\frac{(-Q_1)}{T_1} - \frac{(-Q_2^{\text{необр}})}{T_2} > 0 \quad (3.3.6)$$

если по предположению температуры резервуаров такие же, как температуры, при которых работают двигатели. Для того чтобы обмен теплотой протекал с конечной скоростью, температуры резервуаров T_1 и T_2 должны удовлетворять неравенствам $T_1' > T_1$ и $T_2' < T_2$. В этом случае увеличение энтропии даже больше, чем (3.3.6).

Обобщая (3.3.5) и (3.3.6) на систему, состояние которой изменяется по произвольному циклу, с неравенствами, выполняющимися для обратимого процесса, получаем

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (\text{система}) \quad (3.3.7)$$

Для «внешней среды», с которой система обменивается теплом, так как dQ имеет противоположный знак, имеем

$$\oint \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad (\text{внешняя среда}) \quad (3.3.8)$$

В конце цикла, как обратимого, так и необратимого, никакого изменения энтропии нет, так как система вернулась в начальное состояние. Для необратимых циклов это означает, что система передает больше тепла окружающей среде, обычно в результате превращения механической энергии в теплоту в ходе необратимых процессов. Следовательно, энтропия внешней среды возрастает. Сказанное можно резюмировать следующим образом:

$$\text{для обратимого цикла} \quad dS = \frac{dQ}{T} \quad \oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3.3.9)$$

$$\text{для необратимого цикла} \quad dS > \frac{dQ}{T} \quad \oint dS = 0, \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (3.3.10)$$

Как будет показано в следующем разделе, последнее утверждение можно уточнить, представив изменение энтропии dS в виде суммы двух слагаемых:

$$\boxed{dS = d_e S + d_i S} \quad (3.3.11)$$

Здесь $d_e S$ — изменение энтропии системы, обусловленное обменом энергией и веществом, а $d_i S$ — изменение энтропии, обусловленное необратимыми процессами внутри системы. Для закрытой системы, которая не обменивается веществом с внешней средой, $d_e S = dQ/T$. Величина $d_e S$ может быть положительной и отрицательной, а $d_i S$ — только больше или равной нулю. В циклическом процессе, который возвращает систему в ее первоначальное состояние, полное изменение энтропии должно быть равно нулю

$$\oint dS = \oint d_e S + \oint d_i S = 0 \quad (3.3.12)$$

Так как $d_i S \geq 0$, то $\oint d_i S \geq 0$. Для закрытой системы мы немедленно получаем из (3.3.12) предыдущий результат (3.3.10):

$$\oint d_e S = \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Это означает, что для возвращения системы в начальное состояние энтропия $\oint d_i S$, порождаемая необратимыми процессами внутри системы, должна быть «выброшена» из системы путем передачи теплоты внешней среде. В природе не существует реальной системы, которая могла бы пройти цикл операций и вернуться в начальное состояние, не увеличивая энтропии внешней среды, или, обобщая, Вселенной. *Увеличение энтропии отличает будущее от прошлого, поэтому существует стрела времени.*

ФОРМУЛИРОВКИ ВТОРОГО НАЧАЛА

Открытое Карно ограничение на превращаемость теплоты в работу — одно из проявлений фундаментального ограничения на все процессы, которые протекают в природе, т. е. одно из проявлений второго начала термодинамики. Второе начало может быть сформулировано несколькими эквивалентными способами. Например, его можно сформулировать как утверждение о макроскопической невозможности процесса без каких-либо ссылок на микроскопическую природу вещества:

Невозможно построить двигатель, который работал бы по полному циклу и превращал всю теплоту, поглощаемую из резервуара, в механическую работу.

Выдержанная в макроскопических, операциональных, терминах, такая формулировка вполне понятна. Циклический двигатель, превращающий всю теплоту в работу, схематически изображен на рис. 3.5. Так как резервуар, или «внешняя среда», только теряет теплоту, ясно, что неравенство (3.3.8)

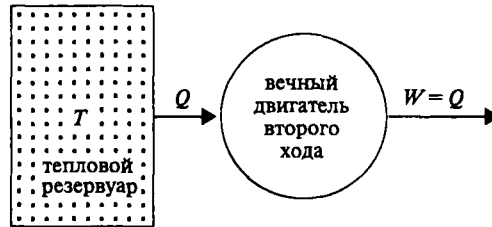


Рис. 3.5. Согласно второму началу термодинамики вечный двигатель второго рода невозможен. Существование такой машины противоречит неравенствам (3.3.7) и (3.3.8).

не выполняется. Такой тепловой двигатель иногда называют *вечным двигателем второго рода*. Второе начало термодинамики утверждает, что такой двигатель невозможен. Нетрудно убедиться, что такая формулировка второго начала эквивалентна теореме Карно (доказательство эквивалентности формулировок мы предоставляем читателю).

Другая формулировка второго начала принадлежит Рудольфу Клаузиусу (1822–1888):

Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более нагретому.

Если бы теплота могла спонтанно переходить от более холодного тела к более горячему, то вечный двигатель второго рода можно было бы реализовать: просто теплота Q_2 , которую циклический тепловой двигатель передает более холодному резервуару, должна самопроизвольно переходить к более горячему резервуару. Результатом стало бы полное превращение теплоты ($Q_1 - Q_2$) в работу.

Как нам уже известно, любая реальная система, которая претерпевает цикл операций и возвращается в свое начальное состояние, функционирует, только *увеличивая* энтропию внешней среды, с которой данная система находится в контакте. Это также означает, что ни на какой ступени цикла сумма изменений энтропии системы и внешней среды не может быть отрицательной. Если бы эта *сумма* была отрицательной, то это означало бы, что можно завершить цикл с помощью обратимого преобразования, не внося никакого вклада в изменение энтропии. Суммарным результатом такого циклического процесса было бы *уменьшение* энтропии. Следовательно, второе начало термодинамики допускает еще одну формулировку:

Сумма изменений энтропии системы и внешней среды не может убывать.

Таким образом, Вселенная как единое целое не может вернуться в начальное состояние. Замечательно, что проведенный Карно анализ тепловых двигателей привел к формулировке космологического принципа. Рудольф Клаузиус лучше всего резюмировал первое и второе начала термодинамики:

Энергия Вселенной постоянна.

Энтропия Вселенной стремится к максимуму.

3.4. Энтродпия в обратимых и необратимых процессах

Полезность понятия энтропии и второго начала термодинамики зависит от нашей способности определить энтропию физической системы так, чтобы ее можно было вычислить. Если определена энтропия *состояния сравнения, или стандартного состояния*, S_0 , то по соотношению (3.3.3) энтропия произвольного состояния S_X может быть получена с помощью *обратимого процесса*, преобразующего состояние O в состояние X (рис. 3.6):

$$S_X = S_0 + \int_0^X \frac{dQ}{T} \quad (3.4.1)$$

(На практике dQ измеряют по теплоемкости C : $dQ = CdT$.) В реальной системе преобразование из состояния O в состояние X вдоль пути I , включающее необратимые процессы, происходит за конечное время. В классической термодинамике предполагается, что любое необратимое преобразование, происходящее в природе, может быть реализовано с помощью обратимого процесса, для которого выполняется соотношение (3.4.1). Иначе говоря, предполагается, что любое необратимое преобразование, приводящее к некоторому изменению энтропии, может быть в точности воспроизведено с помощью обратимого процесса, в котором изменение энтропии обусловлено исключительно обменом теплоты. Так как изменение энтропии зависит только от начального и конечного состояний, то изменение энтропии, вычисленное по обратимому пути, равно изменению энтропии, обусловленному необратимыми процессами. (Некоторые авторы ограничивают приведенное выше утверждение переходами между равновесными состояниями; это ограничение исключает из рассмотрения химические реакции, в которых изменения часто происходят из неравновесного состояния в равновесное.)

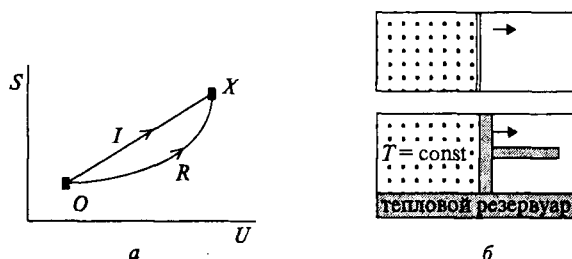


Рис. 3.6. Обратимые и необратимые процессы. *a* — система достигает состояния X из стандартного состояния O по пути I , претерпевая необратимые процессы. Предполагается, что то же самое превращение может быть осуществлено через обратимое преобразование R . *б* — пример необратимого процесса — спонтанное расширение газа в вакуум (*вверху*); то же изменение может быть достигнуто и обратимо (*внизу*) с помощью изотермического расширения газа, происходящего бесконечно медленно так, что количество теплоты, поглощаемой из резервуара, равно работе, совершаемой поршнем. При обратимом изотермическом расширении изменение энтропии может быть вычислено по формуле $dS = dQ/T$.

Процесс обратим только в пределе бесконечной «медленности»: по мере того как приближается идеальная обратимость, скорость процесса стремится к нулю¹⁾. Как заметил Макс Планк в своих «Лекциях» [5, р. 86],

Существуют ли в природе обратимые процессы или не существуют, априори не очевидно.

Но необратимость, если она существует, должна быть универсальной, поскольку спонтанное убывание энтропии в одной системе с помощью надлежащим образом подобранного взаимодействия можно использовать для уменьшения энтропии любой другой системы; спонтанное уменьшение энтропии одной системы влечет за собой спонтанное уменьшение энтропии всех систем. Следовательно, либо все системы необратимы, либо не существует ни одной необратимой системы.

Понятие идеализированного обратимого пути предоставляет удобный способ вычисления изменений энтропии. Однако и это понятие не устанавливает реальной связи между естественно происходящими необратимыми процессами и энтропией. В своей монографии «Природа термодинамики», вышедшей в 1943 г., П. Бриджмен писал по поводу этой проблемы следующее [6, р. 133]:

Почти всегда подчеркивают, что термодинамика занимается изучением обратимых процессов и равновесных состояний и что эта наука не может иметь никакого отношения к необратимым процессам или неравновесным системам, в которых изменения развиваются с конечной скоростью. Причина, по которой равновесные состояния столь важны, достаточно очевидна, если принять во внимание, что и сама температура определена для равновесных состояний. Но признание всеобщего бессилия при описании необратимых процессов представляется, по здравому размышлению, удивительным. Обычно физика не ведает таких пораженческих настроений.

В настоящее время в большинстве курсов термодинамики необратимое преобразование принято отождествлять с **неравенством Клаузиуса**

$$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}} \quad (3.4.2)$$

с которым мы познакомились в предыдущем разделе. Но обычно умалчивают о том, что Клаузиус рассматривал необратимые процессы как неотъемлемую часть формулировки второго начала термодинамики. Составляя свой девятый мемуар, Клаузиус включил необратимые процессы в формализм энтропии и заменил неравенство (3.4.2) другим неравенством [4, р. 363, соотношение (71)]:

$$N = S - S_0 - \int \frac{dQ}{T} \quad (3.4.3)$$

¹⁾ Чем выше скорость релаксационных процессов, тем с большей скоростью может протекать обратимый процесс. — *Прим. ред.*

где S — энтропия конечного состояния, а S_0 — энтропия начального состояния. Клаузиус отождествил изменение энтропии, обусловленное теплообменом с внешней средой, с членом dQ/T . «Таким образом, величина N , — писал Клаузиус, — определяет некомпенсированное *преобразование*» (unkompensierte Verwandlung) [4, р. 363]. Это — энтропия, произведенная необратимыми процессами внутри системы. Хотя величина dQ может быть положительной или отрицательной, из неравенства Клаузиуса (3.4.2) следует, что изменение энтропии, обусловленное необратимыми процессами, должно быть положительным:

$$N = S - S_0 - \int \frac{dQ}{T} > 0 \quad (3.4.4)$$

Клаузиусу принадлежит также следующая формулировка второго начала термодинамики [4, р. 247]: «Некомпенсированные преобразования могут быть только положительными».

Возможно, Клаузиус надеялся предложить (хотя это ему не удалось) способ вычисления величины N , связанной с необратимыми процессами. Термодинамика XIX в. оставалась в ограниченной области идеализированного обратимого преобразования и не располагала теорией, которая устанавливала бы явную связь энтропии с необратимыми процессами. Некоторые авторы высказывали мнение, что энтропия представляет собой физическую величину, которая распределена в пространстве и переносится (см., например, [7]), но теория, которая бы связывала необратимые процессы с энтропией, так и не была сформулирована в XIX в.

Обратив внимание на важность взаимосвязи энтропии и необратимых процессов, Пьер Дюгем (1861–1916) начал развивать необходимый математический аппарат. В своем обширном и трудном для понимания двухтомном труде «Энергетика» [8] Дюгем дал явные выражения для энтропии, произведенной в процессах, которые связаны с теплопроводностью и вязкостью. Некоторые из развитых Дюгемом идей относительно вычисления «некомпенсированной теплоты» появились также в работах польского исследователя Л. Натансона [10] и в работах венской школы, возглавляемой Г. Яуманом [11–13]. В этих работах были развиты понятия потока энтропии и производства энтропии.

Попытки создания теории энтропии продолжались по намеченным направлениям на протяжении XX в., и для широкого класса систем мы располагаем сейчас теорией, в рамках которой изменение энтропии можно вычислить в переменных, характеризующих необратимые процессы. Например, современная теория устанавливает связь между скоростью изменения энтропии и скоростью теплопроводности или скоростями химических реакций. При этом, *чтобы вычислить изменение энтропии, нет необходимости использовать бесконечно медленные обратимые процессы.*

Ссылаясь на рис. 3.6, в классической формулировке энтропии часто утверждают, что вдоль необратимого пути I энтропия может не быть функцией полной энергии и полного объема, т. е. энтропия не определена. Но для широкого класса систем понятие *локального равновесия* делает энтропию вполне определенной величиной, хотя она и не является функцией полной энергии и полного объема в отличие от того, как об этом говорилось в гл. 1.

В своих основополагающих работах по термодинамике химических процессов Теофил Де Донде (1872–1957) включил «некомпенсированную теплоту» Клаузиуса в формализм второго начала с помощью понятия *химического средства*, которое мы рассмотрим в следующей главе. Современный подход включает необратимость в формализм второго начала, давая явные выражения для вычисления энтропии, производимой необратимыми процессами [17–19]. Мы будем придерживаться более общего подхода, в котором наряду с термодинамическими *состояниями* в формализм явно входят и необратимые *процессы*.

Основой общего подхода служит понятие *локального равновесия*. Для очень широкого класса систем, не находящихся в термодинамическом равновесии, такие термодинамические величины, как температура, концентрация, давление и внутренняя энергия, локально остаются вполне определенными, т. е. для таких систем может быть построено разумное термодинамическое описание, в котором такие интенсивные переменные, как температура и давление, вполне определены в любом элементарном объеме¹⁾, а такие экстенсивные переменные, как энтропия и внутренняя энергия, заменены их *плотностями*. Таким образом, термодинамические переменные можно рассматривать как функции положения в пространстве и времени. Это и есть гипотеза *локального равновесия*. Существуют системы, для которых гипотеза локального равновесия не является хорошим приближением, но это исключения из общего правила. Для большинства гидродинамических и химических систем локальное равновесие служит превосходным приближением. Численное моделирование на современных компьютерах молекулярной динамики показало, что если первоначально система находится в таком состоянии, когда температура не вполне определена, то она за короткое время релаксирует в состояние, в котором температура является вполне определенной величиной [20].

Мы можем начать построение современного формализма с разложения изменений энтропии в сумму двух слагаемых [17]:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (3.4.5)$$

где $d_e S$ — изменение энтропии, обусловленное обменом веществом и энергией с внешней средой, а $d_i S$ — изменение энтропии, обусловленное «некомпенсированным преобразованием», т. е. эта энтропия произведена необратимыми процессами внутри системы (рис. 3.7).

Задача состоит в том, чтобы получить явные выражения для $d_e S$ и $d_i S$, представив их в виде функций от экспериментально измеряемых величин. **Необратимые процессы допускают описание на языке термодинамических сил и термодинамических потоков.** Термодинамические потоки вызываются термодинамическими силами, т. е. потоки возникают как следствия сил. На

¹⁾Элементарный объем — физически бесконечно малый объем. Термин ввел Лоренц. По Лоренцу экстенсивная бесконечно малая величина — конечная, но относительно малая часть целого. Например, если имеется 10^3 см^3 газа, то при нормальных условиях в нем содержится $\sim 10^{22}$ молекул. Выделим объем 10^{-8} см^3 . Он содержит $\sim 10^{11}$ молекул. Выделенный объем относительно мал, но в нем содержится достаточное количество молекул, чтобы использовать понятия, имеющие статистический смысл, и определять состояния системы с помощью обычных макроскопических величин. — *Прим. ред.*

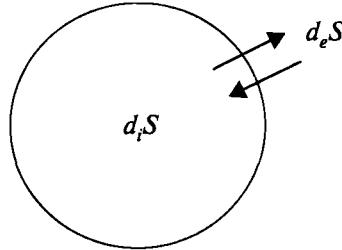


Рис. 3.7. Изменения энтропии в системе включают две составляющие: $d_i S$ — обусловлена необратимыми процессами и $d_e S$ — обусловлена обменом энергией и веществом с окружающей средой. Согласно второму началу термодинамики, $d_i S$ всегда положительна. $d_e S$ может быть и положительной, и отрицательной величиной.

рис. 3.8 схематически показано, что разность (или градиент) температур между смежными частями системы есть термодинамическая сила, вызывающая необратимый поток теплоты. Аналогичным образом, разность концентраций между двумя сложными частями системы есть термодинамическая сила, вызывающая поток вещества. В общем случае необратимое изменение $d_i S$ связано с потоком некоторой величины dX , например теплоты или вещества, за время dt . Для $dX = dQ$, где dQ — количество теплоты, которое передано за время dt ; для $dX = dN$, где dN — количество молей вещества, которые перешли (преобразовались) за время dt . И в том, и в другом случаях изменение энтропии можно представить в виде

$$d_i S = F dX \quad (3.4.6)$$

где F — термодинамическая сила. В этом формализме термодинамические силы должны быть записаны в виде функций термодинамических переменных, таких, как температура и концентрация. В следующем разделе мы покажем, что для потока теплоты на рис. 3.8 термодинамическая сила имеет вид $F = (1/T_{\text{хол}} - 1/T_{\text{гор}})$. Для потока вещества соответствующая термодинамическая сила может быть выражена через **средство**. Понятие средства мы рассмотрим в гл. 4. Все необратимые процессы можно описать на языке термодинамических сил и термодинамических потоков. Изменение энтропии есть сумма всех изменений, вызванных необратимыми потоками dX_k , что позволяет обобщить:

$$\boxed{d_i S = \sum_k F_k dX_k \geq 0} \quad \text{или} \quad \boxed{\frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k \frac{dX_k}{dt} \geq 0} \quad (3.4.7)$$

Неравенство (3.4.7) выражает второе начало термодинамики. Производство энтропии каждым необратимым процессом равно произведению соответствующей термодинамической силы F_k и потока $J_k = dX_k/dt$.

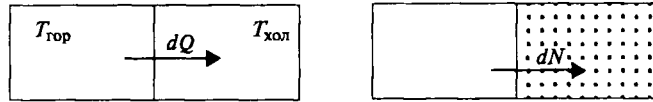


Рис. 3.8. Необратимые процессы, увеличивающие энтропию системы.

Обмен энтропией с внешней средой $d_e S$ можно выразить через потоки теплоты и вещества. Для **изолированных систем**, поскольку обмен энергией или веществом с внешней средой отсутствует, имеем

$$d_e S = 0 \quad \text{и} \quad d_i S \geq 0 \quad (3.4.8)$$

Для закрытых систем, которые обмениваются с внешней средой энергией, но не веществом, справедливы соотношения

$$d_e S = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \quad \text{и} \quad d_i S \geq 0 \quad (3.4.9)$$

В этих соотношениях dQ — количество теплоты, которым система обменялась с внешней средой за время dt . (Таким образом, мы избегаем использования «неполных дифференциалов».)

Для **открытых систем**, которые обмениваются с внешней средой веществом и энергией¹⁾, получаем:

$$d_e S = \frac{dU + pdV}{T} + (d_e S)_{\text{в-во}} \quad \text{и} \quad d_i S \geq 0 \quad (3.4.10)$$

Величина $d_e S_{\text{в-во}}$ означает обмен энтропией, обусловленный потоком вещества, что можно выразить через *химический потенциал*. Понятие химического потенциала мы рассмотрим в следующей главе.

Идет ли речь об изолированных, закрытых или открытых системах, всегда выполняется неравенство $d_i S \geq 0$. Это и есть самая общая формулировка второго начала термодинамики. Такая формулировка имеет еще один важный аспект: она применима не только ко всей системе, но и ко всем подсистемам. Например, если предположить, что система разделена на две подсистемы, то выполняется не только неравенство

$$d_i S = d_i S^1 + d_i S^2 \geq 0 \quad (3.4.11)$$

где $d_i S^1$ и $d_i S^2$ — энтропии, произведенные в каждой подсистеме, но и неравенства

$$d_i S^1 \geq 0, \quad d_i S^2 \geq 0 \quad (3.4.12)$$

Но никогда не может быть такого, чтобы

$$d_i S^1 > 0, \quad d_i S^2 < 0 \quad \text{и} \quad d_i S = d_i S^1 + d_i S^2 \geq 0 \quad (3.4.13)$$

Приведенная выше формулировка второго начала термодинамики строже и отличается большей общностью, чем классическая формулировка, согласно которой энтропия изолированной системы всегда возрастает.

¹⁾ Для открытой системы $dU + pdV \neq dQ$.



Вальтер Нернст (1864–1941) (Предоставлено E. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

Итак, для закрытых систем первое и второе начала термодинамики можно выразить соотношениями:

$$dU = dQ + dW \quad (3.4.14)$$

$$dS = d_i S + d_e S, \quad \text{где } d_i S \geq 0, \quad d_e S = dQ/T \quad (3.4.15)$$

Если предполагается, что преобразование состояния происходит только через обратимый процесс, то $d_i S = 0$, и изменение энтропии обусловлено только потоками теплоты. Тогда получаем соотношение

$$\boxed{dU = TdS + dW = TdS + pdV} \quad (3.4.16)$$

которое встречается в тех курсах термодинамики, которые ограничиваются рассмотрением только идеализированных обратимых процессов. Для открытых систем изменения энергии и энтропии содержат дополнительный вклад от потока вещества. В этом случае, хотя определения теплоты и работы требуют более тщательного рассмотрения, никаких принципиальных трудностей при вычислении dU и $d_e S$ не возникает.

Наконец, следует отметить, что приведенная выше формулировка второго начала позволяет вычислять только *изменения* энтропии. Она не дает способа получать абсолютное значение энтропии. В таком формализме энтропия может быть известна лишь с точностью до аддитивной постоянной. Но в 1906 г. Вальтер Нернст (1864–1941) высказал утверждение, что *при температуре аб*

солютного нуля энтропия любого химически однородного твердого или жидкого тела принимает нулевое значение¹⁾ [21, р. 85]:

$$S \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0 \text{ К} \quad (3.4.17)$$

Этот закон часто называют **третьим началом термодинамики**, или **теоремой Нернста**. Он получил убедительное экспериментальное подтверждение.

Третье начало термодинамики *позволяет находить абсолютное значение энтропии*. Физический смысл третьего начала заключен в поведении вещества при низких температурах, объяснить которое может только квантовая теория. Замечательно, что теория относительности предоставила методы определения абсолютных значений энергии, а квантовая теория — абсолютных значений энтропии.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.3.1. Статистическая интерпретация энтропии

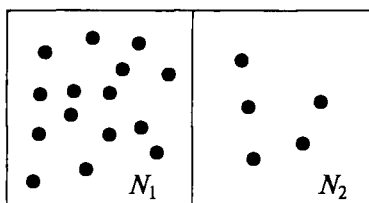
Как показано в этой главе, в основу понятия энтропии как функции состояния положена чисто макроскопическая концепция. Справедливость второго начала термодинамики уходит корнями в реальность необратимых процессов. В отличие от необратимых макроскопических процессов, которые мы наблюдаем вокруг, законы классической и квантовой механики симметричны во времени, т. е. согласно законам механики система, которая может эволюционировать из состояния *A* в состояние *B*, точно так же может эволюционировать из состояния *B* в состояние *A*. Например, спонтанный поток молекул газа из одной части сосуда, где газ имеет большую плотность, в другую часть сосуда, где газ имеет меньшую плотность, и обратный поток (последнее нарушает второе начало термодинамики) согласуются с законами механики. Процессы, которые второе начало термодинамики отвергает как невозможные, не нарушают законов механики. В то же время все необратимые макроскопические процессы, такие, как теплообмен, происходят вследствие движения атомов и молекул, что в свою очередь подчиняется законам механики; теплообмен обусловлен межмолекулярными столкновениями, при которых происходит передача энергии. Каким образом необратимые процессы возникают из обратимого движения молекул? Чтобы примирить обратимость механики с необратимостью термодинамики, Людвиг Больцман (1844–1906) предложил следующее соотношение между микроскопическими состояниями и энтропией:

$$S = k \ln W$$

¹⁾ Методами статистической термодинамики можно показать, что для правильно построенных (идеальных) кристаллических тел при $T = 0$ энтропия $S_0 = R \ln g_0$, где g_0 — вырожденность основного состояния. В многих случаях $g = 1$ и тогда $S_0 = 0$. Это положение не относится к дефектным кристаллам, стеклам, растворам, но и для них можно считать, что $S_0 \approx 0$. — *Прим. ред.*

где W — число микросостояний, соответствующих тому макросостоянию, энтропия которого равна S . Постоянная k , введенная Больцманом, теперь называется постоянной Больцмана; $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Универсальная газовая постоянная равна $R = kN_A$, где N_A — постоянная Авогадро. Следующий пример объясняет физический смысл W . Рассмотрим макросистему — некоторый ящик с газом, и пусть в одной части ящика находятся N_1 молекул, а в другой — N_2 молекул (см. рисунок ниже). Каждая молекула газа может находиться как в одной, так и в другой части ящика. Общее число способов, которыми $(N_1 + N_2)$ молекул можно распределить между этими частями ящика так, чтобы в одной части оказалось N_1 молекул, а в другой N_2 молекул, равно W . Число различных «микросостояний» с N_1 молекулами в одной части ящика и N_2 молекулами в другой составляет

$$W = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!}$$



По Больцману, чем больше W , тем вероятнее, что это макросистема, т. е. система, которая подчиняется статистическим законам. Таким образом, необратимые процессы, происходящие с увеличением энтропии, соответствуют эволюции к наиболее вероятным состояниям. Равновесные состояния отличаются тем, что W достигает максимума. Можно показать, что в приведенном выше примере W достигает максимума при $N_1 = N_2$.

Следует заметить, что введение понятия «вероятности» требует более глубокого обсуждения, которое выходит за рамки нашей книги (не очень строго соответствующие проблемы рассмотрены в [22]). В динамике начальные условия произвольны, и введение вероятности обычно основано на некотором приближении («грубой зернистости»).

3.5. Примеры изменений энтропии, вызванных необратимыми процессами

Чтобы проиллюстрировать, каким образом изменения энтропии связаны с необратимыми процессами, рассмотрим несколько простых примеров. Все системы, в которых происходят эти процессы, представляют собой «дискретные системы», состоящие из двух частей, которые не находятся между собой в равновесии. Непрерывные системы описаны с помощью векторного анализа в ч. IV и V.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Рассмотрим *изолированную систему*, и пусть она состоит как бы из двух частей (в общем случае из i частей, две части взяты для простоты), каждая из которых имеет вполне определенную температуру, т. е. локально находится в равновесии. Пусть эти температуры двух частей составляют T_1 и T_2 соответственно (рис. 3.9), причем $T_1 > T_2$. Обозначим dQ — количество теплоты, которое переходит от горячей части системы к более холодной за время dt . Изолированная система не обменивается энтропией с внешней средой, поэтому $d_e S = 0$. Объем каждой части постоянен, поэтому $dW = 0$. Обмен энергией в каждой части обусловлен только потоком теплоты: $dU_i = dQ_i$, $i = 1, 2$. В силу первого начала термодинамики увеличение количества теплоты в одной части соответствует убыли ее в другой, поэтому $-dQ_1 = dQ_2 = dQ$. Обе части системы, локально находясь в равновесии, характеризуются вполне определенной температурой и энтропией. Полное изменение энтропии системы $d_i S$ равно сумме изменений энтропии каждой части, вызванных потоком теплоты:

$$d_i S = -\frac{dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dQ \quad (3.5.1)$$

Теплота необратимо течет от горячей части к более холодной, т. е. $dQ > 0$, если $T_1 > T_2$, отсюда $d_i S > 0$. В соотношении (3.5.1) dQ и $(1/T_2 - 1/T_1)$ соответствуют dX и F в (3.4.6). Производство энтропии P можно следующим образом выразить через *скорость* потока теплоты dQ/dt :

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \frac{dQ}{dt} \quad (3.5.2)$$

Тепловой поток $J_Q \equiv dQ/dt$ определяется законами теплопроводности, например по закону теплопроводности Фурье $J_Q = \alpha(T_1 - T_2)$, где α — коэффициент теплопроводности вещества. Заметим, что «термодинамический» поток J_Q порождается «термодинамической» силой $F = (1/T_2 - 1/T_1)$. Для скорости производства энтропии из (3.5.2) получаем

$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \alpha(T_1 - T_2) = \frac{\alpha(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2} \geq 0 \quad (3.5.3)$$

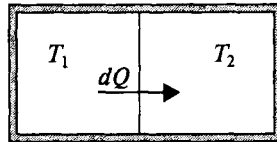


Рис. 3.9. Производство энтропии, обусловленное тепловым потоком. Необратимый поток теплоты между частями системы с неодинаковой температурой приводит к увеличению энтропии. Производство энтропии $P = d_i S/dt$ определяется по формуле (3.5.3).

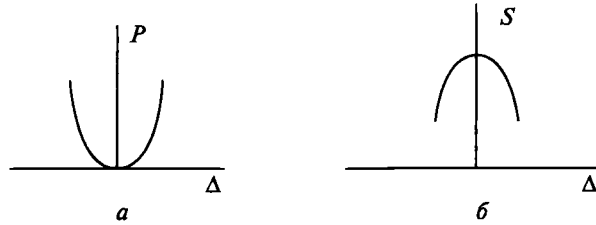


Рис. 3.10. Два эквивалентных способа описания состояния равновесия. *a* — полное производство энтропии $P \equiv d_i S/dt$ как функция разности температур $\Delta \equiv (T_1 - T_2)$ двух частей системы (см. рис. 3.6). В состоянии равновесия производство энтропии обращается в нуль; *б* — в состоянии равновесия систему можно также охарактеризовать, если сказать, что энтропия системы достигает максимума.

Благодаря потоку теплоты от горячей части системы к холодной, температуры этих частей в конце концов выравниваются, и производство энтропии прекращается. Наступает состояние равновесия. В состоянии равновесия производство энтропии обращается в нуль, следовательно, обращаются в нуль и термодинамическая сила F и соответствующий термодинамический поток J_Q . Итак, свойства равновесного состояния можно определить при условии, что в этом состоянии производство энтропии должно полностью прекратиться.

Если полное производство энтропии обозначить $P \equiv d_i S/dt$, то из (3.5.3) следует, что P — квадратичная функция разности температур (отклонения от состояния равновесия) $\Delta \equiv (T_1 - T_2)$. В состоянии равновесия производство энтропии принимает свое минимальное значение, равное нулю. Графически это показано на рис. 3.10, *a*.

Неравновесное состояние, в котором $T_1 \neq T_2$, эволюционирует к равновесному состоянию, в котором $T_1 = T_2 = T_{\text{равн}}$, путем непрерывного возрастания энтропии. Следовательно, энтропия равновесного состояния должна быть больше, чем энтропия любого неравновесного состояния. В гл. 12 мы покажем в явном виде, что при малой разности $\Delta = (T_1 - T_2)$ отклонение от состояния равновесия, соответствующее изменению энтропии ΔS , есть квадратичная функция от Δ , достигающая максимума при $\Delta = 0$ (рис. 3.10, *б*).

Этот пример иллюстрирует общее утверждение о том, что состояние равновесия характеризуется либо минимумом (нуль) производства энтропии, либо максимумом энтропии.

ОБРАТИМОЕ РАСШИРЕНИЕ ГАЗА

Предполагается, что при обратимом расширении газа давление в газе и давление на поршень одинаковы. Если рассматривать расширение газа при постоянной температуре T , вызванное контактом с тепловым резервуаром, изменение энтропии газа равно $d_e S = dQ/T$, где dQ — поток теплоты от резервуара к газу, необходимый для поддержания постоянной температуры. Такова идеальная ситуация. При любом расширении газа, которое происходит за конечное время, давление в объеме газа больше, чем давление на поршень. Если $p_{\text{газ}}$ — давлe-

ние в объеме газа, а $p_{\text{порш}}$ — давление на поршень, то разность $(p_{\text{газ}} - p_{\text{порш}})$ и есть та сила на единицу площади, которая перемещает поршень. В этом случае необратимое приращение энтропии определяется выражением

$$d_i S = \frac{(p_{\text{газ}} - p_{\text{порш}})}{T} dV > 0 \quad (3.5.4)$$

Здесь $(p_{\text{газ}} - p_{\text{порш}})/T$ соответствует «термодинамической силе», а dV характеризует сопряженный с ней «термодинамический поток». Произведение $(p_{\text{газ}} - p_{\text{порш}})dV$ можно идентифицировать с «некомпенсированным теплом» Клаузиуса. Так как изменение объема и разность $(p_{\text{газ}} - p_{\text{порш}})$ имеют одинаковые знаки, $d_i S$ всегда положительна. Изменение энтропии определяется выражением $dS = d_e S + d_i S = dQ/T + (p_{\text{газ}} - p_{\text{порш}})dV/T$. В случае идеального газа внутренняя энергия зависит только от T , поэтому начальная и конечная энергия газа остается одинаковой; теплота, поглощенная из резервуара, равна работе $p_{\text{порш}}dV$, совершенной при перемещении поршня.

3.6. Изменения энтропии, обусловленные фазовыми переходами

В этом разделе мы рассмотрим простой пример обмена энтропией $d_e S$. Изменения фазового состояния системы, переходы из твердого состояния в жидкое или из жидкого состояния в парообразное (рис.1.3), — процессы, удобные для термодинамических расчетов. В точках плавления или кипения выражение для изменения энтропии, связанного с теплообменом, имеет вид $d_e S = dQ/T$, где температура T остается постоянной. Теперь мы располагаем всем необходимым, чтобы без труда рассчитать полное изменение энтропии ΔS , обусловленное теплообменом с внешней средой, т. е. передачей количества теплоты ΔQ . В точке фазового перехода твердое тело — жидкость, если $T_{\text{пл}}$ — температура плавления, имеем¹⁾:

$$\Delta S = \int_0^{\Delta Q} \frac{dQ}{T_{\text{пл}}} = \frac{\Delta Q}{T_{\text{пл}}} \quad (3.6.1)$$

Джозеф Блэк открыл, что скрытая теплота («латентное тепло») превращает твердое тело в жидкость при фиксированной температуре. В общем случае такой фазовый переход происходит при фиксированном давлении, поэтому можно приравнять ΔQ энтальпии плавления $\Delta_m H$. Энтальпия превращения 1 моля твердого вещества в жидкость называется **молярной энтальпией плавления** $\Delta_m H$, соответствующее изменение энтропии — молярной энтропией плавления $\Delta_m S$:

$$\Delta_m S = \frac{\Delta_m H}{T_{\text{пл}}} \quad (3.6.2)$$

¹⁾ Более правильно $\Delta S = \frac{1}{T_{\text{пл}}} \int_0^n \Delta_m H dn = n \frac{\Delta_m H}{T_{\text{пл}}}$, где n — число молей. — Прим. ред.

Таблица 3.1. Энтальпии плавления и испарения ($p = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм}^{\text{а)}}$)

Вещество	$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	$\Delta_m H, \text{ кДж/моль}$	$T_{\text{кип}}, \text{ К}$	$\Delta_v H, \text{ кДж/моль}$
H ₂ O	273,15	6,008	373,15	40,656
CH ₃ OH	175,2	3,16	337,2	35,27
C ₂ H ₅ OH	156	4,60	351,4	38,56
CH ₄	90,68	0,941	111,7	8,18
CCl ₄	250,3	2,5	350	30,0
NH ₃	195,4	5,652	239,7	23,35
CO ₂	217,0	8,33	194,6	25,23
CS ₂	161,2	4,39	319,4	26,74
N ₂	63,15	0,719	77,35	5,586
O ₂	54,36	0,444	90,18	6,820

^{а)} Более обширные данные см. [В, Ф]. Экспериментально установлено¹⁾, что для многих веществ $\Delta_v S \approx 88 \text{ Дж/К}$.

Теплота плавления воды при давлении 1 бар составляет 6,008 кДж/моль, температура плавления льда 273,15 К. При превращении 1 моля льда в воду изменение энтропии составляет $\Delta_m S = 21,99 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$.

Аналогично, если превращение жидкости в пар происходит при постоянном давлении в точке кипения $T_{\text{кип}}$, то **молярная энтропия испарения $\Delta_v S$ и молярная энтальпия испарения $\Delta_v H$** связаны между собой соотношением

$$\Delta_v S = \frac{\Delta_v H}{T_{\text{кип}}} \quad (3.6.3)$$

Теплота испарения воды равна 40,656 кДж/моль. При давлении 1 бар (1 бар = 0,987 атм) вода кипит при 373,15 К; тогда из соотношения (3.6.3) следует: изменение молярной энтропии $\Delta_v S = 108,95 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$, что приблизительно в 5 раз больше изменения энтропии, вызванного плавлением льда. При увеличении объема энтропия возрастает, поэтому в нашем случае, когда при испарении воды происходит значительное увеличение объема (для одного моля воды при $p = 1 \text{ бар}$ примерно с 18 мл до 30 л водяного пара), этот процесс частично отвечает за большее значение $\Delta_v S$. Молярные энтальпии плавления и испарения некоторых веществ приведены в табл. 3.1.

3.7. Энтальпия идеального газа

В качестве последнего примера представим энтропию идеального газа как функцию объема, температуры и числа молей. Для закрытой системы, в которой изменения энтропии обусловлены только потоком теплоты, если изменения объема V и температуры T происходят так, что $d_i S = 0$, то из уравнения

¹⁾ Приближенно выполняемое постоянство энтропии испарения неполярных веществ называется правилом Трутона. — *Прим. ред.*

(3.4.16), как нетрудно видеть, следует, что $dU = TdS + dW$. Если $dW = -pdV$, то, записав dU как функцию от V и T , получим

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + pdV \quad (3.7.1)$$

Для идеального газа $(\partial U/\partial V)_T = 0$, так как энергия U , как показали эксперименты Джоуля и Гей-Люссака (см. разд. 1.3 и соотношение (1.3.6)), зависит только от T . Кроме того, по определению, $(\partial U/\partial T)_V = NC_V$, где C_V — мольная теплоемкость при постоянном объеме, которая, как оказалось, есть постоянная величина. Следовательно, соотношение (3.7.1) можно преобразовать:

$$dS = \frac{p}{T}dV + NC_V \frac{dT}{T} \quad (3.7.2)$$

Используя уравнение состояния идеального газа $pV = NRT$, соотношение (3.7.2) можно проинтегрировать и получить

$$S(V, T) = S_0 + NR \ln V + NC_V \ln T \quad (3.7.3)$$

В этом соотношении экстенсивная величина S как функция от V и N выражена не явно. Так как предполагается, что S_0 не зависит от V и N , энтропию идеального газа обычно выражают следующим образом:

$$S(V, T, N) = N[s_0 + R \ln(V/N) + C_V \ln T] \quad (3.7.4)$$

где $s_0 = S_0/N$. Таким образом, энтропия идеального газа связана логарифмической зависимостью с плотностью числа частиц (число частиц в единичном объеме) и температуры.

3.8. Некоторые замечания относительно второго начала термодинамики и необратимых процессов

Второе начало термодинамики носит весьма общий характер. Но если бы в межмолекулярных силах превалировало дальное действие, например гравитационные силы между частицами, то сразу же возникли бы затруднения, поскольку наша классификация переменных на экстенсивные (пропорциональные объему) и интенсивные (не зависящие от объема) была неприменимой. Например, в этом случае полная энергия U не будет пропорциональна объему. К счастью, гравитационные силы между частицами очень слабы по сравнению с короткодействующими составляющими межмолекулярных сил. Учет гравитационного взаимодействия становится существенным только при переходе к астрофизическим масштабам. В нашей книге мы не будем затрагивать эту проблему.

Общность второго начала термодинамики дает нам мощное средство для понимания термодинамических аспектов реальных систем через использование свойств идеальных систем. Классическим тому примером может служить проведенный Планком анализ излучения, находящегося в термодинамическом

равновесии с веществом (излучение абсолютно черного тела). Планк рассмотрел идеализированные гармонические осцилляторы, взаимодействующие с излучением. Выбор Планка пал на гармонические осцилляторы не только потому, что они являются хорошими приближениями модели молекул, но и потому, что в состоянии теплового равновесия с веществом свойства излучения универсальны и не зависят от конкретной природы того вещества, с которым взаимодействует излучение. Заключение, к которым приводит анализ на основе гармонических осцилляторов и начал термодинамики, должны оставаться в силе для любых других сколь угодно сложных форм вещества.

В современном контексте формулировка, схематически представленная на рис. 3.7, играет основополагающую роль в понимании термодинамических аспектов самоорганизации и эволюции, которые мы наблюдаем в Природе. Если система изолирована, то $d_e S = 0$. В этом случае энтропия системы продолжает возрастать вследствие необратимых процессов и достигает максимально возможного значения в состоянии термодинамического равновесия. В состоянии равновесия все необратимые процессы прекращаются. Когда система начинает обмениваться энтропией с внешней средой, она в общем случае выходит из состояния равновесия, и энтропия, порождающая необратимые процессы, начинает действовать. Обмен энтропией с внешней средой обусловлен обменом теплотой и веществом. Энтропия, «вытекающая» из системы, всегда больше, чем энтропия, поступающая в систему; разность возникает из-за энтропии, производимой необратимыми процессами внутри системы. Как показано в последующих главах, системы, обменивающиеся энтропией с внешней средой, не просто увеличивают энтропию внешней среды, но могут претерпевать весьма сильные спонтанные преобразования, переходя в режим «самоорганизации». *Такие организованные состояния создаются производящими энтропию необратимыми процессами.* Самоорганизующиеся состояния охватывают широкий круг явлений от конвективных структур в жидкостях до биологических явлений. Необратимые процессы служат той движущей силой, которая создает порядок.

Литература

1. *Mendoza E.* (ed.). Reflections on the Motive Force of Fire by Sadi Carnot and other Papers on the Second Law of Thermodynamics by E. Clapeyron and R. Clausius. — Glouster, MA: Peter Smith, 1977.
2. *Kastler A.* L'Oeuvre posthume de Sadi Carnot. — In: Sadi Carnot et l'Essor de la Thermodynamique. A. N. Editor (ed.). — Paris: CNRS, 1974.
3. *Segré E.* From Falling Bodies to Radio Waves. — N.Y.: W. H. Freeman, 1984.
4. *Clausius R.* Mechanical Theory of Heat. — London: John van Voorst, 1867.
5. *Planck M.* Theatise on Thermodynamics. — N.Y.: Dover, 3rd ed., 1945. (Русский перевод: *Планк М.* Лекции по термодинамике Макса Планка. — СПб., 1900.)
6. *Bridgman P. W.* The Nature of Thermodynamics. — Cambridge, MA: Harvard University Press, 1943.
7. *Bertrand J. L. F.* Thermodynamique. — Paris: Gauthiers-Villars, 1887.
8. *Duhem P.* Energétique. — Paris: Gauthiers-Villars, 1911.
9. *Brouzeng P.* Duhem's contribution to the development of modern thermodynamics. — In: Thermodynamics: History and Philosophy. K. Martinás, L. Ropolyi and P. Szegedi (eds.). — London: World Scientific, pp. 72–80, 1991.
10. *Natanson L. Z.* Phys. Chem., **21**, 193 (1896).
11. *Lohr E.* Math. Naturw. Klasse, **339**, 93 (1916).

12. *Jaumann G.* Math. Naturw. Klasse, **120**, 385 (1911).
13. *Jaumann G.* Math. Naturw. Klasse, **95**, 461 (1918).
14. *De Donder T.* Lecons de Thermodynamique et de Chimie-Physique. — Paris: Gauthiers-Villars, 1920.
15. *De Donder T.* L’Affinité. — Paris: Gauthiers-Villars, 1927.
16. *De Donder T., Van Rysselberghe P.* Affinity. — Menlo Park, CA: Stanford University Press, 1936.
17. *Prigogine I.* Etude Thermodynamique des Processus Irreversible. — Liège: Desoer, 1967, 4th ed. (Русский перевод: Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. — М., 1964.)
18. *Prigogine I.* Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. — N.Y.: John Wiley, 1967.
19. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics, 4th ed. — London: Longman, 1967. (Русский перевод: Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966.)
20. *Adler B. J., Wainright T.* Molecular dynamics by electronic computers. — In: Transport Processes in Statistical Mechanics. — N.Y.: Interscience, 1969.
21. *Nernst W.* A New Heat Theorem. — N.Y.: Dover, 1969.
22. *Prigogine I.* The End of Certainty. — N.Y.: Free Press, 1997. (Русский перевод: Пригожин И. Конец определенности. Время, хаос и новые законы природы. — М., Ижевск: РХД, 2000.)

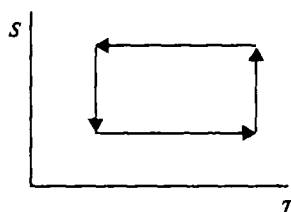
Источники данных

- [A] NBS Table of chemical and thermodynamic properties. J. Phys. Chem. Reference Data, 11, suppl. 2, 1982.
- [B] *Kaye G. W. C., Laby T. H.* (eds.) Tables of Physical and Chemical Constants. — London: Longman, 1986.
- [C] *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics, 4th ed. — London: Longman, 1967. (Русский перевод: Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966.)
- [D] *Emsley J.* The Elements. — Oxford: Oxford University Press, 1989. (Русский перевод: Эмсли Дж. Элементы. — М.: Мир, 1993.)
- [E] *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond. — Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1960. (Русский перевод: Паулинг Л. Природа химической связи. — М.-Л.: Госхимиздат, 1947.)
- [F] *Lide D. R.* (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed. — Ann Arbor, MI: CRC Press, 1944.

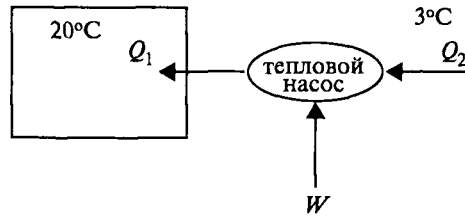
Примеры

Пример 3.1. Постройте S - T -диаграмму для цикла Карно.

Решение. При обратимых адиабатических процессах изменение энтропии равно нулю, поэтому S - T -диаграмма имеет следующий вид:



Пример 3.2. Тепловой насос используется для поддержания температуры внутри дома на уровне 20°C , когда температура снаружи $3,0^\circ\text{C}$. Какова минимальная работа, которую необходимо затратить, чтобы передать 100 Дж теплоты внутрь дома?



Решение. Идеальным тепловым насосом служит обратный цикл Карно, т. е. цикл Карно, который использует работу, чтобы перекачать тепло от системы с более низкой температурой к системе с более высокой температурой. Для идеального насоса $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$. Если $Q_1 = 100$ Дж, $T_2 = 293$ К и $T_1 = 276$ К, то

$$Q_2 = 276 \text{ К}(100 \text{ Дж}/293 \text{ К}) = 94 \text{ Дж}$$

Следовательно, тепловой насос поглощает 94 Дж из внешней среды и передает 100 Дж теплоты внутрь дома. Из первого начала термодинамики следует, что для этого требуется совершить работу $W = Q_1 - Q_2$, равную $100 \text{ Дж} - 94 \text{ Дж} = 6 \text{ Дж}$.

Пример 3.3. Теплоемкость твердого тела равна $C_p = 125,48$ Дж/К. Как изменится энтропия этого тела, если его нагреть от $273,0$ до $373,0$ К?

Решение. Речь идет о процессе теплопереноса, поэтому $d_e S = dQ/T$.

$$\begin{aligned} S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} &= \int_{T_{\text{нач}}}^{T_{\text{кон}}} \frac{dQ}{T} = \int_{T_{\text{нач}}}^{T_{\text{кон}}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \left(\frac{T_{\text{кон}}}{T_{\text{нач}}} \right) \\ &= 125,48 \text{ Дж/К} \ln(373/273) = 39,2 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

Упражнения

3.1. Докажите, что утверждения о невозможности создания вечного двигателя второго рода и теоремы Карно эквивалентны.

3.2. Холодильная установка, работая в обратимом режиме, извлекает 45 кДж теплоты из теплового резервуара и передает 67 кДж теплоты другому резервуару при 300 К. Какую температуру имел резервуар, из которого теплота была извлечена.

3.3. Какую максимальную работу можно получить из 1000,0 Дж теплоты, подведенной к паровому двигателю с температурой горячего резервуара 120°C , если температура конденсатора 25°C ?

3.4. Солнечная энергия (солнечный свет), падающая на Землю, соответствует температуре около 6000°C (что связано с интенсивностью частотных компонент солнечных лучей (длин волн), а не с тем, насколько горячим мы его ощущаем!).

а) Вычислите максимально возможный коэффициент полезного действия солнечной батареи, преобразующей энергию солнечного света в «полезную работу», в предположении, что температура батареи равна $298,15\text{ K}$?

б) На солнечные батареи калькулятора падает 102 Дж солнечной энергии. Какова максимальная энергия, питающая калькулятор?

3.5. Теплота сгорания бензина примерно равна $47,0\text{ кДж/моль}$. Температура работающего бензинового двигателя может быть $750\text{--}1500\text{ K}$. Какова максимальная высота, на которую 5 молей бензина могут поднять самолет массой 400 кг ?

3.6. Удельная теплоемкость C_p вещества задана соотношением

$$C_p = a + bT$$

где $a = 20,35\text{ Дж/К}$ и $b = 0,20\text{ Дж/К}^2$. Как изменится энтропия при увеличении температуры этого вещества от $298,15$ до $304,0\text{ K}$?

3.7. Даны два больших тела, температуры которых равны 70 и 25°C соответственно. Тела находятся в контакте друг с другом. Как изменится энтропия этой системы, если теплоперенос составит $0,5\text{ Дж}$? Если это происходит за $0,23\text{ с}$, то какова скорость изменения энтропии $d_i S/dt$?

3.8. Какова энтропия $1,0\text{ л N}_2$ (г.) при $T = 350\text{ K}$ и $p = 2,0\text{ бар}$, если $S_{0m} = 191,61\text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}$ при $T = 298,15\text{ K}$ и $p = 1\text{ бар}$?

3.9. а) Какова мощность солнечного излучения (энергия на квадратный метр в секунду), достигающего поверхности Земли? Температура солнечного излучения равна примерно $60\,000\text{ K}$. Пользуясь теоремой Карно о коэффициенте полезного действия, оцените максимальную мощность (в ваттах), которая может быть развита солнечной батареей площадью 1 м^2 , при превращении солнечной энергии. (Солнечная постоянная¹⁾ составляет около $1,3\text{ кВт/м}^2$.)

б) Цена на электроэнергию в США в настоящее время составляет $0,8\text{--}0,15\text{ долл./кВт}\cdot\text{ч}$ ($1\text{ кВт}\cdot\text{ч} = 10^3 \cdot 3600\text{ Дж}$). Предположим, что коэффициент полезного действия коммерческих солнечных батарей составляет около 5% и что батареи исправно функционируют в течение 30 лет, вырабатывая в среднем электроэнергию 5 ч/сут . Сколько стоит солнечная установка (включая несколько солнечных батарей) площадью 1 м^2 , чтобы вырабатываемая ею полная энергия обходилась бы около $0,115\text{ долл./кВт}\cdot\text{ч}$? Относительно недостающих данных примите разумные предположения.

¹⁾ Солнечной постоянной называется поток энергии, падающей на Землю. Около трети этой энергии отражается обратно в космическое пространство, т. е. альbedo составляет $\sim 0,3$. — *Прим. ред.*