

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Физический факультет  
Кафедра общей физики

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ и ГОРЕНИЯ  
им. В. В. Воеводского СО РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ МЕХАНИКИ  
им. С. А. Христиановича СО РАН

С. А. Дзюба, В. П. Замураев, А. П. Калинина

## **МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА**

### **Ч. 2. Термодинамика**

Учебное пособие

Новосибирск  
2012

УДК 536.7  
ББК В36я73-1  
З 266

**Дзюба С. А., Замураев В. П., Калинина А. П.** Молекулярная физика: Учебное пособие: в 2 ч. / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2012. Ч. 2. Термодинамика. 172 с.

ISBN 978-5-4437-0118-9

В учебном пособии изложены материалы по разделу «Термодинамика» курса «Молекулярная физика», читаемого на первом курсе физического факультета НГУ. В пособии введены основные термодинамические понятия, 1-е и 2-е начала термодинамики, представление об энтропии; изложена теория термодинамических потенциалов. Рассмотрены различные прикладные вопросы (процесс Джоуля – Томсона, фазовые превращения, растворы и др.).

Предназначено для преподавателей и студентов вузов.

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 гг.

Учебное пособие рекомендовано к изданию ученым советом ИТПМ СО РАН.

Рецензент

д-р физ.-мат. наук, проф. С. С. Кацнельсон

ISBN 978-5-4437-0118-9

© Новосибирский государственный университет, 2012

© Дзюба С. А., Замураев В. П.,  
Калинина А. П., 2012

## Глава 8. Термодинамический подход. Первое начало

### 8.1. Термодинамический подход к описанию молекулярных явлений

Термодинамика возникла в первой половине XIX в. для изучения закономерностей превращения теплоты в механическую работу в тепловых двигателях. Как наука термодинамика сделала первые шаги в работах французского инженера и физика Сади Карно. В дальнейшем развитие термодинамики вышло за рамки указанной технической задачи, центр тяжести исследований переместился в сторону изучения физических закономерностей тепловой формы движения материи. Большой вклад в развитие термодинамики внесли Майер, Джоуль, Клаузиус, Томсон (лорд Кельвин), Гиббс и др.

Основное содержание термодинамики составляет рассмотрение закономерностей теплового движения в системах, находящихся в тепловом равновесии. Пространственные размеры изучаемых в термодинамике макроскопических систем много больше размеров частиц, из которых они состоят, а число этих частиц огромно. Так, в  $1 \text{ см}^{-3}$  воздуха при нормальных условиях содержится около  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул. В одном моле вещества число частиц  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ . В веществе постоянно происходит хаотическое движение атомов и молекул. Из механики известно, что состояние системы из  $N$  частиц может быть описано совокупностью  $N$  радиус-векторов частиц и  $N$  векторов их скоростей (всего  $6N$  переменных). Определенное таким образом состояние называется микросостоянием системы. Задание начальных положений и скоростей частиц однозначно определяет эволюцию системы.

Но если система включает в себя  $N \sim 10^{23}$  частиц, то описание ее на уровне микросостояний не имеет смысла. Опыт показывает, что поведение макроскопической системы вполне характеризует сравнительно небольшое число параметров. Основные

макроскопические параметры – объем системы, давление, температура. Макроскопическая система может включать и силовые поля, например электрическое и магнитное. Есть и другие важные параметры.

## 8.2. Термодинамическое равновесие

Состояние системы называется стационарным, если ее макроскопические параметры с течением времени не изменяются. Если, кроме того, в системе нет никаких потоков массы, энергии, импульса и т. д. в результате действия каких-либо внешних источников, то такое состояние системы называется равновесным (состояние термодинамического равновесия). Макроскопическая система, находящаяся в состоянии термодинамического равновесия, называется термодинамической системой, а описывающие ее состояние величины – термодинамическими параметрами. В состоянии термодинамического равновесия температура во всех частях системы одна и та же.

С молекулярной точки зрения равновесное значение любого параметра термодинамической системы представляет собой некоторое среднее за большой промежуток времени. В тепловом движении молекулы сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда. Столкновения сопровождаются резкими изменениями величины скорости и направления движения молекул. Но макроскопическое состояние системы при этом не изменяется. Во всяком случае, время существования его является достаточно большим для проведения измерений, поэтому измеряются усредненные величины.

Если изучается часть полной системы, то оставшуюся часть называют окружающей средой, или окружением. Более абстрактно окружение можно рассматривать как термостат, который налагает некоторые условия на изучаемую систему (например, условие постоянства температуры, давления и т. д.). Между

термодинамической системой и термостатом или в общем случае между термодинамическими системами возможны три вида взаимодействия.

1. Механическое взаимодействие, когда одна система совершает работу над другой с помощью механических или электрических сил.

2. Тепловое взаимодействие, при котором происходит передача энергии в виде теплоты посредством теплопроводности или теплового излучения. Стенка, через которую тепловое взаимодействие невозможно, называется адиабатической. Стенками, приближающимися по своим свойствам к адиабатической, являются, например, стенки сосудов Дьюара.

3. Материальное взаимодействие, которое состоит в обмене веществом между двумя системами. Полупроницаемая мембрана обеспечивает такое взаимодействие. Материальное взаимодействие происходит при фазовых переходах (например, жидкость–пар), между двумя растворами различной концентрации, разделенных полупроницаемой мембраной, и т. д.

Если рассматривать термостат как источник, действующий одним из этих способов, то его можно называть источником работы, тепловым резервуаром (тепловой баней) или источником (резервуаром) частиц. Обычно принимают, что источник (резервуар) намного больше системы и что он остается в заданном равновесном состоянии независимо от того, какое влияние он оказывает на систему, находящуюся с ним в контакте.

Макроскопическая система, не обменивающаяся с внешними телами ни энергией (в том числе и излучением), ни веществом, называется *изолированной*.

В термодинамике постулируется, что изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может. Этот постулат получен в результате обобщения многочисленных опытных данных.

Постулат исключает из рассмотрения явления, связанные с большими самопроизвольными отклонениями от равновесного состояния, и исключает из рассмотрения системы, для которых равновесное состояние вообще невозможно. В рамках статистической физики показывается, что постулат не является абсолютным законом природы, а выражает лишь наиболее вероятное поведение системы. Никогда не прекращающееся движение молекул приводит к спонтанным отклонениям системы от равновесия (флуктуациям). Для макроскопических систем эти флуктуации малы, и ими можно пренебречь. Термодинамический подход становится неправомерным для систем с малым числом степеней свободы. При относительно небольшом числе частиц флуктуации становятся большими.

Опыт показывает, что если две системы  $A$  и  $B$ , находящиеся в равновесных состояниях, привести в тепловой контакт, то они или остаются по-прежнему в состоянии термодинамического равновесия, или спустя некоторое время в результате обмена энергией переходят в другое равновесное состояние. При этом равновесие не нарушается, если устранить тепловой контакт, а затем снова его восстановить. Если имеются три равновесные системы  $A$ ,  $B$  и  $C$  и если системы  $A$  и  $B$  порознь находятся в равновесии с системой  $C$ , то системы находятся в термодинамическом равновесии и между собой (это свойство *транзитивности* термодинамического равновесия). Указанное условно можно записать так:

$$A \sim C, B \sim C \rightarrow A \sim B. \quad (8.1)$$

Из свойства транзитивности как раз и возникает понятие температуры. Ранее, в главе 1, мы ввели температуру как среднюю кинетическую энергию молекул в идеальном газе. Было показано, что при тепловом контакте двух газов их температуры выравниваются. Здесь мы будем говорить о температуре как

некоторой характеризующей систему величине  $T$ , выравнивающейся при тепловом контакте любых по своим физическим или химическим свойствам систем. Несколько позже мы покажем, что обе формулировки эквивалентны. Свойство (8.1) позволяет сравнивать значения величины  $T$  у разных систем, не приводя их в непосредственный тепловой контакт, а пользуясь каким-либо третьим телом.

Необходимо еще установить, какая температура больше, а какая меньше. Для этого вводится дополнительное условие: полагается, что при подводе к телу энергии при постоянных внешних параметрах температура его повышается.

Классическая термодинамика рассматривает только такие изменения состояния системы, в которых начальное и конечное состояния являются равновесными. Промежуточные состояния могут быть любыми (в том числе неравновесными). Изменения (процессы) в системе могут происходить сами по себе или под действием контакта с другими системами.

Самопроизвольный переход системы в равновесное состояние называется релаксационным процессом, или релаксацией, а время, затраченное на такой переход, – временем релаксации. Релаксационные процессы – это процессы выравнивания. Они относятся к неравновесным процессам.

Реальные процессы в системе, происходящие под действием контакта с другой системой, также неравновесные. Но в ряде случаев они моделируются равновесными процессами. Чтобы лучше понять, что такое неравновесный процесс, нужно разобраться с тем, что представляют собой равновесные процессы.

Процесс называется равновесным, или квазистатическим, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система все время находится в равновесных состояниях. Другими словами, если изменение внешних параметров, а следовательно, и состояния системы происходит настолько медленно, что в системе в каждый момент времени

успевают установиться равновесное состояние, то процесс будет равновесным. Пусть  $\Delta t$  – характерное время изменения внешних параметров, а  $\tau$  – время релаксации. Чтобы процесс можно было считать равновесным, должно выполняться условие  $\Delta t \gg \tau$ . При его выполнении система будет проходить через непрерывную последовательность равновесных состояний.

Эта цепочка состояний может быть пройдена в обратном направлении, и в этом смысле равновесный процесс обратимый. Неравновесные процессы являются необратимыми.

Неравновесные процессы возникают при быстром изменении внешних условий, при наличии значительной начальной неоднородности в распределении параметров и т. д. Помимо релаксационного, неравновесными процессами являются, например, разлет газа в пустоту, теплообмен между телами с различной температурой и др.

Равновесные процессы являются всегда некоторым приближением к реальной ситуации. Поэтому выводы термодинамики для равновесных процессов играют роль своего рода предельных теорем.

Термодинамические параметры системы подразделяются на *интенсивные* и *экстенсивные*. К первым относятся параметры, не зависящие от массы или числа частиц в системе (например, давление, температура). Параметры, пропорциональные массе или числу частиц, называются экстенсивными, или аддитивными (например, энергия, объем и др.). Экстенсивные параметры характеризуют систему в целом, интенсивные имеют смысл (принимают определенные значения) в каждой точке системы.

### 8.3. Уравнение состояния

Опыт показывает, что для газов и жидкостей в равновесном состоянии давление, объем и температура находятся в функциональной зависимости:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (8.2)$$

Это уравнение состояния сжимаемых сред в общем виде. В термодинамике его еще называют термическим уравнением состояния. Вид функциональной зависимости в (8.2) различен для разных сред. Для идеального газа термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона – Менделеева (см. (1.25)):

$$pV = nkT, \text{ или } pV = m/\mu RT, \text{ или } pV = \nu RT.$$

Здесь  $\nu$  – число молей газа,  $\nu = m/\mu$ ,  $m$  – его масса,  $\mu$  – молекулярный вес,  $R = kN_A = 8,314$  Дж / (моль · К) – универсальная газовая постоянная.

Реальные газы лишь приблизительно следуют уравнению Клапейрона – Менделеева.

Из самого факта наличия уравнения состояния следует ряд важных соотношений между экспериментально измеряемыми величинами. Действительно, уравнение (8.2) задает функции  $p = p(V, T)$ ,  $V = V(p, T)$  или  $T = T(p, V)$ . Рассмотрим следующие физические величины, которые можно измерить экспериментально.

а) Изобарический коэффициент теплового расширения ( $p = const$ ):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

б) Термический коэффициент давления ( $V = const$ ):

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

в) Изотермическая сжимаемость ( $T = const$ ):

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Из уравнения (8.2), как уже было сказано, следует, что давление является функцией объема и температуры:  $p = p(V, T)$ . Тогда можно записать полный дифференциал:

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT.$$

Отсюда при  $p = const$  имеем

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (8.3)$$

или

$$\frac{p\beta\kappa}{\alpha} = 1.$$

#### 8.4. Внутренняя энергия, работа, количество теплоты

Внутренняя энергия термодинамической системы определяется как полная энергия, заключенная в системе (за вычетом кинетической и потенциальной энергии ее центра масс). С точки зрения молекулярных представлений внутренняя энергия системы равна сумме кинетической энергии теплового движения молекул и энергии их взаимодействия.

Внутренняя энергия  $U$  является функцией температуры  $T$  и внешних параметров – давления, объема и др.:

$$U = U(p, V, T, \dots). \quad (8.4)$$

Это уравнение называют еще калорическим уравнением состояния. Оно устанавливается опытным путем. Его также можно получить методами статистической физики. Если известно термическое уравнение состояния, то, пользуясь аппаратом термодинамики, можно найти зависимость внутренней энергии от внешних параметров.

Газы – простые системы, состояние которых описывается двумя термодинамическими параметрами, третий исключается уравнением состояния (8.2). Если использовать как параметры температуру  $T$  и объем  $V$ , то калорическое уравнение состояния для газов (8.4) имеет вид

$$U = U(T, V). \quad (8.5)$$

Энергия молекул идеального газа определяется только их кинетической энергией, взаимодействием между молекулами пренебрегается. Как следует из формулы (1.22), для одноатомного газа

$$U = \nu \frac{3}{2} RT. \quad (8.6a)$$

Для многоатомных газов, как следует из гл. 4, коэффициент при температуре может быть больше, чем  $\frac{3}{2}R$ . Его называют теплоемкостью при постоянном объеме  $c_V$ . Для этих газов

$$U = \nu c_V T. \quad (8.6b)$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема (что физически понятно, так как нет взаимодействия между

молекулами). Впервые независимость внутренней энергии идеального газа от объема была установлена в результате опытов Гей-Люссака и Джоуля (закон Джоуля).

Если находящийся в сосуде под поршнем газ начнет расширяться (рис. 8.1), он будет совершать работу:

$$\delta A = Fdx = pSdx = pdV, \quad (8.7)$$

где  $p$  – внешнее давление (предполагается, что других внешних сил, кроме сил давления, нет).

Несложно получить выражение для  $\delta A$  и в случае, когда газ находится в эластичной оболочке, а внешнее давление также равно  $p_e$  (рис. 8.2). Пусть на участке  $dS$  оболочка перемещается по внешней нормали на  $dn$ . Тогда  $\delta A = pdS \cdot dn$ . Произведение  $dS \cdot dn$  дает элементарный объем, а интегрирование по  $S$  приводит к искомому выражению.

При изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$  работа сжимаемой среды (не только газа) в равновесном процессе выражается интегралом (речь идет о работе сил давления)

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (8.8)$$

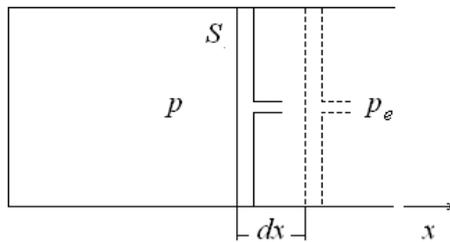


Рис. 8.1

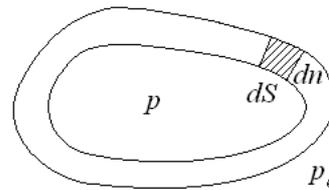


Рис. 8.2

Элементарная работа в общем случае (и, в частности, выражение (8.7) для газа) не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния. Поэтому для дифференциально малой работы используется специальное обозначение, отличающее ее от полных дифференциалов. Соответственно криволинейный интеграл (8.8) зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Это становится особенно ясным, если рассмотреть графическую интерпретацию работы на  $(p, V)$ -диаграмме (рис. 8.3).

Произведение  $p dV$  дает площадь элементарного прямоугольника (см. рис. 8.3, *a*).

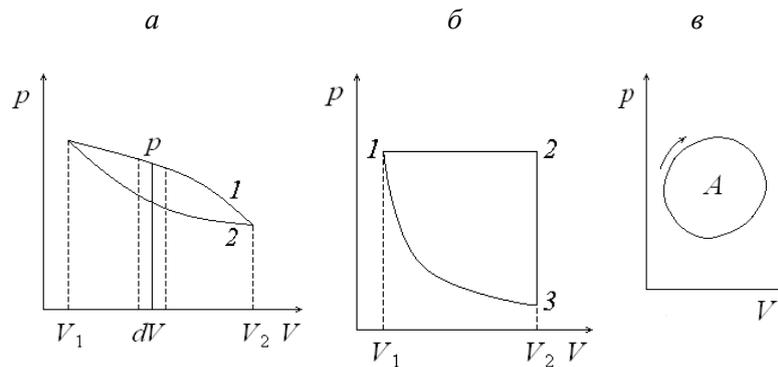


Рис. 8.3

Интегрирование по  $V$  (суммирование элементарных прямоугольников) дает всю площадь под кривой: работа численно равна площади под кривой перехода. Кривые 1 и 2 на рис. 8.3, *a* соответствуют двум разным процессам при одном и том же начальном и совпадающих конечных состояниях. Для процесса 1 площадь больше.

Итак, работа системы не определяется только начальным и конечным состояниями, а зависит еще от процесса перехода. Другими словами, не существует величины  $A$ , приращением или убылью которой была бы  $\delta A$ . Работа имеет смысл лишь при

указании условий сжатия или расширения газа. Если задана кривая  $p = p(V)$ , то интеграл в выражении (12.2) можно вычислить. Просто это сделать для идеального газа. Его термическое уравнение состояния имеет вид (8.3). В изотермическом процессе  $T = const$ , на диаграмме рис. 8.3, б процесс задается гиперболой 1–3 и работа

$$A_{13} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = \nu RT \cdot \ln(V_2/V_1) \quad (8.9)$$

– площадь под этой гиперболой.

В изобарическом процессе  $p = const$  и работа

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$$

– площадь под отрезком 1–2 прямой на рис. 8.3, б, параллельной оси  $V$ . Из точки 2 на диаграмме рис. 8.3, б можно перейти в точку 3 по изохоре 2–3 ( $V = const$ ), при этом работа не будет совершаться. Переходы из точки 1 в точку 3 по изотерме и изобаре-изохоре сопровождаются разной величиной произведенной работы.

При круговом процессе работа  $A$  численно равна площади цикла (см. рис. 8.3, в). Если точка, изображающая состояние системы, перемещается по часовой стрелке, то работа системы положительна, а если цикл проходит в направлении против часовой стрелки, то отрицательна. Следует еще раз подчеркнуть, что равновесное состояние газа вполне определяется заданием двух параметров, например  $T$  и  $V$  или  $p$  и  $V$  (третий параметр находится из уравнения (8.2)). На диаграмме равновесное состояние газа изображается точкой, а равновесный процесс – кривой.

Энергия, передаваемая системе при тепловом контакте (или отнимаемая от нее), называется *теплотой*. Интуитивно это понятно

как нагрев более холодного тела при контакте с более горячим, и наоборот. Количество теплоты считается положительным, если система ее получает, и отрицательным – если она ее отдает.

Как и работа, количество теплоты зависит от процесса. Ее элементарные количества  $\delta Q$  не являются полными дифференциалами, для них, как и для элементарной работы, вводится специальное обозначение.

Если изменение состояния некоторой массы газа происходит квазистатически при постоянном давлении, то работа, связанная с изменением объема, равна  $A = p(V_2 - V_1)$ , и если не производится никакой другой работы, то из первого начала следует  $Q = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$ . Удобно ввести функцию

$$H = U + pV, \quad (8.10)$$

называемую энтальпией, и записать

$$Q = H_2 - H_1, \quad (8.11)$$

т. е. изобарический подвод теплоты приводит к изменению энтальпии газа.

### 8.5. Первое начало термодинамики

Из механики известно, что для изолированной системы полная механическая (кинетическая и потенциальная) энергия сохраняется, когда все действующие в системе силы являются консервативными. Оказалось, что закон сохранения энергии остается справедливым и при тепловом контакте тел, если только считать эквивалентными формы изменения энергии системы за счет перехода теплоты и проделанной работы.

Тогда согласно закону сохранения энергии при переходе системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2

изменение внутренней энергии является разностью получаемой системой от окружающей среды теплоты и произведенной этой системой работы, т. е.

$$U_2 - U_1 = Q - A \quad (8.12)$$

или

$$Q = U_2 - U_1 + A.$$

Это математические выражения первого начала термодинамики. Отметим, что, хотя полученная теплота  $Q$  и произведенная работа  $A$  зависят от процесса, их разность является функцией состояния. В дифференциальной форме равенство (8.12) выглядит как

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - pdV \quad (8.13)$$

(с учетом (8.7)).

Если в систему включить и окружающую среду, то энергия такой полной системы остается постоянной: одни части полной системы отдают теплоту, другие получают ее; одна часть системы совершает положительную работу над другой, последняя же, наоборот, совершает отрицательную работу. Однако полная система не совершает работу, не получает теплоту. Полная система является изолированной (замкнутой) системой.

Система, заключенная в адиабатическую оболочку, называется адиабатически изолированной. В этом случае подвод и отвод теплоты отсутствуют (как отсутствует и материальное взаимодействие) и

$$U_2 - U_1 = -A.$$

Уравнения (8.12) и (8.13) имеют место для равновесных и неравновесных процессов.

### 8.6. Обратимые и необратимые процессы

Процессы в изолированной системе могут быть обратимыми и необратимыми.

Процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2 называется обратимым, если возвращение этой системы в исходное состояние 1 можно осуществить без каких-либо изменений в окружающих внешних телах. В противном случае процесс называется необратимым.

Примером необратимого процесса может служить переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому при тепловом контакте между ними. Из опыта известно, что обратный переход не происходит (подробнее об этом речь пойдет ниже).

Необратимым является процесс получения теплоты трением.

Расширение газа в пустоту происходит также необратимо. В этом процессе работа внешних сил отсутствует, нет подвода теплоты, внутренняя энергия газа сохраняется. Чтобы сжать газ и вернуть его в исходное состояние, необходимо совершить работу и отнять от газа теплоту, так как при сжатии он нагревается.

Необратим и процесс диффузии. При диффузии каждый из газов расширяется без совершения работы и подвода теплоты.

Данное выше определение обратимого процесса является наиболее общим. В термодинамике обычно рассматриваются обратимые процессы в узком смысле слова, когда система при возвращении в исходное состояние проходит ту же последовательность состояний, что и в прямом процессе. Ясно, что такие процессы должны быть квазистатическими (равновесными). Неквазистатический процесс идет со скоростью, отличной от нуля. Эта скорость должна входить в число внутренних параметров, определяющих состояние системы. Состояния системы в прямом и

обратном процессах не могут быть тождественными – они всегда будут отличаться направлением скоростей. Это различие исчезает в пределе, когда процесс идет квазистатически, т. е. бесконечно медленно.

Справедливо и обратное. Если параметры системы в состоянии равновесия определяются внешними условиями однозначно, то всякий квазистатический процесс является обратимым в узком смысле. При квазистатическом процессе скорость изменения состояния системы становится бесконечно малой и перестает быть параметром, характеризующим систему; в любой момент времени система оказывается в равновесном состоянии. Оговорка об однозначности существенна. Если внешними воздействиями система выведена из положения равновесия, то при устранении этих воздействий она должна вернуться в прежнее равновесное состояние. Если однозначности нет, система может перейти в другое равновесное состояние.

Понятие обратимого процесса очень важно в термодинамике. В частности, всякий квазистатический круговой процесс может происходить как в прямом, так и обратном направлениях. В этом случае говорят об обратимом цикле.

### 8.7. Теплоемкость

Пусть к системе в некотором равновесном процессе подводится количество теплоты  $\delta Q$ . Будем считать, что процесс осуществляется таким образом, что сохраняется какой-либо параметр системы – объем, давление или что-нибудь другое. Эту постоянную величину будем обозначать для общности как  $x$ . При подводе тепла увеличивается температура системы на  $dT$ . Величину

$$c_x = \delta Q/dT \quad (8.14)$$

называют теплоемкостью системы для такого процесса.

Теплоемкость определяет количество теплоты, необходимое для изменения температуры на 1 К. Когда масса тела равна единице, теплоемкость называют удельной. Если количество вещества измеряют в молях, то говорят о молярной теплоемкости, т. е. теплоемкости одного моля.

Так как величина  $\delta Q$  зависит от процесса, то теплоемкость также определяется процессом. Одна и та же система в зависимости от происходящего в ней процесса обладает различными теплоемкостями. Численно величина  $c_x$  изменяется в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$  (в зависимости от  $x$ ).

С определением теплоемкости тесно связано понятие о термостате. Термостат – тело с настолько большой теплоемкостью ( $c \rightarrow \infty$ ), что его температура при теплообмене с какой-либо системой не изменяется.

Согласно определению понятия «более высокая температура» принимается, что теплоемкость при постоянном объеме положительна:

$$c_V > 0.$$

Из (8.13) и (8.5) следует, что

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

Отсюда

$$c_x = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x. \quad (8.15)$$

В частности, если процесс протекает *изохорически* (постоянной величиной  $x$  является объем  $V$ ), то система имеет теплоемкость при постоянном объеме:

$$c_V = (\partial U / \partial T)_V. \quad (8.16)$$

Если процесс *изобарический*, то система обладает теплоемкостью при постоянном давлении:

$$c_p = c_V + ((\partial U / \partial T)_V + p)(\partial V / \partial T)_p. \quad (8.17)$$

Для идеального газа согласно (8.6) внутренняя энергия не зависит от объема и является функцией только температуры, т. е.

$$(\partial U / \partial V)_T = 0.$$

Кроме того, для идеального газа  $(\partial V / \partial T)_p = R/p$  (для одного моля). Тогда разность молярных теплоемкостей при постоянных давлении и объеме равна

$$c_p - c_V = R. \quad (8.18)$$

Это соотношение называется соотношением Майера. Оно справедливо только для идеального газа. Для реальных газов соотношение Майера можно применять только приближенно (при невысоких давлениях).

Теплоемкость  $c_V$  можно найти опытным путем или вычислить методами статистической физики (зависимость  $c_V$  от объема можно установить и в рамках термодинамики, если известно термическое уравнение состояния). То же самое относится к теплоемкости  $c_p$ .

Формально можно говорить и о теплоемкости для изотермического процесса  $c_T = \pm \infty$ , а также для адиабатического процесса  $c_{ad} = 0$ .

Так как для идеального газа  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ , то из формулы (8.16) следует, что его теплоемкость  $c_V$  также не зависит от объема, и если ее зависимость от температуры известна, то может быть найдена внутренняя энергия:

$$U = \nu \int c_V dT + const, \quad (8.19)$$

где  $\nu$  – число молей,  $c_V$  – молярная теплоемкость. При постоянной теплоемкости  $c_V$  интегрирование дает результат (8.6б).

Рассмотрим *адиабатический процесс*. Для одного моля идеального газа первое начало термодинамики с учетом (8.19) принимает вид

$$\delta Q = c_V dT + p dV. \quad (8.20)$$

Для адиабатического процесса  $\delta Q = 0$  и

$$c_V dT + p dV = 0. \quad (8.21)$$

Из уравнения состояния следует:  $T = pV/R$  и  $dT = (pdV + Vdp)/R$ . Подставляя эту величину  $dT$  в (8.21), получаем:

$$c_V p dV + c_V V dp + R p dV = 0.$$

Используя соотношение Майера (8.18) и введя для отношения теплоемкостей величину  $\gamma = c_p/c_V$ , после несложных преобразований получим:

$$\gamma p dV + V dp = 0,$$

или

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}.$$

Решение этого уравнения

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (8.22)$$

Это есть уравнение адиабатического процесса в идеальном газе (уравнение Пуассона). Величина  $\gamma$  называется показателем адиабаты. Из п. 4.5 следует, что для одноатомного идеального газа  $\gamma = 5/3$ , для двухатомного  $\gamma = 7/5$ , для трехатомного  $\gamma = 4/3$ .

Кривые (8.22) на  $(p, V)$ -диаграмме называются адиабатами. Для газов  $\gamma > 1$ . Поэтому на  $(p, V)$ -диаграмме адиабаты падают круче изотерм. Этот важный факт нами будет впоследствии использован.

Если исключить давление (пользуясь уравнением состояния), то уравнение адиабаты примет вид

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (8.23)$$

При адиабатическом расширении газа ( $dV > 0$ ) его давление и температура падают ( $dp < 0$ ,  $dT < 0$ ); при сжатии, наоборот, растут.

Методом определения  $\gamma$  является измерение скорости звука. Адиабатическая скорость звука в идеальном газе равна

$$c = \sqrt{(\partial p / \partial T)_{ad}} = \sqrt{\gamma p / \rho},$$

где  $\rho$  – плотность.

Непосредственное определение на опыте теплоемкости  $c_V$  затруднено, так как при постоянном объеме масса газа, а следовательно, и его теплоемкость малы по сравнению со значениями соответствующих величин для калориметра. Удобнее

измерять теплоемкость  $c_p$  и показатель адиабаты  $\gamma$ , а  $c_v$  вычислять по формуле (8.18).

*Политропическим* называется процесс при постоянной теплоемкости  $c$ . Частными случаями политропического процесса являются изохорический ( $c = c_v$ ), изобарический ( $c = c_p$ ), изотермический ( $c = \infty$ ) и адиабатический ( $c = 0$ ) процессы.

Пусть теплоемкость  $c$  одного моля известна. Тогда для одного моля  $\delta Q = cdT$  и из первого начала термодинамики в дифференциальной форме

$$cdT = c_v dT + pdV$$

можно получить уравнение процесса. Используя уравнение состояния идеального газа для одного моля  $T = pV/R$ , получим:

$$(c_v - c)(pdV + Vdp) \frac{1}{R} + pdV = 0.$$

Отсюда, используя соотношение Майера (8.18), получим

$$(c_v - c)(pdV + Vdp) + (c_p - c_v)pdV = 0,$$

или

$$(c_p - c)pdV + (c_v - c)pdV = 0.$$

Если ввести обозначение  $(c_p - c)/(c_v - c) = n$  ( $n$  – показатель политропы), то тогда

$$npdV + Vdp = 0$$

и уравнение политропического процесса примет вид, сходный с уравнением адиабаты:

$$pV^n = \text{const}. \quad (8.24)$$

Ниже в таблице перечислены разные конкретные встречавшиеся выше процессы в идеальном газе с указанием соответствующих им значений  $n$ .

$n = 0$	$p = \text{const}$	изобара
$n = 1$	$pV = \text{const}$	изотерма
$n = \gamma$	$pV^\gamma = \text{const}$	адиабата
$n = \infty$	$V = \text{const}$	изохора

## Глава 9. Цикл Карно. Второе начало

### 9.1. Циклические процессы. Преобразование теплоты в работу, КПД циклов

Тепловой машиной называется устройство, позволяющее производить работу за счет потребляемого тепла. Работа может производиться в результате расширения рабочего тела (обычно газа). Так как машина должна многократно воспроизводить рабочий процесс, то за расширением должно последовать сжатие до прежнего объема, т. е. машина должна быть циклической. В зависимости от того, обратимым или необратимым является цикл, тепловая машина будет обратимой или необратимой.

Так как сжатие можно совершить, только затратив некоторую работу, тепловая машина должна иметь, по крайней мере, два тепловых резервуара: нагреватель и холодильник (рис. 9.1). От нагревателя рабочее тело получает при расширении положительное количество теплоты  $Q_1$ , а часть этой теплоты  $|Q_2|$  при сжатии отдает холодильнику (знак у  $Q_2$  отрицательный), а разность  $Q_1 - |Q_2|$  превращает в работу  $A$ :

$$A = Q_1 - |Q_2| = Q_1 + Q_2.$$

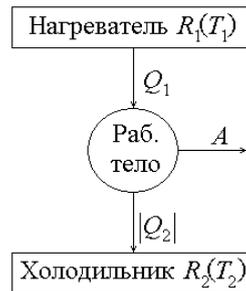


Рис. 9.1

Коэффициент полезного действия (сокращенно КПД) тепловой машины определяется как отношение совершенной работы  $A$  к полученному от нагревателя количеству теплоты  $Q_1$ :

$$\eta = A/Q_1 = 1 - |Q_2|/Q_1 = 1 + Q_2/Q_1. \quad (9.1)$$

## 9.2. Цикл Карно

Рассмотрим тепловую машину, у которой есть один нагреватель и один холодильник, оба – с постоянными температурами. Единственно возможный здесь обратимый цикл называется циклом Карно. Он состоит из двух изотермических и двух адиабатических равновесных процессов. Пусть температуры нагревателя и холодильника соответственно  $T_1$  и  $T_2$ . В качестве рабочего тела для простоты будем рассматривать идеальный газ. (В дальнейшем мы докажем, что природа рабочего тела не важна, главное – чтобы процесс был обратимым.)

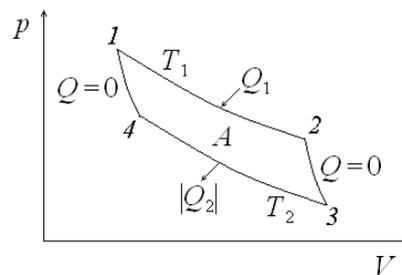


Рис. 9.2

Сначала рабочее тело, имея температуру  $T_1$ , приводится в тепловой контакт с нагревателем (на  $(p, V)$ -диаграмме рис. 9.2 точка 1). Затем, бесконечно медленно уменьшая внешнее давление, рабочее тело-газ заставляют равновесным образом расширяться по изотерме 1–2. При этом от нагревателя рабочее тело получает положительное количество теплоты  $Q_1$  и совершает работу  $A_{12}$

( $A_{12} > 0$ ) против внешнего давления. В точке 2 тепловой контакт с нагревателем прерывается, рабочее тело адиабатически изолируется, и дальше происходит равновесное расширение рабочего тела (газа) по адиабате 2–3 с совершением положительной работы  $A_{23}$ . При этом температура его падает до температуры холодильника  $T_2$ . В точке 3 устанавливается тепловой контакт с холодильником. Бесконечно медленно увеличивая внешнее давление, равновесно сжимают газ по изотерме 3–4. От рабочего тела холодильником отнимается теплота  $|Q_2|$  («подводится» отрицательное количество теплоты  $Q_2 = -|Q_2|$ ), за счет этого рабочее тело производит отрицательную работу  $A_{34}$ . Процесс продолжается до точки 4, которая лежит на адиабате 4–1. В этой точке тепловой контакт с холодильником прерывается. Далее сжатие происходит по адиабате 4–1, совершается отрицательная работа  $A_{41}$ . Температура газа повышается до температуры нагревателя  $T_1$ . На этом цикл завершается. Так как в точке 1 внутренняя энергия до совершения цикла и после него одна и та же, из первого закона термодинамики (8.12) следует, что суммарная работа за цикл равна

$$A = Q_1 - |Q_2| = Q_1 + Q_2.$$

Поскольку внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то на изотермах вся подводимая к рабочему телу теплота идет на совершение работы. Поэтому

$$Q_1 = A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu R T_1 \int_{V_1}^{V_2} dV/V = \nu R T_1 \cdot \ln(V_2/V_1) > 0. \quad (9.2)$$

Аналогично

$$Q_2 = \nu R T_2 \cdot \ln(V_4/V_3) < 0. \quad (9.3)$$

Уравнение адиабаты идеального газа согласно (8.23) можно записать в виде

$$TV^{\gamma-1} = const,$$

так что на адиабатах 2–3 и 4–1 имеют место соотношения

$$T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1}$$

и

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1},$$

откуда следует (если поделить одно на другое), что  $V_4/V_3 = V_1/V_2$ , так что

$$Q_2 = -\nu RT_2 \cdot \ln(V_2/V_1). \quad (9.4)$$

Отсюда КПД (9.1) обратимого цикла Карно с идеальным газом в качестве рабочего тела равен

$$\eta = 1 - T_2/T_1. \quad (9.5)$$

Отметим, что из (9.2) и (9.4) можно получить соотношение

$$Q_1/T_1 = -Q_2/T_2. \quad (9.6)$$

### 9.3. Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики, так же как и первое, получено эмпирически. Существуют различные эквивалентные его формулировки. Основоположителем второго начала считается

С. Карно (1824), ясную и четкую формулировку второго начала в 1850–1851 гг. независимо друг от друга дали немецкий физик Р. Клаузиус и шотландский физик В. Томсон.

Согласно Томсону, «невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара».

В формулировке существенно указание, что процесс должен быть круговым. В самом деле, например, расширение газа в сосуде под поршнем способно производить работу за счет внутренней энергии, заимствованной у теплового резервуара.

Формулировка второго начала Клаузиуса существенно иная: «теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому».

В формулировке имеет значение слово «самопроизвольно». Если допустить другие процессы, то передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому возможна. Так, в холодильных машинах теплота, заимствованная у менее нагретого тела, передается более нагретому. Это не противоречит второму началу, так как здесь имеет место не самопроизвольный процесс, а переход, сопровождающийся работой электромотора.

Такая неравноправность превращения теплоты в работу и работы в теплоту приводит к односторонности естественных процессов: самопроизвольные процессы в изолированной системе идут в направлении исчезновения потенциально возможной работы. При наличии, к примеру, разности температур двух тел имеется возможность получения работы (потенциально возможная работа); самопроизвольный процесс при тепловом контакте таких тел идет в направлении исчезновения этой возможной работы.

#### **9.4. Эквивалентность формулировок второго начала**

Из формулировки Томсона следует формулировка Клаузиуса.

Предположим противное. Пусть теплота может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому. Тогда берется простейшая тепловая машина, проводится круговой процесс, в результате которого машина отнимает от нагревателя теплоту  $Q_1$ , передает холодильнику теплоту  $|Q_2|$ , а за счет разницы совершает работу  $A = Q_1 - |Q_2|$ . Затем теплота  $|Q_2|$  возвращается от холодильника нагревателю (мы предположили, что это возможно). Состояние холодильника, таким образом, не изменяется. Единственным результатом данного кругового процесса является производство работы  $A$  за счет эквивалентного ей количества теплоты  $Q_1 - |Q_2|$ , отнятого от нагревателя. Но это есть нарушение формулировки Томсона, согласно которой такой круговой процесс невозможен.

И, наоборот, из формулировки Клаузиуса следует формулировка Томсона.

Действительно, пусть возможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара. Тогда в таком круговом процессе отнимается теплота  $Q$  от некоего тела, за счет нее совершается механическая работа  $A$ , например, поднимается груз. Энергия поднятого груза используется для нагревания другого тела (к примеру, путем трения), которое может быть более нагретым, чем первое. В результате теплота  $Q$  перейдет от менее нагретого тела к более нагретому. Других изменений не происходит. Но это есть нарушение формулировки Клаузиуса.

Таким образом, обе формулировки второго начала эквивалентны.

Существуют и другие эквивалентные формулировки второго начала термодинамики. Одной из них является принцип невозможности создания вечного двигателя второго рода. Речь идет о тепловой машине, единственным результатом циклической работы которой является превращение в работу всей теплоты, заимствованной от одного теплового резервуара (КПД такой

машины был бы равен единице). Возможность ее построения не отрицается первым началом термодинамики. По своему практическому значению она почти не уступала бы вечному двигателю первого рода, так как с ее помощью можно было бы производить работу за счет практически неисчерпаемых запасов внутренней энергии, содержащейся в водах морей и океанов, в воздушной атмосфере, в недрах Земли.

### 9.5. Принцип Карно

Принцип Карно гласит: КПД тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, не зависит от природы рабочего вещества и устройства машины, а определяется только температурами нагревателя и холодильника; КПД необратимой тепловой машины, имеющей те же самые тепловые резервуары, меньше КПД обратимого цикла Карно.

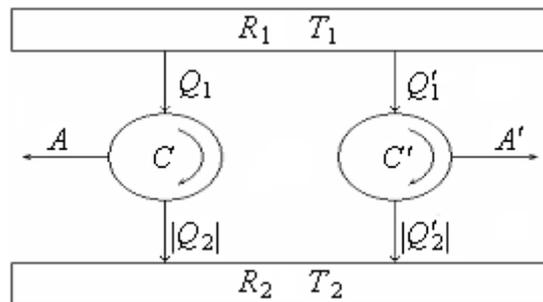


Рис. 9.3

Для доказательства необходимо рассмотреть две машины C и C', действующие между двумя тепловыми резервуарами R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>, с температурами T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub> (рис. 9.3). Первая из них обратимая, использующая цикл Карно с идеальным газом в качестве рабочего тела. Вторая машина может быть как обратимой, так и необратимой с произвольным рабочим телом. Первая машина C берет от

резервуара  $R_1$  количество теплоты  $Q_1$ , резервуару  $R_2$  передает количество теплоты  $|Q_2|$ . В результате в цикле  $C$  совершается работа  $A = Q_1 - |Q_2|$ . Вторая машина берет от резервуара  $R_1$  количество теплоты  $Q_1'$ , резервуару  $R_2$  передает количество теплоты  $|Q_2'|$ , причем без ограничения общности можно считать, что  $Q_2' = Q_2$  (т. е. обе машины отдают одинаковое количество теплоты). Тогда в цикле  $C'$  совершается работа  $A' = Q_1' - |Q_2|$ . Если теперь цикл  $C$  обратить, то в результате выполнения обоих циклов из резервуара  $R_2$  все полученное при прямом прохождении цикла  $C'$  тепло будет опять извлечено в обратном цикле  $C$ , состояние резервуара  $R_2$  в результате не изменяется. Но при этом совершена работа  $A' - A = Q_1' - Q_1$ . Эта работа должна быть отрицательной, положительная работа запрещена вторым началом термодинамики (нельзя в круговом процессе получить работу, полностью превращая в нее теплоту, забираемую от теплового резервуара, без изменений в других телах). Таким образом,  $Q_1' \leq Q_1$ . Это означает, что для КПД двух машин имеем неравенство  $\eta' \leq \eta$ .

Знак равенства для КПД двух машин относится к случаю, когда цикл  $C'$  также обратимый. В самом деле, обращением тогда цикла  $C'$  аналогично доказывается, что  $\eta' \geq \eta$ . Получается, что для обратимого цикла  $C'$  должны одновременно выполняться соотношения  $\eta' \leq \eta$  и  $\eta' \geq \eta$ . Это означает их равенство.

Таким образом, получается, во-первых, что КПД обратимой машины не зависит от природы рабочего вещества и ее конкретного устройства. Во-вторых, КПД необратимой тепловой машины, имеющей те же самые тепловые резервуары, меньше КПД обратимого цикла Карно,  $\eta' < \eta$ .

Тепловую машину, работающую по обратимому циклу Карно, теоретически можно использовать в качестве своеобразного термометра. Такой подход позволил Томсону ввести физически безупречную шкалу температур, названную абсолютной термодинамической шкалой, или шкалой Кельвина. При этом подходе мерой температуры служит количество тепла, полученное обратимой машиной в ходе циклического процесса. Сопоставление

с результатом (9.6) для цикла Карно, в котором рабочим телом служил идеальный газ, позволяет говорить, что температура  $T$ , показываемая идеально-газовым «термометром», совпадает с введенной таким образом абсолютной термодинамической температурой, и КПД любого обратимого цикла определяется соотношением (9.5), т. е. зависит только от температур нагревателя и холодильника. Подробно этот вопрос рассмотрен в прилож. 1.

Согласно принципу Карно, из полученного неравенства  $\eta' \leq \eta$  и соотношения (9.5) непосредственно следует, что вместо (9.6) для произвольного процесса будет иметь место неравенство

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0, \quad (9.7)$$

причем равенство справедливо только для обратимого процесса.

## Глава 10. Энтропия

### 10.1. Теорема о приведенных теплотах. Неравенство Клаузиуса

Перепишем (9.6) в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (10.1)$$

Этот результат является частным случаем сформулированной Клаузиусом «теоремы о приведенных теплотах». Теорема формулируется для произвольного циклического процесса, в котором система может обмениваться теплом не с двумя, а с несколькими тепловыми резервуарами. Согласно этой теореме для любого замкнутого контура (цикла), в котором система в равновесном процессе получает теплоту  $Q_i$  от теплового резервуара  $R_i$  с температурой  $T_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), должно выполняться условие

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0, \quad (10.2)$$

или в интегральном виде

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (10.3)$$

Любой равновесный процесс можно изобразить на  $pV$ -диаграмме (рис. 10.1). Температура в каждой точке процесса задается однозначно из уравнения состояния. Теорема легко доказывается,

если рассматриваемый на  $pV$ -диаграмме цикл разбить на большое число циклов Карно с малым шагом вдоль изотерм (см. рис. 10.1).

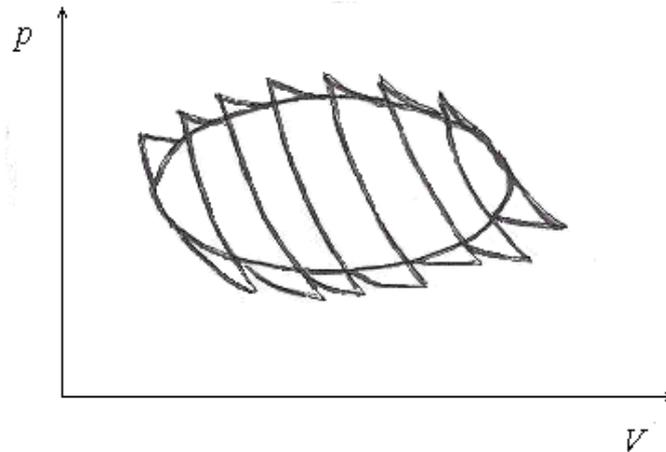


Рис. 10.1

Действительно, при таком разбиении адиабаты проходятся дважды, и поэтому рассматриваемый цикл представим в виде набора циклов Карно. Для каждого из этих циклов справедливо равенство (10.1), что и доказывает справедливость теоремы (10.3).

Для произвольного циклического процесса (не обязательно равновесного) вместо (10.2) с учетом (9.7) имеет место неравенство

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (10.4)$$

или в интегральном виде

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (10.5)$$

Эти неравенства называют неравенствами Клаузиуса.

Соотношение (10.4) доказано для случая, когда резервуары  $R_i$  велики и температуры  $T_i$  могут считаться постоянными. Общий случай конечных резервуаров при произвольном изменении температуры во времени сводится к разобранному. Действительно, пусть температура  $T_i$  резервуара  $R_i$  меняется во времени. Процесс теплообмена, в результате которого резервуар  $R_i$  отдает системе теплоту  $Q_i$ , можно разбить на сколь угодно большое число  $N$  элементарных процессов, в которых резервуар  $R_i$  отдает бесконечно малые количества теплоты  $\delta Q_{i1}, \delta Q_{i2}, \dots, \delta Q_{iN}$ . В каждом элементарном процессе температуру резервуара  $R_i$  можно считать постоянной. Один резервуар  $R_i$  с переменной температурой как бы эквивалентен  $N$  последовательно включаемым резервуарам с постоянными, но разными температурами. В течение короткого времени только один резервуар (пусть  $j$ -й) из этой последовательности отдает системе теплоту  $\delta Q_{ij}$ , остальные теплоизолированы. Поэтому в общем случае неравенство Клаузиуса следует писать в виде

$$\oint \frac{\delta Q}{T_e} \leq 0.$$

Здесь индекс  $e$  у температуры указывает, что это температура окружающей среды, а не системы (в случае обратимого цикла обе температуры при тепловом контакте равны, и индекс  $e$  можно опустить). Знак равенства имеет место для обратимого циклического процесса, неравенства – для необратимого процесса.

## 10.2. Энтропия

Из равенства (10.3) для равновесных циклических процессов следует, что для всякого равновесного нециклического процесса

значение интеграла  $\int \delta Q/T$  не зависит от пути, по которому происходит процесс. Действительно, пусть система может переходить из состояния 1 в состояние 2 различными способами, каждый из которых является равновесным процессом (см. изображение этого процесса на  $pV$ -диаграмме на рис. 10.2). Если взять из них два произвольных процесса (обозначим их  $a$  и  $b$ ) и объединить их в один равновесный циклический процесс, то для него можно написать равенство

$$\int_{1a2} \delta Q/T + \int_{2b1} \delta Q/T = 0. \quad (10.6)$$

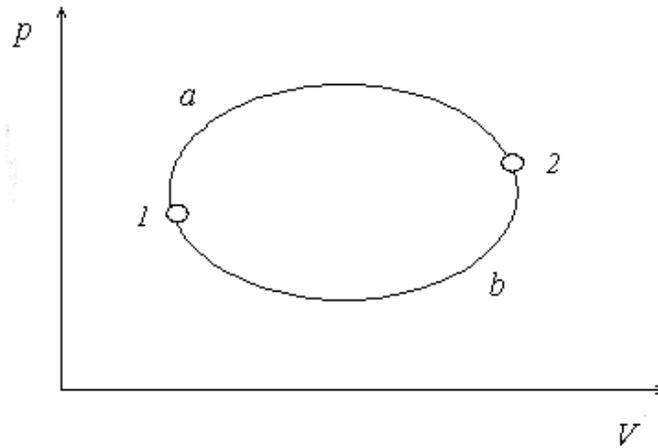


Рис. 10.2

Изменение направления интегрирования во втором слагаемом дает

$$\int_{1a2} \delta Q/T = \int_{1b2} \delta Q/T. \quad (10.7)$$

Отсюда можно сделать вывод, что приведенное количество теплоты, полученное системой в равновесном процессе, не зависит

от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Тот факт, что при равновесном переходе значение интеграла  $\int \delta Q/T$  не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным равновесными состояниями системы, означает существование однозначной функции состояния

$$S = \int \delta Q/T + S_0. \quad (10.8)$$

Ее называют энтропией. В дифференциальном виде (10.8) записывается как

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (10.9)$$

Это приращение энтропии, в отличие от  $\delta Q$ , является полным дифференциалом.

Энтропия определяется с точностью до произвольной постоянной. Однако в термодинамике смысл имеет не сама энтропия, а ее изменение (разность значений энтропии в двух состояниях).

Первое начало с учетом (10.9) переписывается в виде

$$TdS = dU + pdV. \quad (10.10)$$

Это фундаментальное уравнение, объединяющее первое и второе начала термодинамики. Оно имеет место только для равновесных процессов.

Для нахождения энтропии произвольной системы в некотором состоянии можно систему перевести в это состояние каким-либо равновесным путем, безразлично, каким именно, из состояния, в котором энтропия известна.

Для любого равновесного циклического процесса

$$\oint dS = 0. \quad (10.11)$$

Энтропия относится к экстенсивным величинам. Количество теплоты, поглощаемое системой на каждой стадии процесса при переходе из исходного состояния в рассматриваемое, пропорционально массе. Поэтому энтропия также пропорциональна массе. Если система состоит из термически равновесных подсистем, то ее энтропия равна сумме энтропий подсистем (энтропия – аддитивная функция состояния).

### 10.3. Закон возрастания энтропии

При адиабатическом процессе энтропия в соответствии с уравнением (10.8) остается постоянной (этот процесс называется еще изоэнтропическим); при других равновесных процессах знак ее приращения совпадает со знаком  $Q$ .

Однако понятие равновесного процесса является идеализацией. В неравновесных процессах без подвода теплоты энтропия возрастает. Возрастание энтропии следует из неравенства Клаузиуса (10.5).

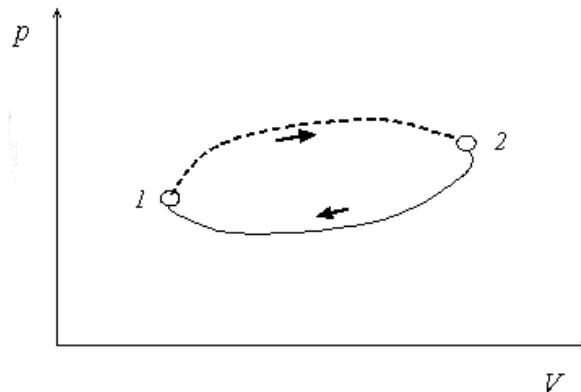


Рис. 10.3

В самом деле, пусть система каким-либо образом (равновесным или неравновесным) переходит из состояния 1 в состояние 2 (см. изображение этого процесса на  $pV$ -диаграмме на рис. 10.3). Если вернуть ее любым равновесным путем в исходное состояние, то для кругового процесса можно написать неравенство Клаузиуса (10.5):

$$\int_{1 \rightarrow 2} \delta Q/T + \int_{2 \rightarrow 1} \delta Q/T \leq 0.$$

После замены второго интеграла равной ему разностью энтропий в состояниях 1 и 2

$$\int_{2 \rightarrow 1} \delta Q/T = S_1 - S_2$$

получается неравенство

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \delta Q/T. \quad (10.12)$$

Это есть математическое выражение второго начала термодинамики с использованием понятия энтропии.

Для адиабатически изолированной системы  $\delta Q = 0$ , и из неравенства (10.12) следует закон возрастания энтропии:

$$S_2 \geq S_1. \quad (10.13)$$

Если  $S_2 > S_1$ , то переход в адиабатически изолированной системе из состояния 2 в состояние 1 невозможен. Переход же из состояния 1 с меньшей энтропией в состояние 2 с большей энтропией является возможным. Второе начало термодинамики, таким образом, позволяет судить о направлении процессов в природе.

Для бесконечно малого процесса неравенство (10.12) принимает вид

$$dS \geq \delta Q/T. \quad (10.14)$$

Оба неравенства – в интегральной и дифференциальной форме – являются математическим выражением второго начала термодинамики для любых процессов (равновесных и неравновесных). Закон возрастания энтропии в дифференциальной форме имеет вид

$$dS \geq 0. \quad (10.15)$$

При этом в случае неравновесных процессов  $dS > 0$ .

Используя первое начало для бесконечно малого процесса (8.12), можно исключить теплоту  $\delta Q$  в неравенстве (10.14) и получить

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (10.16)$$

Это неравенство объединяет первое и второе начала термодинамики.

#### 10.4. Тепловые насосы, холодильная машина

Холодильной машиной является любая тепловая машина, работающая в обратном цикле (рис. 10.4). Эффективность ее работы характеризуется холодильным эффектом (коэффициентом)  $K$ , являющимся отношением тепла, отнятого от холодильника, к затраченной на это работе:

$$K = \frac{Q_0}{A} \quad A = |Q_1| - Q_0.$$

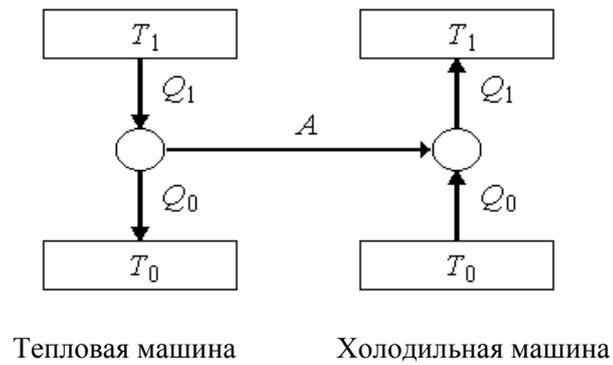


Рис. 10.4

Холодильный коэффициент обратимо работающей машины легко связать с КПД этой же машины, достигаемым в прямом цикле:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_0|}{|Q_1|},$$

откуда

$$\frac{|Q_1|}{|Q_0|} = \frac{1}{1-\eta}$$

(везде используются модули полученного или отданного количества тепла, чтобы избежать путаницы со знаками). Тогда

$$K = \frac{Q_0}{|Q_1| - Q_0} = \frac{1-\eta}{\eta}. \quad (10.17)$$

Для цикла Карно  $\eta_c = \frac{T_1 - T_0}{T_1}$ , и вместо (10.17) можно написать

$$K_c = \frac{1 - (T_1 - T_0)/T_1}{(T_1 - T_0)/T_1} = \frac{T_0}{T_1 - T_0}. \quad (10.18)$$

Отсюда видно важное различие между мерой эффективности прямого и обратного циклов. Максимальный КПД тепловой машины зависит от диапазона температур, но всегда  $0 \leq \eta_c \leq 1$ . Для холодильного коэффициента ограничения сверху отсутствуют ( $0 \leq K_c < \infty$ ). Значительные коэффициенты достигаются при охлаждении на малое число градусов (при этом прямая машина работает с малым КПД).

В тепловом насосе за счет произведенной работы также происходит перенос тепла от источника с низкой температурой к резервуару с более высокой температурой. От холодильной машины тепловой насос отличается тем, что целью работы здесь служит не охлаждение тела путем отбора теплоты, а нагревание полезного пространства (обычно помещения). При этом охлаждается какой-либо значительный по массе объект (например, грунт вокруг дома, близлежащий водоем). Типичное отношение произведенного тепла к затраченной энергии (т. е. коэффициент  $K$ ) для используемых на практике тепловых насосов лежит обычно в диапазоне от 2,5 до 5. Это означает, что, например, на 1 кВт затраченной энергии (электрической) тепловой насос производит от 2,5 до 5 кВт тепловой энергии.

## Глава 11. Изменение энтропии в различных процессах

### 11.1. Энтропия идеального газа

Изменение энтропии согласно (10.9) есть

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T}.$$

Для идеального газа

$$dU = \nu c_V dT, \quad T = \frac{pV}{\nu R},$$

откуда

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{\nu R}.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} dS &= \nu c_V \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T} = \nu c_V \frac{dV}{V} + \nu c_V \frac{dp}{p} + \nu R \frac{dV}{V} = \\ &= \nu \left( c_p \frac{dV}{V} + c_V \frac{dp}{p} \right) = \nu c_V d \ln pV^\gamma. \end{aligned}$$

Отсюда

$$S = \nu c_V \ln pV^\gamma + const = \nu c_V \ln \frac{pV^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} + S_0 \quad (11.1)$$

где  $S_0$  – значение энтропии при  $p = p_0$  и  $V = V_0$ . Энтропия всего газа (в объеме  $V$ ) согласно (11.1) пропорциональна числу молей.

Если объем термически изолирован, то энтропия содержащегося в нем газа при равновесных изменениях состояния остается постоянной. Тогда из выражения (11.1) следует полученное ранее уравнение (8.22) адиабатического процесса для идеального газа  $pV^\gamma = const$ .

Для изотермического процесса перехода из начального состояния с объемом  $V_1$  в конечное состояние с объемом  $V_2$  рассчитать изменение энтропии можно еще проще. Теплота от термостата с температурой  $T$  расходуется на работу газа, а изменения внутренней энергии для идеального газа при изотермическом расширении не происходит. В результате

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} p dV / T = \nu R \ln(V_2 / V_1) > 0 \quad (11.2)$$

(так как  $V_2 > V_1$ ).

Эта формула может быть получена из общей формулы (11.1) путем замены  $pV = \nu RT$  с учетом, что  $(\gamma - 1)c_V = R$ .

## 11.2. Изменение энтропии в неравновесных процессах.

### Смешение газов. Парадокс Гиббса

Покажем, что энтропия идеального газа увеличивается в процессе расширения в пустоту. Пусть сосуд с жесткими адиабатическими стенками разделен перегородкой на объемы  $V_1$  и  $V_2$ . В первом объеме  $\nu$  молей идеального газа при температуре  $T$ , в другом – вакуум (рис. 11.1). Перегородка убирается – газ приходит в движение и заполняет весь объем сосуда  $V_1 + V_2$ . Это процесс Гей-Люссака.

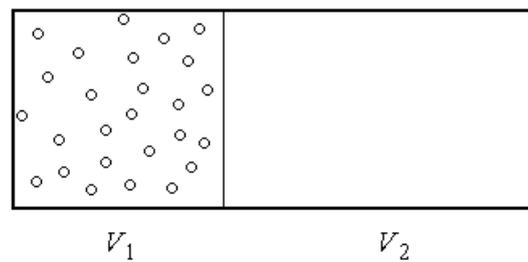


Рис. 11.1

Подвода теплоты здесь нет:  $Q = 0$ . Работа внешних сил отсутствует (стенки сосуда жесткие). Внутренняя энергия идеального газа по окончании процесса такая же, что и в начале:  $\Delta U = 0$ , конечная температура равна начальной температуре. Сразу же следует сделать уточнение. В процессе расширения говорить о температуре газа как целого не имеет смысла. Это неравновесный процесс. Он протекает с конечными скоростями. Внутренняя энергия газа в процессе не остается постоянной. Часть ее сначала переходит в кинетическую энергию поступательного движения газа. Происходит это неравномерно. Уже с самого начала одни слои газа приходят в движение, другие еще неподвижны. Все же, в конце концов, кинетическая энергия движущегося газа переходит во внутреннюю энергию, устанавливается равновесие. Поскольку процесс неравновесный, то пользоваться уравнением (11.1) нельзя. Однако энтропия – функция состояния, ее изменение не зависит от процесса. Поэтому можно реальный неравновесный процесс заменить подходящим равновесным. В данном случае самым простым из подходящих процессов является изотермический. Результат для него дается формулой (11.2). Эта формула показывает, что в этом процессе энтропия возрастает. Возрастание энтропии указывает, что расширение в пустоту – действительно неравновесный необратимый процесс.

Теперь пусть сосуд с жесткими адиабатическими стенками разделен перегородкой на объемы  $V_1$  и  $V_2$ , в которых находятся различные идеальные газы при одинаковых температуре и давлении. Перегородка убирается, происходит диффузия. Здесь нет подвода теплоты, отсутствует работа внешних сил. Внутренняя энергия системы двух газов сохраняется. Отсюда следует, что, как и в предыдущем случае процесса Гей-Люссака, конечная температура смеси равна начальной температуре. Для каждого газа реальный процесс также можно заменить изотермическим, так что

$$\Delta S_1 = \nu_1 R \ln ((V_1 + V_2)/V_1) > 0,$$

$$\Delta S_2 = \nu_2 R \ln ((V_1 + V_2)/V_2) > 0.$$

Энтропия – аддитивная величина. Ее изменение для системы равно  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$ .

Пусть (для большей наглядности результата)  $V_1 = V_2$ ,  $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ . Тогда

$$\Delta S = 2 \nu R \ln 2 > 0.$$

Энтропия увеличилась при отсутствии подвода теплоты. Следовательно, диффузия и происходящее вследствие нее смешение газов – необратимые процессы.

Если применить полученную формулу для тождественных газов, то получится парадоксальный вывод. Конечное состояние системы макроскопически ничем не отличается от начального состояния. Перегородка не играет никакой роли. Ее можно мысленно ставить и мысленно же убирать. Поскольку энтропия – функция состояния, ее значение для тождественных газов не должно зависеть от наличия или отсутствия перегородки. А энтропия по формуле (11.2) возрастает. Этот парадоксальный вывод получил название парадокса Гиббса.

Разрешается он следующим образом. Для тождественных газов формула (11.2) неприменима, ей можно пользоваться, если молекулы или атомы газов хоть как-то различаются, и смесь таких газов можно разделить на компоненты с помощью, например, центрифуги. Действительно, молекулы (атомы) одного и того же газа неразличимы, и установить, какая из частиц первоначально была в объеме  $V_1$ , а какая в объеме  $V_2$ , невозможно. От перехода неразличимых частиц из одного объема в другой макроскопическое состояние системы не меняется.

### 11.3. Изменение энтропии в неравновесных процессах. Контакт тел с разными температурами

Пусть два тела с разными температурами  $T_1$  и  $T_2$  приводятся в тепловой контакт. Начинается перетекание тепла от одного тела к другому, процесс этот необратимый, энтропия должна возрастать. Пусть оказалось так, что первое тело получило от второго небольшое положительное количество теплоты  $\delta Q$ , а от второго тела это количество соответственно ушло. Так как  $\delta Q$  мало, можно считать, что температура обоих тел изменилась также незначительно. Тогда общее изменение энтропии можно записать как

$$S_2 - S_1 = \frac{\delta Q}{T_1} - \frac{\delta Q}{T_2} > 0.$$

Отсюда из положительности  $\delta Q$  сразу следует, что  $T_2 > T_1$ . Тепло перетекает от более нагретого тела к менее нагретому.

### 11.4. Статистический смысл энтропии, формула Больцмана

Пусть в сосуде объемом  $V$  находится одна молекула. Выделим мысленно часть сосуда объемом  $V_1$ . Силовые поля, будем считать, отсутствуют, тогда все элементы объема равновероятны.

Вероятность  $P$  найти молекулу в этом элементе объема есть просто отношение  $V_1/V$ . Если имеется  $N$  молекул, то тогда вероятность того, что все они окажутся в этом элементе объема есть

$$P = (V_1/V)^N. \quad (11.3)$$

Интуитивно понятно, что из всякого менее вероятного состояния система самопроизвольно переходит в состояние с большей вероятностью. С другой стороны, из второго начала термодинамики мы знаем, что все самопроизвольные процессы в замкнутых системах сопровождаются возрастанием энтропии. Поэтому можно ожидать, что между энтропией системы  $S$  в каждом состоянии и вероятностью  $P$  того же состояния должна существовать связь. Введем дополнительную гипотезу о том, что связь между энтропией и вероятностью является универсальной, т. е. имеет место соотношение  $S = f(P)$ , где функция  $f(P)$  – одна и та же для всякого вещества.

Для того, чтобы найти вид функции  $f(P)$ , рассмотрим две независимые подсистемы в состояниях с вероятностями  $P_1$  и  $P_2$ . Их энтропия в этих состояниях будет  $S_1 = f(P_1)$  и  $S_2 = f(P_2)$ . Рассмотрим объединенную систему, состоящую из этих подсистем. Обозначим вероятность ее состояния через  $P_0$ , а энтропию – через  $S_0$ . Так как подсистемы независимы, то из принципа умножения вероятностей имеем  $P_0 = P_1 P_2$ . Поэтому  $S_0 = f(P_0) = f(P_1 P_2)$ . С другой стороны, энтропия сложной макроскопической системы должна быть равна сумме значений энтропии составляющих ее независимых подсистем. Следовательно, должно быть

$$f(P_1 P_2) = f(P_1) + f(P_2). \quad (11.4)$$

Для решения функционального уравнения (11.4) поступим следующим образом. Это уравнение должно быть справедливо для любых значений вероятностей  $P_1$  и  $P_2$  и, в частности, в случае, когда переменные  $P_1$  и  $P_2$  изменяются так, что их произведение  $P_1P_2$  остается равным некоторой константе. Причем значение этой константы может быть каким угодно (в допустимой области значений). Из уравнения (11.4) для этого случая следует, что

$$f(P_1) + f(P_2) = \text{const},$$

если

$$P_1P_2 = \text{const}.$$

Берем дифференциалы от обоих этих выражений:

$$df(P_1) = -df(P_2),$$

$$\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{dP_2}{P_2}.$$

Деление этих уравнений друг на друга приводит к соотношению

$$P_1 \frac{df(P_1)}{dP_1} = P_2 \frac{df(P_2)}{dP_2}.$$

Здесь слева стоит функция только от аргумента  $P_1$ , а справа – в точности такая же функция, но от аргумента  $P_2$ . Аргументы этих

функций  $P_1$  и  $P_2$  в допустимых областях их изменения могут быть какими угодно. Это значит, что функция  $P \frac{df(P)}{dP}$  не меняется при изменении аргумента  $P$ . Такое может быть только, если она равна константе. Так как сама функция  $f(P)$  универсальна, константа эта должна быть одной и той же для всех веществ. Обозначая ее буквой  $k$ , приходим к соотношению

$$P \frac{df(P)}{dP} = k,$$

или

$$df(P) = k \frac{dP}{P}.$$

Отсюда

$$f(P) = k \ln P + C.$$

Чтобы найти постоянную интегрирования  $C$ , подставим найденное решение в исходное уравнение (11.4):

$$k \ln(P_1 P_2) + C = (k \ln(P_1) + C) + (k \ln(P_2) + C),$$

откуда находим, что  $C = 0$ . В итоге получим соотношение

$$S = k \ln P. \quad (11.5)$$

Чтобы определить значение постоянной  $k$ , достаточно сравнить две величины: разность энтропий какой-либо системы в двух

произвольных состояниях и логарифм отношения ее вероятностей в тех же состояниях. Это легко сделать для идеального газа. Пусть  $V_1$  и  $V_2$  – объемы моля газа в начальном и конечном состояниях, температуры которых одни и те же. Отношение вероятностей найдется по формуле (11.3), если в ней положить  $V = V_2$ . Тогда из (11.5) найдем:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{P_2}{P_1} = k N_A \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Полученная из термодинамики формула (11.2) дает (для одного моля газа)

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Сравнением обоих выражений получим

$$k = R / N_A,$$

т. е.  $k$  есть постоянная Больцмана. Соотношение (11.5) называется формулой Больцмана.

Вероятность  $P$ , определенная как в (11.3), называется математической вероятностью. Сумма вероятностей всех возможных событий равна единице. В статистической физике используется другое представление вероятности – когда она задается как число возможных состояний системы. Эту вероятность называют термодинамической вероятностью либо статистическим весом.

Разобъем мысленно весь объем, в котором находится газ, на ячейки (рис. 11.2).

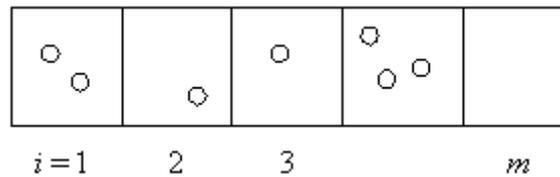


Рис. 11.2

Положение молекулы будем характеризовать принадлежностью к определенной ячейке. Описанное таким образом состояние газа называется микросостоянием. Пусть  $p_i$  есть математическая вероятность того, что какая-либо определенная молекула попадает в  $i$ -ю объемную ячейку,  $i = 1, 2, \dots, m$  (сумма  $p_1 + p_2 + \dots + p_m = 1$ ),  $p_i = V_i/V$ . Математическая вероятность микросостояния, когда в ячейке 1 находится  $N_1$  молекул с определенными номерами, в ячейке 2 –  $N_2$  также определенных молекул и т. д., по теореме умножения вероятностей равна  $p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m}$ .

Описанное таким образом состояние называется макросостоянием. Из-за тождественности частиц всякая перестановка молекул без изменения чисел  $N_1, N_2, \dots, N_m$  макросостояния не меняет. Число всевозможных комбинаций частиц с числами  $N_1, N_2, \dots$  в ячейках равно  $N!$  Однако здесь учтены и такие комбинации, которые получаются друг из друга перестановкой частиц в пределах одной и той же ячейки. Они к новым макросостояниям не приводят. В пределах каждой ячейки число перестановок равно  $N_i!$  Поэтому для числа  $W$  всех возможных макросостояний надо  $N!$  разделить на произведение  $N_1! N_2! \dots N_m!$ :

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!}. \quad (11.6)$$

Вероятность  $P$  макросостояния:

$$P = W \cdot p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!} p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m}. \quad (11.7)$$

Пусть объемы ячеек  $V_1, V_2, \dots$  выбраны одинаковыми (и равными некоторой величине  $V_0$ ). Тогда одинаковы и вероятности  $p_1, p_2, \dots$  (они все равны  $V_0/V$ ). В результате имеем

$$P = W \cdot \left( \frac{V_0}{V} \right)^N.$$

Множитель  $\left( \frac{V_0}{V} \right)^N$  можно сократить и принять за вероятность макросостояния величину  $W$ , которая и будет статистическим весом данного макросостояния.

Таким образом, вместо (11.5) можно написать

$$S = k \ln W. \quad (11.8)$$

Это общепринятая в статистической физике запись фундаментальной формулы Больцмана.

## Глава 12. Термодинамические потенциалы

### 12.1. Основные термодинамические потенциалы

В механике работа часто представляется как изменение потенциальной энергии. Выражение для элементарной работы силы  $f$  при перемещении частицы на малое расстояние  $dx$  есть  $\delta A = f dx$  (считаем, что направление силы и направление перемещения совпадают). Можно представить это как убыль потенциальной энергии  $U_p(x)$ :

$$\delta A = f dx = -U_p(x),$$

откуда

$$f = -dU_p/dx.$$

Потенциальную энергию  $U_p$  называют еще потенциалом силы  $f$ .

В термодинамике произведенная работа или полученная теплота также может быть представлена как изменение некоторого потенциала. Действительно, из основного уравнения термодинамики для равновесных процессов

$$dU = TdS - pdV \quad (12.1)$$

следует, что полученная системой в изохорическом процессе ( $dV = 0$ ) теплота равна разности величин внутренней энергии системы до и после начала процесса. То же самое относится и к произведенной в адиабатических условиях ( $dS = 0$ ) работе. Иначе говоря, внутренняя энергия  $U$  может считаться потенциалом для каждого из

этих процессов (иногда ее называют адиабатическим потенциалом, имея в виду второй из указанных процессов).

Дифференциал внутренней энергии (12.1) является полным. Дифференцирование  $U(S, V)$  по  $S$  и  $V$  позволяет получить термодинамические параметры – температуру и давление:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (12.2)$$

Говорят, что параметры  $S$  и  $V$  являются естественными переменными для  $U$ .

Вообще говоря, состояние термодинамической системы определяется набором нескольких параметров, таких как давление, объем, температура, энтропия. Уравнение состояния (8.2) связывает давление, объем и температуру, поэтому только два из этих параметров остаются независимыми. Основное уравнение термодинамики вкупе с калорическим уравнением состояния (8.4) можно использовать для нахождения энтропии. Таким образом, в рассматриваемых здесь задачах речь идет только о двух независимых параметрах системы (в других задачах переменных может быть больше, в частности при наличии магнитного или электрического полей и т. д.). Выбор этих двух параметров из четырех возможных (давление, объем, температура, энтропия) определяется удобством для решения конкретных задач.

Кроме внутренней энергии, есть еще другие потенциалы, в которых естественными переменными являются другие термодинамические параметры. Все их можно получить путем формальных преобразований основного уравнения (12.1).

Если мы к (12.1) добавим и вычтем  $Vdp$ , то получим:

$$dU = TdS - d(pV) + Vdp.$$

Перенесем  $d(pV)$  в левую часть:

$$dH = TdS + Vdp, \quad (12.3)$$

где  $H$  – энтальпия, введенная нами ранее для описания изобарического подвода теплоты (см. (8.10)):

$$H = U + pV. \quad (12.4)$$

Из (12.3) следует, что естественные переменные для энтальпии – энтропия  $S$  и давление  $p$ . Кроме того, из (12.3) следует, что дифференцирование энтальпии по  $S$  и  $p$  позволяет получить температуру и объем:

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (12.5)$$

Другие названия энтальпии – тепловая функция, теплосодержание.

Так как

$$(dH)_p = T(dS)_p = \delta Q_p = c_p dT,$$

то

$$c_p = (\partial H / \partial T)_p. \quad (12.6)$$

Еще один термодинамический потенциал можно получить, преобразуя основное уравнение термодинамики добавлением и вычитанием к правой части  $SdT$ . Тогда

$$dU = TdS - pdV = d(TS) - SdT - pdV,$$

или

$$d(U - TS) = -SdT - pdV. \quad (12.7)$$

Функцию

$$F = U - TS \quad (12.8)$$

называют свободной энергией (энергией Гельмгольца). Полный дифференциал свободной энергии определяется (12.7). Естественными переменными для нее являются температура и объем:  $F = F(T, V)$ .

При изотермических процессах работа совершается системой за счет свободной энергии:

$$\delta A = pdV = -(dF)_T.$$

Потенциал  $F$  называют поэтому еще изотермическим потенциалом.

Из (12.7) следует, что

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (12.9)$$

Выражение для давления в (12.9) представляет собой термическое уравнение состояния. Калорические свойства вещества можно установить, исключая энтропию из формулы (12.8), определяющей свободную энергию:

$$U = F - T(\partial F / \partial T)_V. \quad (12.10)$$

Это уравнение называется уравнением Гиббса – Гельмгольца.

Свободную энергию путем измерения можно найти с точностью до слагаемого, зависящего только от температуры. Это можно сделать также, вычислив изотермическую работу, совершаемую системой. Формула (12.10) позволяет тогда с той же неопределенностью найти внутреннюю энергию системы.

Добавим к (12.7) и отнимем  $Vdp$ . Получим, что основное уравнение термодинамики преобразуется как

$$dU = d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp.$$

Отсюда получим новый полный дифференциал в виде

$$d(U - TS + pV) = dG = -SdT + Vdp.$$

где

$$G = U - TS + pV = H - TS = F + pV. \quad (12.12)$$

Потенциал  $G$  называется потенциалом Гиббса. Его естественными переменными являются температура и давление.

Согласно (12.11)

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \quad (12.13)$$

Термодинамический потенциал Гиббса и энтальпия связаны друг с другом дифференциальным уравнением (уравнением Гиббса – Гельмгольца), получаемым из соотношений (12.11) и (12.12):

$$H = G - T(\partial G / \partial T)_p. \quad (12.14)$$

Если известна какая-либо информация об одном из этих потенциалов ( $H$  или  $G$ ), то это уравнение позволяет получить сведения и о другом потенциале.

### 12.2. Соотношения Максвелла

Обратимся к выражению полного дифференциала (12.1). Из известного свойства дифференциалов следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (12.15)$$

Аналогично из равенств (12.3), (12.7) и (12.11) получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p; \quad (12.16)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad (12.17)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (12.18)$$

Соотношения (12.15)–(12.18) называются соотношениями взаимности, или соотношениями Максвелла. С помощью этих соотношений можно выводить формулы, определяющие связь между различными термодинамическими функциями или параметрами.

В качестве важного примера рассмотрим изменение внутренней энергии в квазиравновесном изотермическом процессе. Из (12.1) имеем:

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

Отсюда на основании соотношения (12.17) получаем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (12.19)$$

Для идеального газа правая часть обращается в нуль, как это и должно быть в силу независимости внутренней энергии идеального газа от объема.

Полученное соотношение (12.19) полезно тем, что оно позволяет устанавливать зависимость внутренней энергии от объема, если известно уравнение состояния вещества. При известной теплоемкости при постоянном объеме  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_V$  соотношение

(12.19) позволяет устанавливать calorическое уравнение состояния:  $U = U(T, V)$ . Правда, сложность здесь состоит в том, что теплоемкость сама может зависеть от температуры и объема:  $c_V = c_V(T, V)$ . Но при этом необходимо заметить, что зависимость ее от объема можно опять-таки найти, используя (12.19):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left( T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right)\right)_V = \\ &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \end{aligned} \quad (12.20)$$

### 12.3. Метод циклов

Полезные термодинамические соотношения можно получать и с помощью так называемого метода циклов. В этом методе исследуемая система используется в качестве рабочего вещества в специально подобранном цикле Карно. Обычно это бесконечно малый цикл, для которого разницы между температурами нагревателя и холодильника и между минимальным и максимальными объемами системы берутся бесконечно малыми.

В качестве примера использования метода выведем еще раз зависимость внутренней энергии  $U$  тела от его объема  $V$  (т. е. еще раз получим (12.19)). Будем рассматривать внутреннюю энергию тела как функцию температуры и объема:  $U = U(T, V)$ . Уравнение состояния считается известным. Пусть температуры нагревателя и холодильника различаются на малую величину  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_1 - T_2 \rightarrow 0$ ), а объемы  $V_1$  и  $V_2$  – на малую величину  $\Delta V = V_1 - V_2 \rightarrow 0$ . Тогда все кривые на  $pV$ -диаграмме заменяются отрезками прямых, и цикл Карно выглядит как параллелограмм  $1234$  (рис. 12.1).

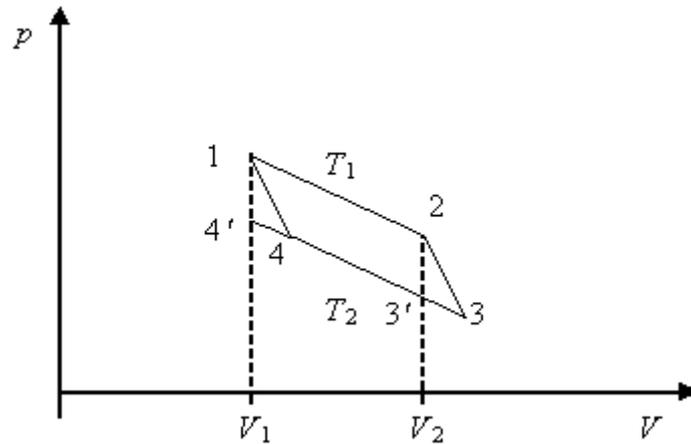


Рис. 12.1

В соответствии с принципом Карно (см. п. 9.5) и формул (9.1), (9.5) для этого цикла имеет место соотношение

$$A/Q_1 = \Delta T/T_1.$$

Работа  $A$  равна площади цикла, т. е. площади параллелограмма  $1234$ . С другой стороны, его площадь равна площади параллелограмма  $123'4'$ , в котором стороны  $1-4'$  и  $2-3'$  являются изохорами. Тогда

$$A = \oint p dV \approx \int_{V_1}^{V_2} (p(T_1, V) - p(T_2, V)) dV.$$

Если выражение под интегралом поделить и умножить на  $\Delta T$ , то с точностью до малых второго порядка получим:

$$A = \oint p dV \approx \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \approx \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V$$

(так как разница между  $V_1$  и  $V_2$  также мала).

При расширении по изотерме  $1-2$  ( $T = T_1$ ,  $dV > 0$ ) к телу подводится теплота

$$Q_1 \approx \int_{V_1}^{V_2} (dU(T_1, V) + p(T_1, V) dV).$$

Малое приращение внутренней энергии из-за столь же малого изменения объема можно представить в виде

$$dU(T_1, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV,$$

так что

$$Q_1 \approx \int_{V_1}^{V_2} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV \approx \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \Delta V.$$

Подстановка  $A$  и  $Q_1$  в исходное уравнение для бесконечно малого цикла Карно и сокращения на  $\Delta V$  и  $\Delta T$  дает

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (12.21)$$

что и приводит к полученному ранее методом термодинамических потенциалов выражению (12.23).

Используя (12.21), разности теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$  из соотношения (8.17) можно придать вид

$$c_p - c_v = T(\partial p/\partial T)_V (\partial V/\partial T)_p. \quad (12.22)$$

Итак, если термическое уравнение состояния известно, то можно найти зависимость внутренней энергии от объема, а используя (12.22), вычислить разность теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$ . Для идеального газа термическое уравнение состояния имеет вид  $pV = \nu RT$  и

$$(\partial U/\partial V)_T = 0, \quad c_p - c_v = R$$

(здесь теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$  молярные). Таким образом, для идеального газа внутренняя энергия не зависит от объема (закон Джоуля), и справедливо соотношение Майера (8.18).

#### 12.4. Условия термодинамической устойчивости

Пусть имеется термодинамическая система в некотором равновесном состоянии. Важно знать, устойчиво это состояние или нет. Система может быть неустойчивой, если небольшие флуктуации ее параметров (температуры, плотности, давления и др.) приведут к необратимому переходу в другое состояние. Примерами неустойчивого состояния могут быть пересыщенный пар, перегретая или переохлажденная жидкость, наличие протекающей химической реакции и др. Рассмотрим общие условия устойчивости исходя из законов термодинамики.

Будем исходить из интегральной формы второго начала термодинамики (см. (10.8))

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \delta Q / T. \quad (12.23)$$

Индексы 1 и 2 здесь относятся, как и ранее, к начальному и конечному состояниям. Рассмотрим разные случаи. Пусть вначале мы имеем дело с адиабатически изолированной системой. Тогда  $\delta Q = 0$ , и поэтому  $S_2 \geq S_1$  для любого возможного процесса (знак равенства относится к обратимым процессам). Таким образом, получаем, что для адиабатически изолированной системы устойчивым состоянием является состояние с максимальной энтропией.

Примером достижения адиабатически изолированной системой устойчивого состояния может служить рассмотренный ранее процесс Гей-Люссака расширения газа в пустоту (см. п. 11.2). На

рис. 12.2 слева изображен сосуд с внутренней перегородкой. Газ первоначально находится только в левой части сосуда объемом  $V'$ . Затем перегородка убирается, и газ получает возможность распространиться по всему объему  $V = V' + V''$ .

Изменение энтропии в этом процессе согласно (11.2) равно  $\nu R \cdot \ln(V/V') > 0$ . Очевидно, что состояние справа является устойчивым, и газ не может самопроизвольно собраться в прежнем объеме  $V'$ .

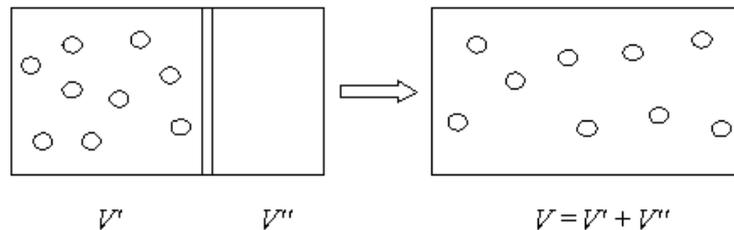


Рис. 12.2

Пусть теперь система помещена в термостат с постоянной температурой. Тогда неравенство (12.23) принимает вид

$$S_2 - S_1 \geq Q/T,$$

где  $Q$  – полученное системой тепло. Из первого начала термодинамики (8.12)

$$Q = U_2 - U_1 + A,$$

так что

$$S_2 - S_1 \geq (U_2 - U_1 + A)/T. \quad (12.24)$$

Для этого изотермического процесса рассмотрим два разных случая. Первый, когда объем системы постоянный. В этом случае механическую работу, связанную с изменением объема, система не производит ( $A = 0$ ), и неравенство (12.24) принимает вид

$$U_2 - T S_2 \leq U_1 - T S_1.$$

Так как  $U - T S = F$ , то данное неравенство можно переписать следующим образом:

$$F_2 \leq F_1. \quad (12.25)$$

Таким образом, неравновесные процессы в системе, в которой поддерживаются постоянными объем и температура, идут с уменьшением свободной энергии  $F$ . По достижении этой энергии минимума они прекращаются.

В качестве простой иллюстрации приведенного принципа рассмотрим газ, находящийся в помещенном в термостат сосуде постоянного объема с подвижной перегородкой внутри (рис. 12.3).

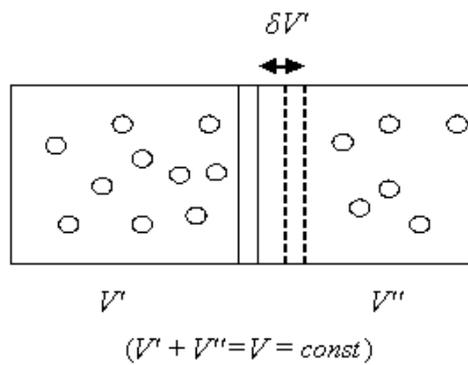


Рис. 12.3

Перегородка делит сосуд на две части объемами  $V'$  и  $V''$ . Определим на основе (12.25) условия, которые определяют положение перегородки.

Пусть перегородка в результате малой флуктуации передвинется вправо, увеличив, таким образом, объем левой части сосуда на величину  $\delta V'$ . Так как общий объем постоянен, объем правой части при этом должен уменьшиться на эту же величину, т.е.  $\delta V'' = -\delta V'$ .

Суммарная свободная энергия  $F$  при этом изменится на величину

$$dF = dF' + dF'' = -p'\delta V' + p''\delta V'' = (p'' - p')\delta V',$$

где  $p'$  и  $p''$  – давления в левой и правой частях сосуда соответственно. В равновесии изменение потенциала  $F$  должно равняться нулю, так как из (12.25) следует, что  $F$  здесь должен достигать своего минимума. Из-за произвольности  $\delta V'$  получим условие устойчивости в виде равенства давлений слева и справа  $p'' = p'$ .

Разумеется, этот результат очевиден с самого начала, он следует из условия механического равновесия. Данный пример иллюстрирует основные принципы рассмотрения условий термодинамической устойчивости. Эти принципы в дальнейшем мы будем применять для решения более сложных задач, которые не сводятся к механическому равновесию.

В другом случае пусть поддерживается постоянным давление термостата  $p$  (температура, как и в предыдущем случае, также является постоянной). Тогда при изменении объема системы от  $V_1$  до  $V_2$  произведенная ей работа равна

$$A = p(V_2 - V_1),$$

и неравенство (12.24) переходит в

$$U_2 - T S_2 + p V_2 \leq U_1 - T S_1 + p V_1$$

или

$$G_2 \leq G_1. \quad (12.26)$$

Таким образом, все самопроизвольные процессы в системе с постоянной температурой и давлением могут идти только в сторону уменьшения потенциала Гиббса  $G$ . Этот потенциал в конечном равновесном состоянии имеет минимум.

В качестве простой иллюстрации опять рассмотрим газ в сосуде с перегородками, находящийся в термостате (рис. 12.4). Обе перегородки подвижны, давление справа поддерживается постоянным и равным  $p$ .

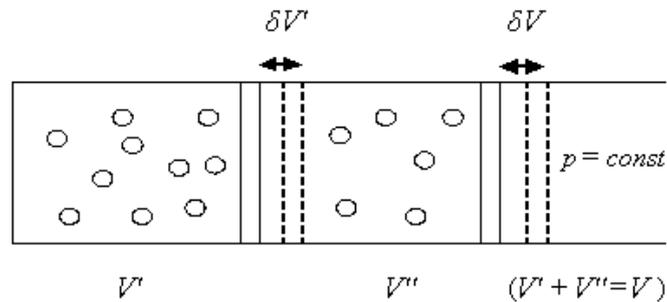


Рис. 12.4

Пусть произойдут две независимые малые флуктуации положения двух перегородок, из-за которых объем левой части увеличится на  $\delta V'$ , а общий объем – на величину  $\delta V$ . Так как  $G = F + pV$ , то общее изменение потенциала Гиббса системы представим как

$$\begin{aligned} dG &= dF' + dF'' + p dV = -p' \delta V' - p'' (\delta V - \delta V') + p \delta V = \\ &= (p'' - p') \delta V' + (p - p'') \delta V. \end{aligned}$$

Из (12.26) следует, что в равновесии, в условиях постоянных температуры и давления, потенциал Гиббса достигает своего минимума. Из произвольности и независимости малых флуктуаций  $\delta V'$  и  $\delta V$  получим, что равновесие достигается при равенстве всех давлений в системе:  $p' = p'' = p$ .

Важным различием неустойчивых и устойчивых состояний является то, что в неустойчивом состоянии система обладает возможностью производить работу, в устойчивом – нет. Это легко видеть для всех рассмотренных выше примеров – перегородки в неустойчивом состоянии будут двигаться до достижения равновесия, тогда газ будет производить работу (перегородку для адиабатического процесса на рис. 12.2 также можно сделать скользящей). После достижения равновесия перегородки передвигаться не смогут (за исключением малых флуктуаций относительно положения равновесия). Это является общим следствием сформулированного в п. 9.3 второго начала термодинамики: самопроизвольные процессы в изолированной системе идут в направлении исчезновения потенциально возможной работы.

Из теории устойчивости равновесия термодинамических систем следует ряд важных неравенств (см. подробнее в прилож. 2).

## Глава 13. Реальные газы. Сжижение

### 13.1. Межмолекулярные взаимодействия

Модель идеального газа является лишь приближением к реальной ситуации, которое хорошо описывает свойства реального газа только при низких давлениях (плотностях). Увеличение давления (плотности) газа приводит ко все большему его отклонению от свойств идеального газа, и, в конце концов, к конденсации в жидкость. Эти свойства связаны с межмолекулярными взаимодействиями, которыми в модели идеального газа пренебрегается.

Взаимодействие между молекулами подразделяется на отталкивание и притяжение. Силы отталкивания резко возрастают на малых расстояниях между молекулами, они обусловлены наличием собственного объема молекул. Притяжение имеет дальнедействующий характер. Именно оно приводит к конденсации газа в жидкость.

Полярные молекулы (такие как HCl, HBr, CH<sub>3</sub>Cl, H<sub>2</sub>O) обладают дипольным моментом (см. п. 4.3) и поэтому взаимодействуют между собой путем электростатического притяжения и отталкивания зарядов диполей. Рассмотрим это явление количественно для взаимодействия двух полярных молекул на большом расстоянии  $r \gg d$ , где  $d$  – расстояние между двумя зарядами диполя. Для начала рассчитаем потенциал, создаваемый диполем в точке, определяемой радиус-вектором  $\vec{r}$ . Ось  $z$  на рис. 13.1 направлена вдоль направления диполя, ось  $x$  перпендикулярна ей и лежит в плоскости диполя и вектора  $\vec{r}$ , так что  $r = \sqrt{x^2 + z^2}$ .

Учитывая, что  $d$  мало, получаем:

$$r_1 = \sqrt{x^2 + (z - d/2)^2} \approx \sqrt{x^2 + z^2 - zd} \approx \sqrt{r^2 - zd} \approx r - \frac{zd}{2r}.$$

Аналогично

$$r_2 = \sqrt{x^2 + (z + d/2)^2} \approx r + \frac{zd}{2r}.$$

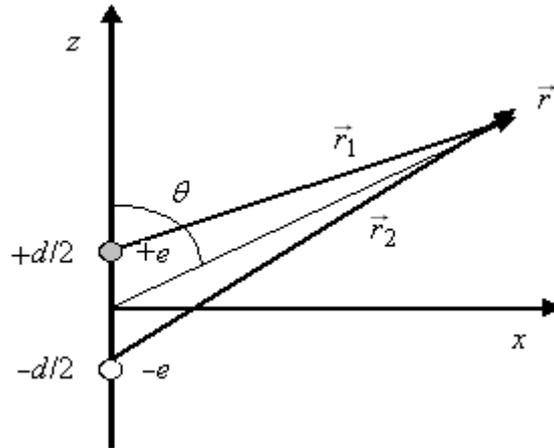


Рис. 13.1

Тогда потенциал в точке, определяемой радиус-вектором  $\vec{r}$ , есть

$$\phi(r) = \frac{e}{r_1} - \frac{e}{r_2} \approx \frac{e}{r - zd/2r} - \frac{e}{r + zd/2r} \approx \frac{qz}{r^2}$$

(пренебрегается членами второго порядка малости), где  $q = ed$  есть дипольный момент молекулы.

Таким образом, потенциал диполя, с учетом того что  $z = r \cos \theta$ , спадает обратно пропорционально квадрату расстояния (потенциал

одиночного заряда спадает обратно пропорционально первой степени). Электрическое поле, как известно, является градиентом потенциала

$$\vec{E} = -\nabla\phi(r).$$

Для проекции поля  $E_z$ , создаваемого рассматриваемым диполем,

$$E_z^{dipole} = -\frac{\partial\phi}{\partial z} \approx \frac{q}{r^3} \left( \frac{3z^2}{r^2} - 1 \right) = \frac{q}{r^3} (3\cos^2\theta - 1).$$

Отсюда следует, что электрическое поле диполя спадает обратно пропорционально кубу расстояния (для одиночного заряда поле спадает обратно пропорционально квадрату расстояния).

Энергия взаимодействия диполя с электрическим полем есть энергия взаимодействия с этим полем двух зарядов. Если потенциал слабо меняется в пределах диполя, то

$$U = e\phi_1 - e\phi_2 \approx e\nabla\phi\vec{d} = -\vec{q}\vec{E}$$

(используется разложение потенциала по малому параметру  $\vec{d}$  с удержанием только членов, пропорциональных его первой степени).

Рассмотрим взаимодействие двух диполей. Подставим в приведенную формулу электрическое поле соседнего диполя  $\vec{E}^{dipole}$ . Однако проблема для газов состоит в том, что из-за вращения молекул дипольные поля должны усредняться до нуля. (Проверить самостоятельно для  $(3\cos^2\theta - 1)$ .) Но по п. 4.3 мы можем заключить, что несмотря на тепловое движение диполей

существует ориентирующее действие электрического поля, которое приводит к ненулевому среднему значению диполя (см. (4.12)). Поэтому средняя энергия взаимодействия  $\langle U \rangle$  будет ненулевой.

Причину появления взаимодействия можно понять также из рис. 13.2, где схематично представлены две ситуации: сверху – с противоположно направленными (антипараллельными) диполями, внизу – с одинаково направленными (параллельными) диполями.

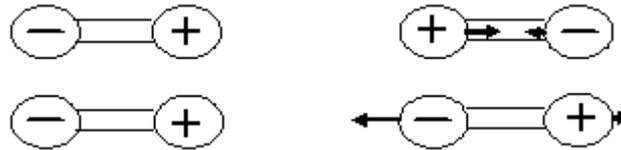


Рис. 13.2

Рассмотрим силы электростатического взаимодействия, действующие со стороны левого диполя на правый. В первом случае имеет место отталкивание двух молекул (так как положительный заряд отталкивается сильнее, чем отрицательный притягивается), во втором – притяжение (здесь все наоборот). Казалось бы, в среднем из-за хаотического движения молекул силы взаимодействия должны усредняться до нуля. Однако антипараллельное расположение диполей (на рис. 13.2, *вверху*) неустойчиво – малейшее отклонение его оси приведет к появлению момента сил, стремящегося развернуть его в параллельное положение, которое вполне устойчиво. Из-за этой предпочтительности в направлениях в результате молекулы в среднем будут все-таки притягиваться.

Из п. 4.3 следует, что среднее значение хаотически реориентирующегося диполя пропорционально действующему на него электрическому полю. Энергия взаимодействия двух хаотически реориентирующихся диполей пропорциональна

$-\langle \vec{q} \rangle \langle \vec{E} \rangle$ , где угловые скобки означают усреднение по тепловому движению. Так как обе величины  $\langle \vec{q} \rangle$  и  $\langle \vec{E} \rangle$  обратно пропорциональны кубу расстояния, энергия взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию в шестой степени (т. е. как  $r^{-6}$ ). Рассмотренное усредненное тепловым движением взаимодействие двух электрических диполей молекул называется дипольно-ориентационным взаимодействием.

По схожему механизму взаимодействуют и неполярные молекулы. Можно представить себе, что и в этих молекулах существует «мгновенный» дипольный момент, обусловленный наличием отрицательного электрона и положительного ядра. На рис. 13.3 схематически представлена одноатомная молекула, состоящая из положительно заряженного ядра в центре и электронного «облака» вокруг него.

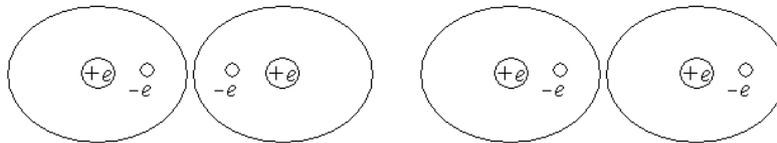


Рис. 13.3

При сближении двух молекул возникает корреляция между положениями электронов в соседних молекулах, так как противоположная ориентация «диполей» (см. рис. 13.3, *слева*) соответствует более высокому значению энергии по сравнению с одинаковой ориентацией (см. рис. 13.3, *справа*). В результате возникает некоторый результирующий наведенный дипольный момент в каждой из молекул (что действительно следует из строгого квантовомеханического рассмотрения). Внешне механизм возникновения получается схожим с тем, что мы имели для случая ориентационного межмолекулярного механизма (см. рис. 13.2).

Энергия взаимодействия здесь также обратно пропорциональна  $r^{-6}$ . Данный тип взаимодействия называется дисперсионным взаимодействием Лондона, или просто дисперсионным взаимодействием.

Оба рассмотренных типа межмолекулярных взаимодействий вместе называются также ван-дер-ваальсовским взаимодействием.

В качестве модели межмолекулярного потенциала в теоретических расчетах часто используется потенциал Леннарда – Джонса, зависящий от расстояния между двумя частицами как

$$U(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}.$$

Так как сила есть  $F = -dU(r)/dr$ , то мы имеем отталкивание при малых  $r$  и притяжение при больших. Потенциал типа Леннарда – Джонса используется и для описания взаимодействия атомов в молекуле.

### 13.2. Газ Ван-дер-Ваальса

Чтобы учесть наличие собственного объема молекул, необходимо в уравнении идеального газа  $p = RT/V$  (рассматриваем сначала один моль вещества) заменить объем  $V$  разностью  $V - b$ , где  $b$  – некоторая величина, соответствующая собственному объему одного моля молекул. Тогда получается уравнение

$$p = \frac{RT}{V - b}.$$

Оно показывает, что при  $V = b$  давление обращается в бесконечность, и, следовательно, объем газа не может быть сделан меньшим, чем  $b$ .

Для молекул в глубине сосуда межмолекулярное притяжение при действии со стороны соседних молекул в среднем уравнивается. Другая ситуация имеет место для молекул вблизи стенки. Здесь возникает некоторая результирующая, действующая со стороны остальных молекул сила, которая направлена внутрь сосуда. Эта сила должна приводить к уменьшению давления газа на стенки. Она пропорциональна числу молекул в единице объема, т. е. плотности газа. С другой стороны, число молекул в пристеночном слое также пропорционально плотности. В результате получается, что общее уменьшение давления пропорционально квадрату плотности газа. Так как плотность обратно пропорциональна объему, то уменьшение давления можно представить как  $a/V^2$ , где  $a$  – некоторая постоянная (здесь также рассматривается один моль газа, поэтому величина  $a$  относится к одному молю). Таким образом, получим уравнение состояния в виде

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (13.1)$$

или

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT. \quad (13.2)$$

Это так называемое *уравнение Ван-дер-Ваальса*. При большом разрежении (т. е. при большом объеме) это уравнение редуцируется к обычному уравнению состояния для идеального газа. Если у нас не один моль, а произвольное их число  $\nu$ , то тогда объем  $V$  в (13.1) следует уменьшить в  $\nu$  раз (чтобы получить молярный объем):

$$\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{v} - b\right) = RT,$$

или

$$\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - bv) = \nu RT. \quad (13.3)$$

### 13.3. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

На рис. 13.4 показаны графики в координатах объем – давление, соответствующие уравнению (13.1) при  $T = const$  (изотермы газа Ван-дер-Ваальса).

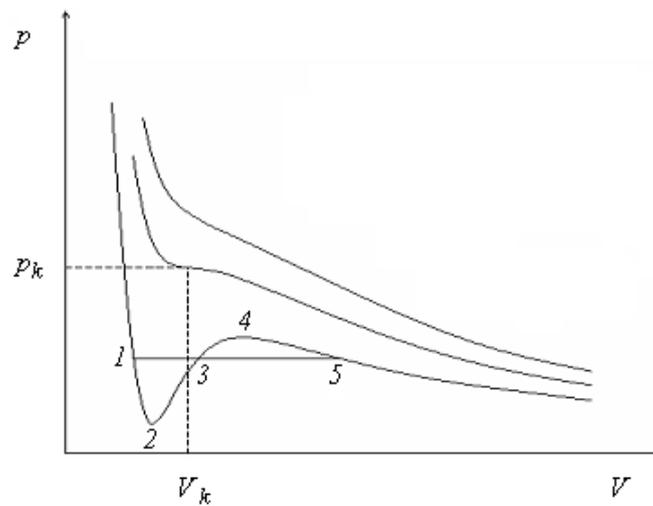


Рис. 13.4

Эти изотермы имеют при низких температурах максимум и минимум. Левая, круто падающая ветвь отвечает жидкому

состоянию (малое изменение объема при большом перепаде давления говорит о малой сжимаемости вещества), правая пологая ветвь – газообразному состоянию.

При  $p = const$  уравнение состояния (13.1) представляет собой уравнение третьей степени относительно  $V$ :

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + aV - ab = 0. \quad (13.4)$$

Как известно, уравнение третьей степени может иметь либо один, либо три вещественных корня. Смысл этого утверждения очевиден из рис. 13.4.

На участке 2–3–4 кривой состояние абсолютно неустойчиво и не реализуется. Переход из жидкого состояния в газообразное и наоборот происходит на самом деле по изотерме-изобаре 1–3–5 через последовательность двухфазных состояний; при этом ближе к точке 1 больше жидкости, а ближе к точке 5 – насыщенного пара. Существует правило Максвелла, согласно которому площади, образующиеся при пересечении изотермы-изобары с изотермой Ван-дер-Ваальса, равны. Доказать это просто, если рассмотреть равновесный круговой процесс 1–2–3–4–5–3–1 и воспользоваться основным уравнением термодинамики:

$$\oint dU + \oint dA = \oint dA = \oint pdV$$

(учитывая, что  $\oint dU = 0$ ). С другой стороны,

$$\oint dU + \oint dA = \oint TdS = T \oint dS = 0$$

(учитывая, что  $\oint dS = 0$ ). Таким образом, суммарная работа за цикл равна нулю:

$$\oint dA = \oint pdV = 0.$$

Ее можно разбить на два слагаемых: положительную  $A_{3453}$  и отрицательную  $A_{1231}$  работу. Получается, что они равны по величине. Это и означает равенство площадей.

Участок 1–2 изотермы Ван-дер-Ваальса соответствует переохлажденной жидкости, а 4–5 – пересыщенному пару. Это метастабильные состояния.

Таким образом, модель газа Ван-дер-Ваальса описывает жидкое и газообразное состояния вещества и переход из одного состояния в другое.

При повышении температуры все перечисленные точки сближаются. При некоторой температуре  $T_k$ , называемой критической, они сливаются. Это критическая точка. В ней

$$(\partial p / \partial V)_T = 0 \text{ и } (\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0, \quad (13.5)$$

т. е. изотерма Ван-дер-Ваальса имеет нулевой наклон, а сама точка является точкой перегиба. После вычисления производных уравнения (13.5) принимают вид

$$-RT/(V - b)^2 + 2a/V^3 = 0, \quad 2RT/(V - b)^3 - 6a/V^4 = 0. \quad (13.6)$$

Решение системы уравнений (13.4), (13.6) дает критические параметры:

$$V_k = 3b, \quad T_k = 8a/(27Rb), \quad p_k = a/(27b^2). \quad (13.7)$$

Это решение можно получить и другим, более коротким путем. В критической точке все три корня  $V_k$ , определяющие решение

уравнения (13.4) при  $p = \text{const}$ , сближаются и вырождаются в один, т. е. для критических значений давления и объема имеем:

$$p_k(V - V_k)^3 = 0.$$

Возводя в куб и сравнивая коэффициенты с (13.4), получим три уравнения:

$$\begin{cases} p_k V_k^3 = ab, \\ 3p_k V_k^2 = a, \\ 3p_k V_k = RT_k + p_k b. \end{cases}$$

Решая эту систему, получим (13.7).

При температурах  $T > T_k$  состояние вещества всюду газообразное. Чем выше температура, тем изотермы ближе к изотермам идеального газа  $pV = \text{const}$ .

Интересный результат получится, если объем, давление и температуру выразить в единицах их критических значений:

$$V^* = V/V_k, p^* = p/p_k, T^* = T/T_k. \quad (13.8)$$

Эти отношения называются приведенными объемом, давлением и температурой соответственно. Нетрудно убедиться, что для них уравнение Ван-дер-Ваальса переписется как

$$\left( p^* + \frac{3}{V^{*2}} \right) (3V^* - 1) = 8T^*. \quad (13.9)$$

С практической точки зрения само по себе это уравнение интереса не представляет. Здесь, однако, важно то, что оно имеет общий вид, безотносительный к конкретному газу (в него не входят характеризующие конкретный газ величины  $a$  и  $b$ ). Из этого уравнения следует, что если в разных опытах получены одинаковые значения двух каких-либо приведенных параметров (например, давления и температуры), то и третий параметр (в данном случае объем) будет иметь также одинаковые значения. Другими словами, если пользоваться приведенными объемом, давлением и температурой, то уравнение состояния имеет универсальный характер для всех веществ. Это утверждение составляет содержание так называемого закона соответственных состояний. Хотя этот закон тоже, как и уравнение Ван-дер-Ваальса, имеет приближенный характер, с его помощью, тем не менее, можно делать вполне пригодные в ряде случаев оценки.

#### 13.4. Процесс Джоуля – Томсона, сжижение газов

В опытах Джоуля и Томсона бралась цилиндрическая трубка, окруженная теплоизолирующим материалом (рис. 13.5).

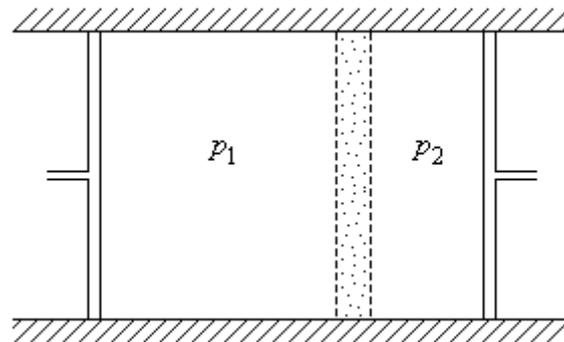


Рис. 13.5

В середине трубки между двумя металлическими сетками помещалась пробка из пористого материала (например, плотной ваты). Исследуемый газ под действием разности давлений ( $p_1 > p_2$ ) протекал через пробку, которая обеспечивала спокойное, медленное перетекание газа. Его кинетической энергией как целого можно было пренебречь. Газ по обе стороны пробки в любой момент времени находился в равновесных состояниях. Между собой газ и пробка во время процесса обменивались теплотой. Однако когда процесс становился стационарным, теплообмен прекращался и физическое состояние пробки не менялось. Ее внутренняя энергия оставалась неизменной, устанавливались постоянные температуры газа  $T_1$  и  $T_2$  перед и за пробкой соответственно. Эти температуры и измерялись. Стационарное течение газа через пробку называется процессом Джоуля – Томсона, а изменение температуры при таком течении – эффектом Джоуля – Томсона.

Процесс и эффект Джоуля – Томсона могут наблюдаться в производственных условиях – при течении в трубе через вентиль (перепад давления создается, например, компрессором).

Несложно показать, что в процессе Джоуля – Томсона энтальпия газа сохраняется. Пусть газ, занимавший вначале объем  $V_1$  слева от пробки, после продавливания имеет объем  $V_2$ . В стационарном режиме подвод теплоты к газу отсутствует. Поэтому изменение его внутренней энергии равно работе, производимой над ним:

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2,$$

откуда следует, что

$$H_2 = H_1.$$

Вычислим изменение температуры газа. Для этого рассмотрим воображаемый изоэнтальпический процесс. Для него

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} (\partial T / \partial p)_H dp.$$

Для расчета производной  $(\partial T / \partial p)_H$  воспользуемся равенством

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp. \quad (13.10)$$

Из выражения для дифференциала энтальпии в естественных координатах  $dH = TdS + Vdp$  следует, что

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = c_p$$

и

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V.$$

Из (13.10) с использованием соотношения Максвелла (12.18)

$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  следует, что

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{c_p} (T(\partial V / \partial T)_p - V). \quad (13.11)$$

Это соотношение удобно, однако, переписать в несколько ином виде. Воспользовавшись доказанным ранее соотношением

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

(см. п. 8.3), (13.11) перепишем в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{c_p} \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \right].$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\lambda}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (13.12)$$

где  $\lambda = T(\partial p/\partial T)_V + V(\partial p/\partial V)_T$ .

Из формулы (13.12) следует, что в случае идеального газа эффект Джоуля – Томсона отсутствует, т. е.  $(\partial T/\partial p)_H = 0$ . Для реальных газов знак  $(\partial T/\partial p)_H$  совпадает со знаком  $\lambda$  ( $(\partial V/\partial p)_T < 0$ ). При  $\lambda < 0$  эффект Джоуля – Томсона отрицательный (газ при продавливании сквозь пробку нагревается); при  $\lambda > 0$  эффект положительный (газ охлаждается). В точке инверсии ( $\lambda = 0$ ) происходит смена знака эффекта.

В случае газа Ван-дер-Ваальса ( $p = RT/(V - b) - a/V^2$  для одного моля,  $(\partial p/\partial T)_V = R/(V - b)$ ,  $(\partial p/\partial V)_T = -RT/(V - b)^2 + 2a/V^3$ )

$$\lambda = -RTb/(V - b)^2 + 2a/V^2. \quad (13.13)$$

Величина  $\lambda$  может быть как положительной, так и отрицательной. При  $\lambda = 0$  происходит смена знака – так называемая инверсия. Решение уравнения (13.13) с  $\lambda = 0$  относительно температуры при  $p = const$  показывает, что существуют две температурные точки инверсии. Для большинства газов нижняя

точка инверсии находится в области жидких состояний, а верхние температуры инверсии велики по сравнению с комнатными. С этим связано техническое использование процесса Джоуля – Томсона для сжижения таких газов, как азот, кислород и т. д. Для водорода и гелия верхние температуры инверсии при обычно употребляемых давлениях значительно ниже комнатной температуры, и необходимо предварительное охлаждение этих газов.

Из выражения для  $\lambda$  для газа Ван-дер-Ваальса видно, что положительный эффект Джоуля – Томсона наблюдается, когда большую роль играет поправка  $a/V^2$ , а отрицательный – когда преобладает поправка  $b$ . Первая поправка связана с силами притяжения между молекулами. Эти силы препятствуют ускорению молекул при расширении газа в результате прохождения пробки, уменьшая тем самым кинетическую энергию молекул и, следовательно, температуру газа. Поправка  $b$  связана с конечными размерами молекул, т. е. с силами отталкивания. Они, наоборот, ускоряют молекулы: кинетическая энергия молекул и температура газа возрастают.

Процесс Джоуля – Томсона применяется в технике для получения сжиженных газов. Кроме него, для этих целей может применяться адиабатическое расширение газа с совершением работы. Этот процесс был рассмотрен в п. 8.7. Согласно полученному соотношению (8.23) ( $TV^{\gamma-1} = const$ ) при расширении температура газа падает. Причем этот эффект имеет место и для идеального газа тоже (в процессе Джоуля – Томсона охлаждение происходит только для реального газа). С этой точки зрения метод адиабатического расширения более выгоден. Однако с его реализацией связаны практические трудности, обусловленные наличием движущихся частей (проблема с замерзанием смазки и др.). В технике сейчас применяются оба метода. Кроме них, большое значение имеют методы, основанные на отъеме тепла при испарении жидкостей. По этому принципу работают домашние холодильники.

## Глава 14. Равновесное излучение

### 14.1. Представление о равновесном излучении

Точечный излучатель света рассылает световые лучи равномерно во всех направлениях (рис. 14.1), их интенсивность в отсутствие поглощения средой падает обратно пропорционально квадрату расстояния от источника с тем, чтобы полный световой поток с расстоянием не изменялся:

$$I = \text{const} / r^2. \quad (14.1)$$

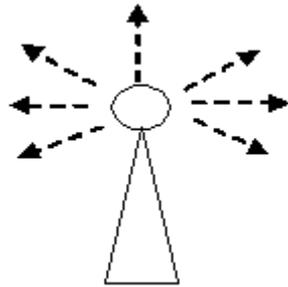


Рис. 14. 1

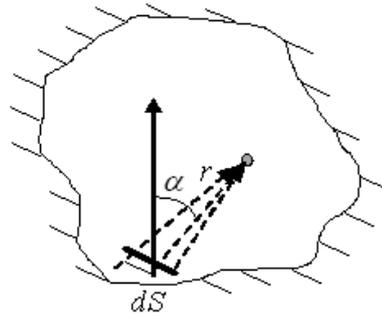


Рис. 14.2

Представим себе, что свет излучает не точка, а поверхность (например, раскаленного металла). Причем пусть эта поверхность образует замкнутую полость (рис. 14.2). Тогда эта полость вся заполняется электромагнитным излучением. Выберем произвольную точку внутри полости и рассмотрим попадающее в нее излучение, распространяющееся внутри некоего малого телесного угла  $d\Omega$ . Это излучение создается отсекаемым углом  $d\Omega$  малым участком поверхности площадью  $dS$  (см. рис. 14.2). Полная

интенсивность излучения этого малого участка во всех направлениях пропорциональна  $dS$ . С другой стороны, для излучения поверхности известен закон Ламберта – интенсивность излучения в направлении, создающем угол  $\alpha$  с нормалью, пропорциональна  $\cos\alpha$ :

$$I_{\alpha} = I_0 \cos\alpha.$$

Это означает, что интенсивность излучения участка  $dS$  в выбранную точку пропорциональна площади проекции  $dS'$  рассматриваемого участка на плоскость, перпендикулярную вектору  $\vec{r}$ , соединяющему  $dS$  с точкой наблюдения (на рис. 14.2 проекция  $dS'$  показана толстой линией). Величина  $dS'$  проекции равна

$$dS' = r^2 d\Omega. \quad (14.2)$$

С другой стороны, так как рассматриваемый малый элемент площади на поверхности можно рассматривать как точечный источник, зависимость интенсивности излучаемого им света от расстояния определяется формулой (14.1). Тогда интенсивность света в выбранной точке наблюдения определяется перемножением (14.1) и (14.2). Это перемножение показывает, что интенсивность света от произвольного участка поверхности в любую точку внутри полости определяется только телесным углом  $d\Omega$  и не зависит от ориентации элемента поверхности и расстояния до него. Так как интегрирование по  $d\Omega$  дает одну и ту же величину  $4\pi$  для всех возможных точек наблюдения внутри полости, то получаем, что излучение внутри полости имеет одну и ту же интенсивность в любой ее точке.

Взаимодействие излучения со стенками полости сопровождается обменом энергии: при испускании света энергия у стенок

отнимается, при поглощении – увеличивается. Если температура стенок поддерживается постоянной, то это излучение оказывается в равновесии со стенками и имеет их температуру. Электромагнитное излучение, находящееся в некоторой области пространства в равновесии с окружающими телами, называется тепловым, или равновесным. Так как это излучение не выходит наружу, оно называется излучением абсолютно черного тела. Равновесное излучение в замкнутой полости можно рассматривать как термодинамическую систему, обладающую температурой (температура стенок), объемом (объем полости) и давлением. Наличие светового давления следует из опыта и теории электромагнетизма. Более того, так как свет обладает, наряду с волновыми, еще и корпускулярными свойствами (представляет из себя поток фотонов), то его можно рассматривать как фотонный газ.

Температура тела (в частности, стенок полости) определяет величину константы в соотношении (14.1). Проведенное выше рассмотрение показывает, что плотность энергии излучения (энергия излучения единицы объема)  $u$  оказывается одинаковой во всех точках. Более того, эта плотность зависит только от величины введенной в (14.1) константы и не зависит от формы полости и ее объема. При равновесии плотность излучения является функцией только температуры:  $u = u(T)$ . Соответственно полная энергия излучения в полости равна

$$U = u(T) \cdot V. \quad (14.3)$$

Известно, что малое отверстие в стенке полости с хорошей точностью представляет абсолютно черное тело. Излучение, падающее на это отверстие извне, в результате многократного отражения от внутренней поверхности полости практически полностью поглощается. Коэффициент поглощения такого отверстия можно считать равным единице. Поэтому равновесное

излучение в полости называют также абсолютно черным излучением.

### 14.2. Давление фотонного газа

При рассмотрении вопроса о давлении фотонного газа из полученных формул (1.11) и (1.12) следует, что

$$p = n m \overline{v_x^2} = n \overline{p_x v_x} = \frac{1}{3} \overline{p v}, \quad (14.4)$$

где  $p$  – импульс налетающей на стенку молекулы,  $p_x$  – его проекция на ось, перпендикулярную стенке. Это соотношение было получено в условиях, позволяющих прямо применять его для вычисления давления фотонного газа. Здесь только необходимо учесть, что импульс фотона равен  $\varepsilon/c$ , где  $\varepsilon$  – энергия,  $c$  – скорость света,  $v = c$ . Тогда из (14.4) следует, что давление фотонного газа равно

$$p = \frac{1}{3} n \bar{\varepsilon} = \frac{1}{3} u(T) \quad (14.5)$$

(для идеального газа  $p = \frac{2}{3} u(T)$ ). Сравнение (14.4) и (14.5) дает

$$pV = U/3. \quad (14.6)$$

Это уравнение можно рассматривать как термическое уравнение состояния газа.

### 14.3. Термодинамика излучения, закон Стефана – Больцмана

Для нахождения функции  $u(T)$  используется соотношение (12.19):

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

Подстановка в него давления (14.5) и внутренней энергии (14.3) фотонного газа приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка относительно  $u$ :

$$u = T(du/dT) \cdot 3 - u/3,$$

или

$$du/u = 4dT/T.$$

После интегрирования

$$u = \sigma T^4, \quad (14.7)$$

где  $\sigma$  – некоторая постоянная (называется постоянной Стефана – Больцмана).

Тогда энергия фотонного газа в объеме  $V$  равна

$$U = \sigma T^4 V.$$

Из основного уравнения термодинамики

$$\begin{aligned} dS &= dU/T + p/T \cdot dV = (4\sigma T^3 V dT + \sigma T^4 dV)/T + \sigma T^3/3 \cdot dV = \\ &= 4\sigma T^2 V dT + 4\sigma/3 \cdot T^3 dV = 4\sigma/3 (3T^2 V dT + T^3 dV) = 4\sigma/3 \cdot d(T^3 V), \end{aligned}$$

так что для энтропии фотонного газа получается выражение

$$S = 4\sigma/3 \cdot T^3 V.$$

Постоянная интегрирования равна нулю (при  $V=0$  нет смысла говорить о фотонном газе).

Потенциал Гиббса:

$$G = U - TS + pV = \sigma T^4 V - 4\sigma/3 \cdot T^4 V + \sigma T^4/3 \cdot V = 0.$$

Равенство нулю потенциала Гиббса связано с тем, что давление и температура в случае фотонного газа не могут быть одновременно независимыми переменными (в силу уравнения состояния).

Теплоемкость  $c_V = (\partial U/\partial T)_V = 4\sigma T^3 V$ , а теплоемкость  $c_p = \infty$ , так как при изобарическом изменении объема температура фотонного газа остается постоянной (соотношение Майера не применимо в данном случае).

Аппарат термодинамики применяется и для исследования других термодинамических систем (прилож. 3).

## Глава 15. Фазовые превращения

### 15.1. Фазовые равновесия и превращения. Переходы первого и второго рода

При уменьшении температуры и увеличении давления вещества испытывают скачкообразные изменения агрегатного состояния, переходя из газообразного состояния в жидкое, а затем из жидкого в твердое. При изменении параметров в противоположном направлении происходит обратный переход: из твердого состояния в жидкое и газообразное. С этими переходами связано поглощение или выделение определенного количества теплоты – скрытой теплоты перехода. Изменение агрегатного состояния вещества – пример фазовых переходов.

Фазой называется физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими свойствами от других ее частей и отделяющаяся от них четко выраженной границей. Переход из одной фазы в другую называется фазовым превращением, или фазовым переходом.

Фаза и агрегатное состояние вещества – разные понятия. Различают твердое, жидкое, газообразное и плазменное агрегатные состояния. Фаз же может быть много: возможны различные кристаллические модификации одного вещества. Твердый углерод существует в виде графита и алмаза. Обе эти фазы отличаются друг от друга кристаллической структурой. При сильном ударном сжатии из графита получают алмазы. В приведенном примере скачком изменяется молярный объем и поглощается или выделяется теплота. Это фазовый переход первого рода.

Помимо подобных превращений, в природе встречаются переходы, не связанные с поглощением или выделением теплоты и резким изменением объема. Они проявляются в скачкообразном изменении теплоемкостей и других термодинамических

коэффициентов. К этим переходам относится изменение симметрии кристаллической решетки, происходящее без изменения плотности и при отсутствии теплоты перехода. В качестве примера можно указать на фазовый переход в твердом сплаве CuZn. Этот сплав имеет кубическую форму решетки с центрированными гранями. При высокой температуре распределение атомов Cu и Zn в решетке хаотическое. Если медленно охлаждать сплав, то при некоторой температуре хаотическое распределение атомов внезапно перестраивается: атомы Cu оказываются преимущественно в центрах граней, а атомы Zn – в вершинах куба. Резкий переход кристалла из неупорядоченного в частично упорядоченное состояние сопровождается изменением симметрии кристалла. Но с этой перестройкой не связано сколько-нибудь заметное изменение плотности сплава, не происходит тепловыделение.

Примером фазового перехода второго рода может служить превращение железа, никеля и других металлов и магнитных сплавов из ферромагнитного состояния в парамагнитное. У ферромагнетиков, в отличие от парамагнетиков, взаимодействие магнитных моментов атомов значительное. Возникающее внутреннее поле оказывает на них ориентирующее воздействие, в результате чего ферромагнетики могут обладать намагниченностью и в отсутствие внешнего поля. При высоких температурах тепловое движение разрушает ориентацию магнитных моментов. Фазовый переход происходит при так называемой температуре Кюри.

Фазовым переходом второго рода является переход металлов и их сплавов в сверхпроводящее состояние при низких температурах в отсутствие магнитного поля.

## 15.2. Химический потенциал

В результате фазовых переходов или химических реакций происходит изменение числа частиц в системе. Системы с переменным числом частиц называются открытыми. В системе из нескольких компонентов количество частиц каждого из них

обозначим через  $N_1, N_2, \dots$ . Из-за перехода частиц от одних компонентов к другим внутренняя энергия будет изменяться. Изменение внутренней энергии определяется дифференциалом, в котором из-за переменного количества частиц присутствует дополнительный член:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (15.1)$$

где  $\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V}$  – так называемый химический потенциал  $i$ -го

компонента.

Из определения других термодинамических потенциалов

$$H = U + pV, \quad F = U - TS, \quad G = U + pV - TS$$

следует, что

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (15.2)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (15.3)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (15.4)$$

Отсюда следуют равенства

$$\mu_i = (\partial U / \partial N_i)_{S,V} = (\partial H / \partial N_i)_{S,p} = (\partial F / \partial N_i)_{T,V} = (\partial G / \partial N_i)_{T,p}.$$

Термодинамические потенциалы – экстенсивные величины. В случае системы из одинаковых частиц это означает, что при изменении массы вещества или числа частиц  $N$  в некоторое число раз, во столько же раз изменятся и значения термодинамических потенциалов. Следовательно, их зависимость от числа частиц должна быть такой:

$$U = N \cdot f_1(S/N, V/N), \quad H = N \cdot f_2(S/N, p),$$

$$F = N \cdot f_3(T, V/N), \quad G = N \cdot f_4(p, T).$$

Отсюда получается, что  $\mu = f_4(p, T)$ , т. е. химический потенциал равен потенциалу Гиббса в расчете на одну частицу, значит,

$$G(p, T) = N \cdot \mu(p, T), \quad (15.5)$$

и соотношение (15.5) обобщается на любую смесь веществ:

$$G = \sum_i \mu_i N_i. \quad (15.6)$$

### 15.3. Условие фазового равновесия

Условие фазового равновесия можно получить исходя из общей теории термодинамической устойчивости (см. п. 12.4). Будем рассматривать фазовый переход в двухфазной системе жидкость–газ в условиях постоянных температуры и давления (рис. 15.1). Как мы знаем, в этом случае в равновесии достигается минимум потенциала Гиббса.

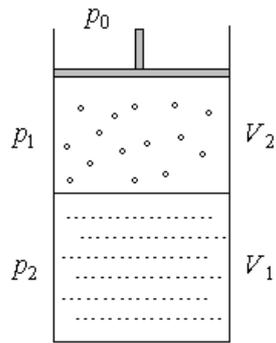


Рис. 15.1

Из условия механического равновесия давления в жидкости и паре должны быть одинаковы,  $p_1 = p_2 = p_0$  (см. п. 12.4). Потенциал Гиббса системы в соответствии с (15.6) есть сумма потенциалов жидкости и пара:

$$G = N_1 \mu_1(p, T) + N_2 \mu_2(p, T).$$

Пусть произойдет малая флуктуация, в которой из жидкости в газ перейдет  $\delta N$  молекул. Тогда изменение потенциала Гиббса системы в соответствии с (15.4) есть

$$\delta G = -\mu_1(p, T)\delta N + \mu_2(p, T)\delta N = (\mu_2(p, T) - \mu_1(p, T))\delta N.$$

В равновесии, в условиях постоянных температуры и давления, потенциал Гиббса достигает своего минимума. Из произвольности малых флуктуаций получаем, что равновесие достигается при равенстве химических потенциалов:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (15.7)$$

Это условие показывает, что при равновесии двух фаз какого-либо вещества давление является функцией температуры (параметры  $T$  и  $p$  перестают быть независимыми). На  $(p, T)$ -плоскости (рис. 15.2) уравнение (15.7) представляет кривую, называемую кривой фазового равновесия.

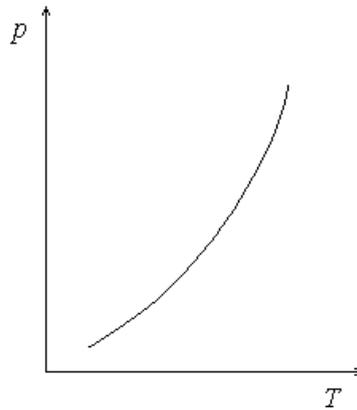


Рис. 15.2

Выше или ниже этой кривой устойчивой является та фаза, у которой меньше термодинамический потенциал Гиббса (условие устойчивого равновесия – его минимум) и соответственно меньше химический потенциал. Если, например, одной из фаз является жидкость, а другая фаза – пар, то область на плоскости  $p, T$  выше кривой равновесия отвечает жидкой фазе, а ниже – газообразной.

Как уже говорилось, фазовые переходы первого рода сопровождаются поглощением или выделением теплоты. Скрытая теплота изотермического перехода из фазы 1 в фазу 2 равна

$$\lambda = \int TdS = T(S_2 - S_1). \quad (15.8)$$

Она считается положительной, если при переходе теплота поглощается.

При фазовых переходах первого рода происходит также изменение объема вещества. Качественно поведение двух фаз одного и того же вещества станет более понятным, если рассмотреть зависимость их химических потенциалов от давления при постоянной температуре. Так как химический потенциал  $\mu$  есть термодинамический потенциал Гиббса в расчете на определенное количество вещества (на одну частицу или на один моль; ниже используются молярные величины), то из (15.4) следует, что

$$(\partial\mu/\partial p)_T = V > 0 \text{ и } (\partial^2\mu/\partial p^2)_T = (\partial V/\partial p)_T < 0. \quad (15.9)$$

Характер зависимости  $\mu_1$  и  $\mu_2$  от  $p$  при  $T = const$  показан на плоскости  $\mu, p$  (рис. 15.3).

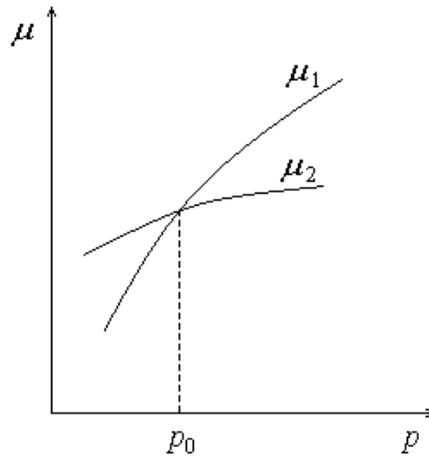


Рис. 15.3

В соответствии с соотношениями (15.9) функции  $\mu(p)$  – кривые с положительным наклоном и выпуклостью вверх. В точке пересечения кривых при давлении  $p_0$  имеет место равновесное сосуществование фаз для заданной температуры. Так как

равновесное состояние соответствует минимуму термодинамического потенциала Гиббса, то при  $p > p_0$  устойчивой является вторая фаза (кстати, у нее молярный объем меньше), а при  $p < p_0$ , наоборот, устойчива первая фаза (с бóльшим молярным объемом). Таким образом, при увеличении давления фаза с бóльшим молярным объемом начинает переходить в фазу с меньшим молярным объемом, что приводит к уменьшению давления. Эта система реагирует на изменение давления в соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна.

Аналогично можно рассмотреть зависимость  $\mu$  от  $T$  при  $p = \text{const}$ . Соответственно

$$(\partial\mu/\partial T)_p = -S < 0 \text{ и } (\partial^2\mu/\partial T^2)_p = -(\partial S/\partial T)_p = -c_p/T < 0.$$

Абсцисса точки пересечения двух кривых  $\mu_1(T)$  и  $\mu_2(T)$  на плоскости  $\mu, T$  определяет температуру  $T_0$  фазового перехода при данном давлении (рис. 15.4).

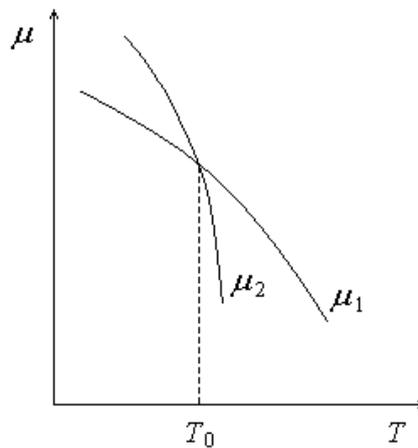


Рис.15.4

Справа от точки пересечения устойчива фаза 2, слева – фаза 1. Таким образом, при увеличении температуры по сравнению с  $T_0$

первая фаза превращается во вторую. При этом скрытая теплота перехода

$$\lambda = T(S_2 - S_1) > 0 \quad ((\partial\mu_2/\partial T)_p < (\partial\mu_1/\partial T)_p < 0),$$

т. е. процесс идет с поглощением теплоты, что ведет к понижению температуры (в согласии с принципом Ле-Шателье – Брауна).

#### 15.4. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Продифференцируем условие (15.7) по температуре:

$$(\partial\mu_1/\partial p)_T dp/dT + (\partial\mu_1/\partial T)_p = (\partial\mu_2/\partial p)_T dp/dT + (\partial\mu_2/\partial T)_p. \quad (15.10)$$

Если вспомнить, что химический потенциал – это термодинамический потенциал Гиббса одного моля газа (или в зависимости от договоренности в расчете на одну частицу), то с учетом (15.4) получим:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = \tilde{S}, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \tilde{V}$$

(здесь  $\tilde{S}$  и  $\tilde{V}$  – молярные энтропия и объем), так что из (15.10) получаем

$$(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) \frac{dp}{dT} = \tilde{S}_2 - \tilde{S}_1,$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \quad (15.11)$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона – Клаузиуса. Оно связывает изменение равновесного давления с непосредственно измеряемыми величинами.

Испарение и сублимация (тоже испарение, но твердого вещества) происходят при подводе теплоты  $\lambda > 0$ . При этом объем фазы резко возрастает  $V_2 \gg V_1$ . Для подобных фазовых переходов  $dp/dT > 0$ . Это находится в согласии с хорошо известными фактами (повышение температуры кипения в котлах высокого давления, понижение ее с высотой и т. д.).

При плавлении ( $\lambda > 0$ ) встречаются два случая. Обычно  $V_2 > V_1$  и  $dp/dT > 0$ . Число веществ более плотных в жидкой фазе невелико. К ним относятся вода, чугун, висмут, ряд сплавов. У них  $dp/dT < 0$ , т. е. температура плавления падает с повышением давления.

### 15.5. Равновесие между паром и конденсированной фазой

При исследовании равновесия между конденсированной фазой (жидкостью, твердым телом) и паром можно считать, что молярный объем пара много больше, чем молярный объем конденсированной фазы, и последним пренебречь. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса в этом случае примет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T\tilde{V}_{\text{пар}}}$$

Если при этом пар является достаточно разреженным, так что его можно считать идеальным газом, то  $\tilde{V}_{\text{пар}} = RT/p$  и

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{RT^2} dT.$$

Если  $\lambda$  приближенно считать постоянной, то интегрирование этого уравнения приводит к

$$p = A \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right), \quad (15.12)$$

где  $A$  – некоторая константа. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным.

Отметим, что формула (15.12) может быть получена из простых молекулярно-кинетических соображений. Величину  $\lambda$  можно рассматривать как работу выхода молекулы из жидкости в пар (в расчете на один моль). Она определяется возникающим при прохождении границы раздела жидкость–пар притяжением молекул жидкости, плотность которой существенно больше, чем пара. Эту величину можно считать за разницу потенциальных энергий для молекул в жидкости и молекул в газе. Тогда применимо распределение Больцмана, из которого сразу и следует формула (15.12).

Можно использовать и подход, основанный на рассмотрении кинетической энергии молекул. На границе двух фаз будем считать, что молекулы жидкости образуют газоподобный слой, к которому можно приближенно применять молекулярно-кинетические представления для газов. Тогда поток молекул жидкости к поверхности раздела определяется произведением плотности  $n_0$  молекул в этом слое и скорости  $v_x$  в направлении оси  $x$ , перпендикулярной к поверхности раздела. Последнюю преодолеют только молекулы, имеющие избыток кинетической энергии  $\varepsilon = mv_x^2/2 > \lambda$ , позволяющий преодолеть поверхность. Число таких молекул в потоке определяется интегралом

$$n_0 \frac{1}{Z_0} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = n_0 \frac{1}{mZ_0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}} d\varepsilon = const \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{kT}\right).$$

В равновесии этот поток уравновешивается потоком молекул пара, который равен  $\frac{1}{4} n_{\text{пар}} \bar{v}$ . Из равенства двух потоков и получаем для плотности пара уравнение типа (15.12).

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным. Концентрация водяного пара в атмосферном воздухе определяет влажность воздуха. Обычно говорят про относительную влажность – это отношение концентрации пара (или его парциального давления) к концентрации (или давлению) насыщенного пара при данной температуре.

### 15.6. Испарение и кипение

Появление пара над поверхностью жидкости за счет преодоления молекулами возникающего на границе двух сред потенциального барьера называется процессом испарения. Так как при этом молекулы уносят энергию, то жидкость охлаждается. Это спокойный, обычно даже невидимый глазу процесс.

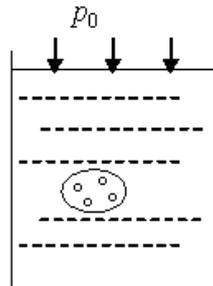


Рис. 15.5

При кипении жидкости, как известно, происходит интенсивное образование пузырьков из-за растворенного в жидкости воздуха, который их и инициирует. Внутри зародившихся пузырьков испаряется пар (рис. 15.5), что приводит к их росту. Такое возможно, только если

$$p_{\text{пара}} = p_0,$$

где  $p_0$  – внешнее давление (обычно атмосферное). Именно по этой причине в горах вода закипает при более низкой температуре. Ниже приведены некоторые данные по зависимости температуры кипения воды от внешнего давления.

Давление, кг/см <sup>2</sup>	Температура, °С
0,006	0
0,1	45,4
0,4	75,4
0,8	93,0
1.0333	100
2	119,6
10	179,0

Удельная теплота парообразования тоже меняется, но гораздо слабее – от  $2500 \cdot 10^3$  дж/кг при 0 °С до  $2014 \cdot 10^3$  дж/кг при 179 °С.

### 15.7. Равновесие трех фаз

Простейшим примером, когда в равновесии находятся одновременно три фазы химически однородного вещества, является система, состоящая из твердой фазы, жидкости и пара (для  $\text{H}_2\text{O}$  это лед, вода и водяной пар). Однако большинство веществ имеет не одну, а несколько кристаллических модификаций. В связи с этим возможны такие варианты: в равновесии находятся две кристаллические и одна жидкая фазы, две кристаллические и

газообразная фазы, три кристаллические фазы. Рассмотрим равновесие твердой, жидкой и газообразной фаз одного вещества.

При равновесном сосуществовании твердой фазы, жидкости и их пара должны выполняться условия:

$$\begin{aligned}\mu_1(p, T) &= \mu_2(p, T), \\ \mu_2(p, T) &= \mu_3(p, T), \\ \mu_3(p, T) &= \mu_1(p, T)\end{aligned}\tag{15.13}$$

(третье условие следует автоматически из первых двух). Пусть первое из этих условий выражает условие равновесия твердой и жидкой фаз, второе – жидкости и ее пара, третье – пара с твердой фазой. Каждому из этих условий на плоскости  $p, T$  отвечает кривая равновесия: первому – кривая плавления, второму – испарения и третьему – возгонки.

Уравнения (15.13) представляют собой систему из двух независимых уравнений с двумя неизвестными. Ее решению соответствует общая точка кривых равновесия, называемая тройной.

Можно показать, что в тройной точке кривая возгонки идет круче кривой испарения. Действительно, из уравнения Клапейрона – Клаузиуса (15.11) имеем:

$$dp_{13}/dT = \lambda_{13}/(T(V_3 - V_1)) \text{ и } dp_{23}/dT = \lambda_{23}/(T(V_3 - V_2)).$$

Молярными объемами жидкой и твердой фаз можно пренебречь по сравнению с молярным объемом газообразной фазы, т. е. знаменатели в правых частях практически одинаковы. Из первого же начала термодинамики следует, что в тройной точке

$$\lambda_{13} = \lambda_{12} + \lambda_{23} > \lambda_{23}.$$

Таким образом,  $dp_{13}/dT > dp_{23}/dT$ .

Диаграмма  $p, T$  имеет вид, показанный на рис. 15.6. Для воды параметры тройной точки следующие:  $p_0 = 4,58$  мм рт. ст.,  $T_0 = 273,16$  К. С помощью диаграммы  $p, T$  можно судить о фазовых превращениях, которые будут происходить при том или ином процессе (по этой причине плоскость  $p, T$  называют диаграммой состояний).

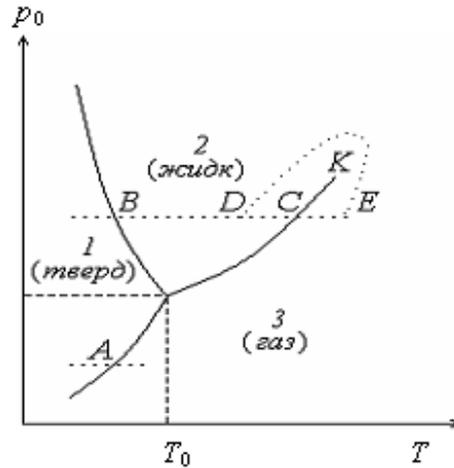


Рис. 15.6

Так, при изобарическом подводе теплоты (ему отвечает прямая, параллельная оси  $T$ ) твердое вещество будет испаряться, минуя жидкую фазу, если  $p < p_0$  (точка  $A$ ). Именно так обстоит дело, например для  $\text{CO}_2$  при атмосферном давлении. Если же  $p > p_0$  (но  $p < p_c$ ), то твердое вещество будет вначале плавиться (точка  $B$ ), а затем жидкость испаряться (точка  $C$ ).

Это означает, что возможен непрерывный переход из жидкого состояния в газообразное, из точки  $D$  в точку  $E$  (см. рис. 15.6).

Переход из точки  $D$  в точку  $E$  возможен по изобаре. В этом случае в точке  $C$  происходит фазовый переход с поглощением теплоты. При переходе сосуществуют обе фазы: жидкость и ее пар

– с четкой границей раздела. Кривая равновесия жидкой и газообразной фаз заканчивается критической точкой (точка  $K$  на рис. 15.6).

Возможен и непрерывный переход, в обход точки  $K$ , когда плотность изменяется постепенно и никакой границы раздела не появляется (на рис. 15.6 такой переход изображен кривой пунктирной линией). Строго говоря, пользоваться терминами «газ» и «жидкость» можно только тогда, когда соответствующие фазы существуют одновременно, соприкасаясь по некоторой поверхности раздела. Однородное состояние вещества выше критической точки называют иногда закритическим.

### 15.8. Метастабильные состояния

На  $(p, T)$ -диаграммах к кривым равновесия двух фаз примыкают области метастабильных состояний (пунктирные кривые на рис. 15.7).

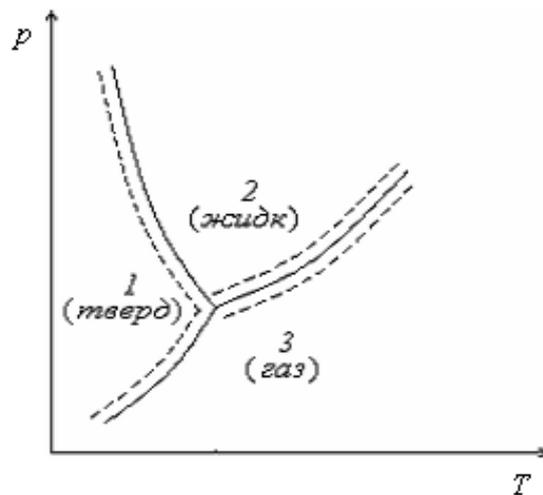


Рис. 15.7

В области 3 устойчивой фазой является пар. Однако при некоторых условиях возможно существование в полустойчивом, метастабильном состоянии жидкости (перегретая жидкость). Перегретую воду, например, можно получить в кварцевой колбе с гладкими стенками. Колба тщательно промывается сначала какой-либо кислотой (серной, азотной), затем дистиллированной водой. В промытую колбу наливается дистиллированная вода, из которой длительным кипячением удаляется растворенный в ней воздух. После этого воду в колбе можно нагреть на газовой горелке до температуры, значительно превышающей температуру кипения, но, тем не менее, она не будет кипеть, а только интенсивно испаряться с поверхности. Лишь изредка на дне будут возникать и подниматься вверх пузырьки пара.

Аналогично в области 2 устойчивой фазой является жидкость, но в метастабильном состоянии может находиться пар (пересыщенный пар). Пересыщенный водяной пар можно получить быстрым адиабатическим расширением влажного воздуха. Этот принцип используется в камере Вильсона.

В области 1 устойчивой является кристаллическая фаза, но может существовать в метастабильном состоянии жидкость (переохлажденная жидкость). Очищенную от посторонних включений воду можно охладить при атмосферном давлении до температуры  $-10^{\circ}\text{C}$  и ниже. Мед, варенье – примеры переохлажденных жидкостей. Скорость кристаллизации в них мала.

Метастабильные состояния могут быть получены только в веществе, тщательно очищенном от посторонних включений (частиц пыли, пузырьков газа в жидкости или капелек жидкости в паре и т. д.). В этом случае новая фаза возникает в мелкодисперсном виде: в форме мелких кристалликов, мелких капелек жидкости, пузырьков пара. В таких зародышах новой фазы значительная доля частиц находится в тонком поверхностном слое толщиной порядка радиуса молекулярного действия.

### 15.9. Камера Вильсона и пузырьковая камера

Явления перенасыщения пара и перегрева жидкости используются в экспериментальной ядерной физике для наблюдения следов прохождения заряженных элементарных частиц.

Камера Вильсона представляет собой замкнутый объем, одна из стенок которого является подвижным поршнем. Внутри объема находятся любой инертный газ (гелий, аргон, азот или др.) и насыщенные пары определенной жидкости (вода, этиловый спирт и др.). При быстром адиабатическом расширении пар становится пересыщенным. Однако он сразу не конденсируется, так как нет центров конденсации. При прохождении быстрой ионизирующей частицы за счет ионизации встреченных молекул такие центры появляются. Конденсация пара на них приводит к появлению визуально наблюдаемой цепочки капелек, что и позволяет следить за прохождением частицы. В этом методе изучается отклонение от прямолинейности распространения быстрых ионизирующих частиц за счет взаимодействия их с магнитным полем, сравниваются количества капелек при прохождении разных частиц и т. д., что в конечном счете дает возможность получать важную информацию о свойствах частиц.

Принцип действия пузырьковой камеры основан на явлении перегрева жидкости. Нагретая до температуры выше кипения жидкость находится под действием высокого давления, которое препятствует закипанию. Затем давление быстро снимается, жидкость становится перегретой. При прохождении быстрой заряженной частицы выделяется большая энергия, которая инициирует вскипание на пути прохождения. Возникающие пузырьки пара легко наблюдать. Преимуществом перед камерой Вильсона является то, что здесь имеется большая плотность рабочего вещества, позволяющая получать много актов взаимодействия на пути частицы.

## Глава 16. Поверхностное натяжение

### 16.1. Понятие поверхностного натяжения

В жидкости на молекулу действуют значительные силы со стороны окружающих молекул. Для молекулы в объеме эти силы в среднем уравниваются. Для молекулы вблизи поверхности, в слое толщиной порядка радиуса действия молекулярных сил, возникает другая ситуация. На эти молекулы с разных сторон действует неодинаковое число молекул, и в итоге появляется отличная от нуля равнодействующая сила, направленная внутрь жидкости. В результате для перемещения молекулы к поверхности необходимо затратить некоторую работу на преодоление этой силы. Во внутренних областях жидкости молекулы обладают меньшей потенциальной энергией. Как следствие, молекулы стремятся покинуть поверхностный слой и уйти во внутренние области. Это приводит к появлению так называемых сил поверхностного натяжения. Проявляют они себя, например, в таком опыте. Если на проволочную рамку, одна сторона которой может свободно скользить вдоль направляющих (боковых) проволок, натянуть мыльную пленку, то пленка стремится сократиться и перемычка (подвижная сторона) перемещается к противоположной стороне рамки. Для удержания перемычки необходимо приложить некоторую силу  $2f$  (рис. 16.1). Другой всем известный случай: пролитая ртуть в небольших каплях имеет форму, близкую к сферической.

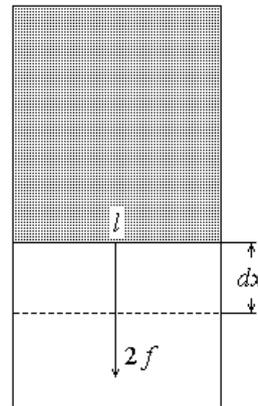


Рис. 16.1

## 16.2. Термодинамика поверхностных явлений

Термодинамика поверхностных явлений была развита Гиббсом. Он принимал поверхностный слой за новую «поверхностную фазу», отличную от объемных фаз тем, что ее толщина мала, и поэтому рассматривал поверхностный слой как геометрическую разделяющую поверхность, применяя к ней термодинамические уравнения.

Площадь поверхности фазы  $\Sigma$  является, наряду с объемом  $V$  системы, ее параметром. Изменение этой площади сопровождается работой:

$$\delta A = -\sigma d\Sigma. \quad (16.1)$$

Величина  $\sigma$  называется коэффициентом поверхностного натяжения. Из опыта известно, что  $\sigma$  зависит от жидкости и среды, с которой жидкость граничит, и является функцией температуры (с ростом температуры убывает).

Пользуясь выражением для элементарной работы (16.1), можно показать, что сила поверхностного натяжения по величине равна

$$f = \sigma l, \quad (16.2)$$

где  $l$  – длина края пленки (или разреза граничной поверхности), и направлена перпендикулярно краю по касательной к поверхности жидкости. Наиболее просто формула (16.2) получается, если рассмотреть пленку, натянутую на рамку с подвижной стороной (см. рис. 16.1 в п. 16.1). Пусть подвижная сторона под действием приложенной к ней силы  $2f$  перемещается на  $dx$ . Площадь пленки увеличивается при этом на  $2l dx$  (с учетом двух сторон пленки). Для работы силы имеются два выражения:

$$\delta A = 2fdx = \sigma 2ldx,$$

откуда и следует приведенная формула.

Свободная энергия системы, состоящей из двух фаз с некоторой поверхностью раздела, зависит от температуры, параметров каждой фазы и площади разделяющей их поверхности:

$$F = F(T, V_1, V_2, N_1, N_2, \Sigma). \quad (16.3)$$

Для каждой фазы свободная энергия зависит только от температуры и параметров фазы:

$$F_i = F_i(T, V_i, N_i), \quad i = 1, 2. \quad (16.4)$$

Сумма  $F_1 + F_2$  включает лишь объемную часть свободной энергии системы и не равна  $F$ . Величину

$$F_\Sigma = F - (F_1 + F_2) \quad (16.5)$$

можно рассматривать как свободную энергию поверхности раздела двух фаз (или вообще двух сред). Аналогично можно ввести внутреннюю энергию и энтропию поверхности раздела:

$$U_\Sigma = U - (U_1 + U_2), \quad S_\Sigma = S - (S_1 + S_2). \quad (16.6)$$

Основное уравнение термодинамики для всей системы имеет вид

$$dU = TdS - p_1dV_1 - p_2dV_2 + \sigma d\Sigma + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2. \quad (16.7)$$

Для каждой фазы

$$dU_i = TdS_i - p_i dV_i + \mu_i dN_i, \quad i = 1, 2. \quad (16.8)$$

Если из уравнения (16.7) вычесть сумму уравнений (16.8), то получится основное уравнение термодинамики для поверхности раздела сред:

$$dU_\Sigma = TdS_\Sigma + \sigma d\Sigma. \quad (16.9)$$

Соответственно дифференциал свободной энергии этой поверхности определяется выражением

$$dF_\Sigma = -S_\Sigma dT + \sigma d\Sigma. \quad (16.10)$$

Частные производные от свободной энергии равны

$$(\partial F_\Sigma / \partial T)_\Sigma = -S_\Sigma, \quad (\partial F_\Sigma / \partial \Sigma)_T = \sigma. \quad (16.11)$$

Поскольку коэффициент поверхностного натяжения для данной системы зависит только от температуры  $\sigma = \sigma(T)$  (это фактически термическое уравнение состояния поверхности раздела), то второе соотношение (16.11) интегрируется:

$$F_\Sigma = \sigma(T) \cdot \Sigma \quad (16.12)$$

(постоянная интегрирования по физическим соображениям равна нулю). Энтропия находится из первого соотношения (16.11):

$$S_\Sigma = -d\sigma/dT \cdot \Sigma. \quad (16.13)$$

Внутренняя энергия имеет вид

$$U_{\Sigma} = (\sigma - T \cdot d\sigma/dT) \cdot \Sigma. \quad (16.14)$$

При изотермическом изменении площади поверхности раздела поглощается количество теплоты

$$\delta Q = dU - \sigma d\Sigma = -T \cdot d\sigma/dT \cdot d\Sigma.$$

Теплота образования единицы поверхности раздела равна

$$q = -T \cdot d\sigma/dT. \quad (16.15)$$

Она положительна, потому что, как показывает опыт,  $\sigma$  уменьшается с увеличением температуры.

### 16.3. Формула Лапласа

Рассмотрим механическое равновесие элемента поверхности раздела. На этой поверхности около произвольной точки  $O$  выделяется малый криволинейный четырехугольник (рис. 16.2). Пусть  $ON$  – внешняя по отношению к первой фазе нормаль к поверхности. Через нее проводятся две взаимно перпендикулярные плоскости, которые пересекаются с поверхностью раздела по некоторым кривым с радиусами кривизны  $r_1$  и  $r_2$ . Малые дуги  $\cup A_1B_1$  и  $\cup A_2B_2$  – отрезки этих кривых. Элементарная площадка получается, если через концы дуг провести на поверхности кривые, параллельные плоскостям. На рис. 16.2 это четырехугольник  $CDEF$ . С точностью до малых второго порядка  $\cup CD = \cup FE = \cup A_1B_1 = \Delta l_1$  и  $\cup CF = \cup DE = \cup A_2B_2 = \Delta l_2$ . Площадь четырехугольника равна  $\Delta \Sigma = \Delta l_1 \cdot \Delta l_2$ . Сила поверхностного натяжения, приложенная к краю  $CF$ , в соответствии с формулой (16.2) равна  $\Delta f_1 = \sigma \Delta l_2$ . Ее проекция на  $OO_1$  будет

$$\Delta f_1 \sin \varphi_1 \approx \Delta f_1 \varphi_1 = \Delta f_1 \Delta l_1 / (2r_1) = \sigma / (2r_1) \cdot \Delta \Sigma.$$

Такое же значение имеет проекция силы натяжения, действующей по краю  $DE$ . Поэтому результат удвоится (ради простоты считается, что дуги  $\cup A_1B_1$  и  $\cup A_2B_2$  делятся точкой  $O$  пополам).

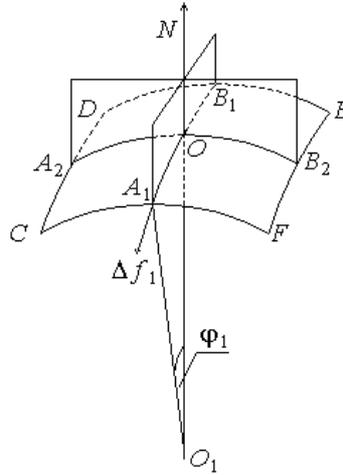


Рис. 16.2

Аналогичным образом находится проекция сил поверхностного натяжения, приложенных по  $CD$  и  $FE$ . В результате сила давления, действующая на первую фазу со стороны элемента изогнутой поверхности, равна  $\sigma (1/r_1 + 1/r_2) \cdot \Delta \Sigma$ , и для давления получается формула

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \sigma (1/r_1 + 1/r_2). \quad (16.16)$$

Это формула Лапласа. В случае сферической поверхности  $r_1 = r_2 = r$  и формула (16.16) принимает вид

$$\Delta p = 2\sigma/r.$$

Если поверхность раздела плоская,  $r_1 = r_2 = \infty$ , то условие механического равновесия сводится к равенству давлений.

#### 16.4. Краевой угол

Рассмотрим случай, когда соприкасаются жидкость, твердое тело и газ. Равнодействующая сил поверхностного натяжения уравнивается силой нормального давления со стороны твердого тела. Угол между поверхностью твердого тела и плоскостью, касательной к поверхности жидкости, называется краевым углом (на рис. 16.3 угол  $\theta$ ). Считается, что поверхность твердого тела не деформируется. Из условия равновесия

$$\cos \theta = (\sigma_{31} - \sigma_{23})/\sigma_{12}. \quad (16.17)$$

Когда  $\sigma_{31} - \sigma_{23} > \sigma_{12}$ , условие (16.17) не может быть удовлетворено, и жидкость растекается по поверхности (керосин или бензин на поверхности жести, стекла). В этом случае говорят, что жидкость полностью смачивает поверхность твердого тела.

При  $\sigma_{23} - \sigma_{31} > \sigma_{12}$  также не существует угла  $\theta$ , удовлетворяющего условию (16.17). Капля жидкости на поверхности твердого тела стягивается в шарик (ртуть на стекле, вода на парафине). В этом случае говорят, что жидкость совершенно не смачивает твердое тело. Чаще наблюдается частичное смачивание твердого тела ( $\theta < \pi/2$ ) или частичное несмачивание ( $\theta > \pi/2$ ).

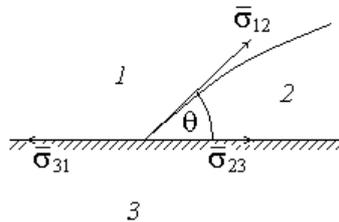


Рис. 16.3

### 16.5. Капиллярные явления

При наличии поверхностного натяжения давление в соприкасающихся средах может быть различным. Например, для находящейся в воздухе жидкой капли из-за стремления ее поверхности уменьшиться возникают силы сжатия, которые приводят к увеличению ее внутреннего давления. Разность между давлением внутри капли и давлением окружающего воздуха называется поверхностным давлением  $p_{\text{пов}}$ .

Работа, которую совершают поверхностные силы при уменьшении площади поверхности капли на  $dS$ , есть  $\sigma dS$ . С другой стороны, эту же работу можно представить в виде  $p_{\text{пов}} dV$ , где  $dV$  – изменение объема капли; поэтому имеем  $\sigma dS = p_{\text{пов}} dV$ . Для сферической капли радиусом  $r$  имеем:  $S = 4\pi r^2$ ,  $V = 4\pi r^3/3$ . В результате найдем

$$p_{\text{пов}} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (16.18)$$

Эта формула относится и к произвольному случаю двух соприкасающихся сред, для вогнутой поверхности раздела. При этом  $r$  есть просто радиус кривизны. При  $r \rightarrow \infty$   $p_{\text{пов}}$  обращается в нуль, т. е. при плоской границе раздела давления в соприкасающихся средах должны быть одинаковыми.

Для поверхностного давления в цилиндрической массе жидкости  $S = 2\pi rh$ ,  $V = \pi r^2 h$  ( $r$  – радиус,  $h$  – длина цилиндра), тогда из равенства  $p_{\text{пов}} dV = \sigma dS$  найдем, что  $p_{\text{пов}} = \frac{\sigma}{r}$ .

Рассмотрим некоторые конкретные случаи.

Пусть есть две плоские параллельные пластинки с тонким слоем жидкости между ними. При остром краевом угле мениск жидкости

вогнут и давление внутри жидкости меньше давления окружающего воздуха. Тогда действующее на пластинки атмосферное давление будет стремиться сблизить их. Пластинки будут притягиваться друг к другу. При малом расстоянии между пластинками мениск жидкости имеет цилиндрическую поверхность. Ее радиус  $r$  связан с расстоянием  $d$  между пластинками как  $d = 2r \cos \theta$ . Поэтому для  $p_{\text{пов}}$  имеем:

$$p_{\text{пов}} = \frac{\sigma}{r} = \frac{2\sigma \cos \theta}{d}. \quad (16.19)$$

Сила взаимного притяжения пластинок равна:

$$F = \frac{2\sigma S \cos \theta}{d},$$

где  $S$  – площадь соприкосновения пластинок с жидкостью. Эта сила при малых расстояниях может достигать больших значений.

Хорошо известно явление капиллярного поднятия (или опускания) жидкости в тонкой трубке, погруженной в жидкость. Поднятие имеет место при вогнутом мениске (острый краевой угол). В этом случае давление жидкости в трубке ниже давления соприкасающегося с ней воздуха на величину  $p_{\text{пов}}$  и под действием атмосферного давления уровень жидкости в трубке поднимается настолько, чтобы имело место равновесие, т. е. чтобы выполнялось равенство  $p_{\text{пов}} = \rho gh$  ( $\rho$  – плотность жидкости). В приближении сферической формы мениска с радиусом сферы  $r$ , который связан с радиусом трубки  $a$  соотношением  $a = r \cos \theta$ , имеем

$$p_{\text{пов}} = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2\sigma \cos \theta}{a}.$$

Отсюда

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r} = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g a}. \quad (16.20)$$

При выпуклом мениске в этой формуле следует изменить знак из-за изменения знака кривизны  $r$  (что означает понижение уровня жидкости в капилляре).

Входящая в формулу величина  $\sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}$  называется капиллярной постоянной. Она характеризует толщину капилляра, меньше которой поверхностное натяжение становится существенным в условиях действия сил тяжести. Для воды капиллярная постоянная равна 0,39 см.

### 16.6. Давление пара над искривленной поверхностью

Для капелек жидкости малых размеров капиллярные силы влияют на равновесие между жидкостью и ее насыщенным паром. Рассмотрим капиллярное поднятие (или опускание) жидкости в условиях, когда и в сосуде с жидкостью, и в опущенной в нее трубке имеется равновесие с насыщенным паром.

Пусть  $h$  есть высота капиллярного поднятия в трубке. Так как давление насыщенного пара уменьшается на величину  $\Delta p = \rho_{\text{пар}} g h$ , то с учетом (16.20) имеем:

$$\Delta p = \frac{2\sigma \rho_{\text{пар}}}{r \rho_{\text{ж}}}. \quad (16.21)$$

Таким образом, давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью понижается.

Это понижение давления приводит к осаждению жидкости в пористом теле из пара, который в обычных условиях не является насыщенным. Поры представляют собой тончайшие капилляры, при смачивании в них образуются вогнутые мениски жидкости. Уже при сравнительно небольшом давлении пар над ними может оказаться пересыщенным. Это явление называется капиллярной конденсацией.

При выпуклой поверхности жидкости меняется знак кривизны  $r$ , и  $\Delta p$  в (16.21) становится отрицательным. В результате давление насыщенного пара повышается по сравнению со случаем плоской поверхности. Причем указанное повышение тем больше, чем меньше радиус капли. Это приводит к наблюдаемому осаждению пара на капельках, к явлению исчезновения малых капелек и укрупнению за их счет крупных капель.

## Глава 17. Растворы

### 17.1. Представление о растворах

Растворами называют физически однородные смеси двух или нескольких веществ. В растворах смешивание осуществляется на молекулярном уровне. В этом отношении растворы отличаются от механических смесей, в которых перемешаны не молекулы, а макроскопические частицы вещества. Но растворы не являются и просто механическими смесями молекул. По некоторым признакам они приближаются к химическим соединениям. Так, при смешении спирта с водой наблюдается уменьшение объема. Растворение обычно сопровождается выделением или поглощением теплоты. При смешении, к примеру, поваренной соли NaCl со снегом образующийся раствор сильно охлаждается (можно добиться снижения температуры до  $-21^{\circ}\text{C}$ ). От химических соединений растворы отличаются тем, что относительные количества веществ в последних могут меняться в более или менее широких пределах (в химические соединения вещества входят в строго определенных пропорциях).

Если одного вещества в растворе больше, чем в других, то оно называется растворителем, а прочие вещества – растворенными веществами. Растворы бывают слабыми, или, как их называют еще, разбавленными, когда доля молекул растворенных веществ очень мала, и крепкими, или концентрированными, со значительным содержанием растворенных веществ.

Раствор называется идеальным, если взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, между молекулами растворенного вещества и между молекулами растворителя близки или одинаковы. Образование идеального раствора не сопровождается химическим взаимодействием, изменением объема и тепловым эффектом. Некоторые реальные растворы действительно обладают такими свойствами, например,

метиловый спирт в этиловом спирте, бензол в толуоле. По некоторым признакам идеальными растворами могут считаться и любые слабые растворы.

Если два раствора различной концентрации отделены один от другого пористой перегородкой, через которую могут проходить как молекулы растворителя, так и молекулы растворенного вещества, то начнется переход молекул из одного раствора в другой. Такой переход будет наблюдаться, пока концентрации обоих растворов не сравняются.

## 17.2. Осмос и осмотическое давление

Существуют перегородки, проницаемые для молекул растворителя и непроницаемые для молекул растворенного вещества. Они называются полупроницаемыми. В живой природе такие перегородки имеют огромное значение. Полупроницаемыми перегородками являются мембраны и оболочки клеток, их свойство полупроницаемости играет фундаментальную роль в регулировании происходящих в клетках биохимических процессов. Есть и искусственные полупроницаемые перегородки, которые можно приготовить физико-химическими способами. Это, например, пленки из железисто-синеродистой меди  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Когда раствор отделен от растворителя полупроницаемой перегородкой, то возникает явление, называемое осмосом. Для его наблюдения возможны два типа опытов, показанные на рис. 17.1 и 17.2. На рис. 17.1 чистый растворитель и раствор находятся под действием поршня, создающего на них давление. Оказывается, что для поддержания одинакового уровня жидкостей давление на раствор должно быть больше давления на чистый растворитель на некоторую величину  $\pi_0$ .

Другой опыт показан на рис. 17.2. Здесь внешнее давление одинаково, но при этом наблюдается повышение на некоторую величину уровня раствора. Иначе говоря, если сравнивать

одинаковые уровни в обеих жидкостях, здесь тоже возникает разность давлений между раствором и чистым растворителем.

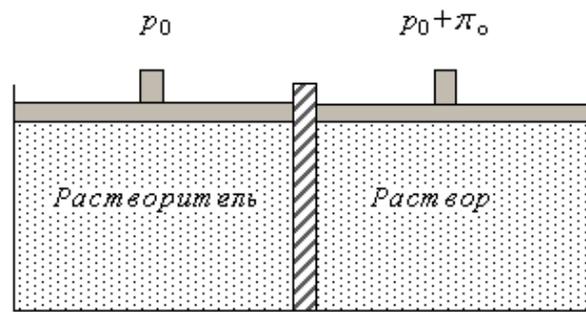


Рис. 17.1

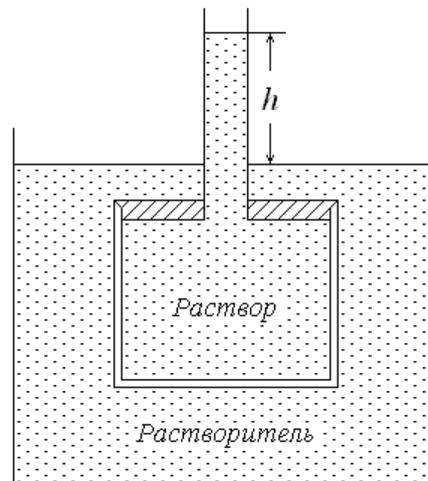


Рис. 17.2

Разность давлений  $\pi_0$  называется осмотическим давлением. Осмос наблюдается также, когда полупроницаемая перегородка разделяет два раствора различной концентрации.

Существование осмотического давления объясняется следующим образом. Так как растворитель может свободно проходить через полупроницаемую перегородку, то в состоянии равновесия число молекул растворителя, переходящих за единицу времени через перегородку с обеих сторон, должно быть одинаково. В жидкости это число в условиях равенства температур определяется давлением, так как из-за высокой плотности имеет место простое гидродинамическое течение через поры. Но поскольку в растворе из-за наличия растворенного вещества концентрация растворителя несколько понижена, то понижено и парциальное его давление, и число молекул из раствора в чистый растворитель при одинаковых давлениях в обоих сосудах переходило бы несколько меньше. Чтобы скомпенсировать данное понижение давления в растворе, необходимо развитие в нем некоторого добавочного давления, которое и есть осмотическое давление.

Для слабых растворов осмотическое давление можно найти исходя из того, что избыточное давление чистого растворителя в равновесии должно быть равно давлению, создаваемому молекулами растворенного вещества. Последнее можно определить, пользуясь аналогией с идеальным газом. Поскольку относительное число молекул растворенного вещества мало, то они окружены в основном молекулами растворителя, т. е. находятся в однородных условиях и движутся подобно молекулам газа хаотически. Энергия их взаимодействия между собой пренебрежимо мала. В этих условиях опыт показывает, что растворенное вещество оказывает давление на стенки сосуда подобно идеальному газу:

$$\pi_0 = NkT/V = \nu RT/V, \quad (17.1)$$

где  $N(\nu)$  – число молекул (молей) растворенного вещества в объеме раствора  $V$ . Этот закон был установлен Вант Гоффом.

Отметим важную особенность формулы (17.1) – определяемое ею давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа молекул. Подобные свойства растворов называются коллигативными. Они основаны на тех же закономерностях взаимодействия молекул, которые привели к формуле (1.21) для молекул идеального газа: частицы разного размера и массы имеют в веществе одну и ту же кинетическую энергию. Оказываемое молекулами давление как раз и определяется их средней кинетической энергией (см. (1.12)).

Молекулярная природа явления осмоса до сих пор является дискуссионной. Скорее всего, это явление связано с тем, что молекулы растворенного вещества препятствуют молекулам растворителя подходить к порам в перегородке со стороны раствора (как бы на какое-то время затыкают их), со стороны же чистого растворителя такое препятствие не создается. Одним словом, молекулы растворенного вещества служат чем-то вроде одностороннего клапана. При такой интерпретации становится понятно, что часто фигурирующее в литературе представление о том, что осмотическое давление создается растворенным веществом, вообще говоря, с физической точки зрения неправильно. Тем не менее, подобное представление не приводит к каким-либо ошибкам в расчетах и может рассматриваться как мнемоническое правило, позволяющее определять, где выше давление – в растворе или растворителе.

Формула (17.1) используется для определения молекулярных масс химических соединений. Достоинством ее является возможность изучения веществ, которые не могут быть получены в газообразном состоянии, например белков и полимеров.

Если раствор содержит несколько растворенных веществ, то формула (17.1) остается в силе, но при этом под  $N(v)$  следует понимать суммарное число частиц (молей) этих веществ (предполагается, что раствор по-прежнему слабый). Формула Вант Гоффа справедлива и для растворов электролитов, если учитывать

ионы обоих знаков и нейтральные молекулы растворенного вещества. Для примера укажем, что осмотическое давление для морской воды равно 2,7 атм.

### **17.3. Значение осмоса для живых организмов**

Осмоз играет важную роль в жизнедеятельности животных и растений. Перегородки, ограничивающие содержимое растительных и животных клеток, являются полупроницаемыми. Омывающие их жидкости – кровь и лимфа в организмах животных, соки в растениях – осуществляют обмен веществ. Сама кровь состоит из жидкой составляющей – плазмы и клеток крови (эритроцитов, лейкоцитов и тромбоцитов) Величина осмотического давления для клеток крови человека составляет 7,6–7,9 атм. Осмотическое давление в клетках растений достигает величины 5–20 атм. Благодаря явлению осмоса вода из почвы может поступать на большую высоту по стволам деревьев. Из-за осмоса при помещении семян в воду происходит их набухание и разрыв оболочки, что предшествует их последующему превращению в растение.

При обезвоживании организма происходит падение осмотического давления в клетках, что приводит к их коллапсу. Для растений это явление наблюдается визуально как их увядание. С другой стороны, недостаток соли в организме может привести к набуханию и разрыву клеток (осмотический шок). Явление осмоса очень важно для медицины: оно учитывается при введении лекарств в кровь, используется при лечении заболеваний кожи и др.

### **17.4. Законы Генри и Рауля, кипение и замерзание растворов**

Пусть имеется газ, находящийся в равновесии со своим жидким растворителем (рис. 17.3, молекулы газа обозначены серым цветом). В равновесии имеет место баланс между молекулами газа,

переходящими в раствор, и молекулами, возвращающимися обратно в газовую фазу. Очевидно, что число молекул, переходящих в раствор, пропорционально числу ударов молекул о поверхность, т. е. давлению газа. Для слабых растворов верно также, что число возвращающихся молекул пропорционально концентрации растворенного газа. (Для концентрированных растворов это утверждение может быть неверным из-за взаимодействия между молекулами самого газа в растворителе.) Если над поверхностью жидкости находится смесь разных газов, то все сказанное верно для каждого газа по отдельности, если иметь в виду его парциальное давление. Это утверждение составляет содержание так называемого закона Генри: «при неизменной температуре растворимость газа пропорциональна его парциальному давлению над раствором». Закон Генри применим только для слабых растворов и при отсутствии химического взаимодействия молекул газа и растворителя (идеальных растворов).

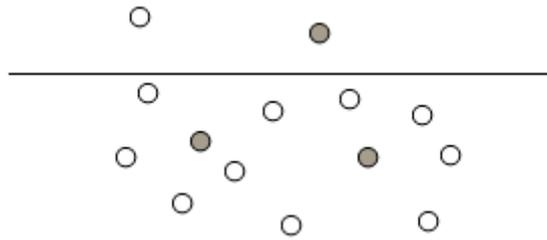


Рис. 17.3

Если в жидкости растворено нелетучее вещество, то при одной и той же температуре давление насыщенного пара над раствором будет меньше, чем над растворителем. Понять это и определить количественно понижение давления можно из простых молекулярно-кинетических соображений. Сравним две ситуации, показанные на рис. 17.4, *а* и *б*. В случае *а* имеется равновесие насыщенного пара над чистым растворителем, в случае *б* – над

раствором. Пустые кружки обозначают молекулы растворителя, черные – растворенного вещества. Так как вещество нелетучее, в газовую фазу оно не переходит, но при

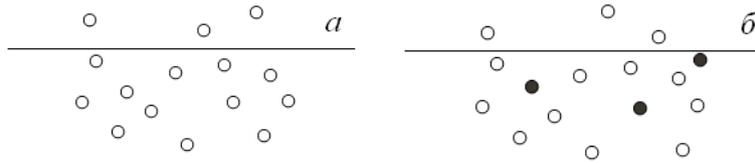


Рис. 17.4

этом занимает часть поверхностного слоя жидкости, препятствуя молекулам растворителя переходить в газовую фазу. Можно полагать, что понижение из-за этого давления пара будет пропорционально мольной доле растворенного вещества. (Здесь опять используется предположение о коллигативности свойств растворов.) Обозначим через  $p_0$  давление насыщенного пара над поверхностью растворителя, а через  $p$  – давление над поверхностью раствора, через  $v'$  и  $v$  – мольные доли молекул растворенного вещества и растворителя в единице объема раствора. Тогда указанная пропорциональность позволяет утверждать, что

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{v'}{v}. \quad (17.2)$$

Таким образом, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над поверхностью слабого раствора нелетучего вещества равно отношению числа молей растворенного вещества к числу молей растворителя. Это закон Рауля. Из него следует, что при одном и том же давлении температура кипения раствора  $T'$  выше температуры кипения чистого растворителя  $T$ . Действительно, для малых изменений температуры и давления по уравнению Клапейрона – Клаузиуса,

если пренебречь удельным объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара, имеем:

$$\frac{p' - p}{T' - T} = \frac{\lambda p}{RT^2}$$

(штрих относится к раствору). С другой стороны, из закона Рауля (17.2)

$$\frac{p' - p}{p'} = \frac{v'}{v}$$

Произведя деление обеих частей этих двух уравнений друг на друга, получим:

$$\frac{T' - T}{p'} = \frac{v' RT^2}{v \lambda p},$$

или, пренебрегая различием  $p$  и  $p'$ ,

$$T' - T = \frac{v' RT^2}{v \lambda}. \quad (17.3)$$

Этот результат можно также представить в виде

$$T' - T = \frac{p_{\text{осм}} T}{v \lambda}. \quad (17.4)$$

Аналогично можно показать, что температура замерзания раствора нелетучего вещества  $T'$  ниже температуры замерзания чистого растворителя  $T$ . Причем здесь имеют место формулы, аналогичные (17.3) и (17.4), в которых вместо теплоты парообразования  $\lambda$  фигурирует теплота плавления. Как уже было отмечено, при растворении, например, поваренной соли NaCl в воде можно добиться снижения температуры замерзания до  $-21^\circ\text{C}$ . С помощью  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  можно добиться понижения до  $-55^\circ\text{C}$ .

Понижением температуры плавления и повышением температуры кипения растворов пользуются для определения молекулярного веса растворенного вещества.

Таким образом, повышение точки кипения и понижение точки затвердевания раствора зависит только от числа молей растворенного вещества, приходящихся на единицу объема растворителя, но не зависит от химической природы этого вещества.

### 17.5. Коллоидные растворы

Нерастворимое в данной жидкости вещество может присутствовать в ней в виде мельчайших частиц. В случае частиц с размерами от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  см говорят о взвеси, или суспензии (твердое вещество), и эмульсии (жидкое растворенное вещество). Например, молоко есть эмульсия жира в воде. Взвешенное вещество называют при этом *дисперсной фазой*, а среду, в которой оно распределено, – *дисперсной средой*.

Дисперсная среда может быть как жидкой, так и газообразной. Например, дымы и туманы являются взвесями в воздухе твердых и жидких частиц соответственно. Их называют аэрозолями.

При размере частиц от  $\sim 10^{-7}$  до  $\sim 10^{-5}$  см образуются так называемые *коллоидные растворы*, или *золи*. Образовывать золи могут многие высокомолекулярные органические (белки, крахмал, желатин и др.) и неорганические соединения (кремневые кислоты,

гидроокись алюминия и др.). Можно получить также золи некоторых металлов, например золота в воде.

Взвешенные частицы обладают тенденцией к соединению друг с другом и выпадению из раствора. Для коллоидов этой тенденции противодействуют силы электрического отталкивания, поскольку коллоидные частицы всегда электрически заряжены зарядом одного знака. Возникновение заряда у коллоидных частиц происходит за счет адсорбции ионов из окружающей жидкости. При прибавлении к коллоидному раствору какого-либо электролита его ионы могут скомпенсировать заряд коллоидных частиц и сделать их электрически нейтральными, что приводит к осаждению, или коагуляции коллоидного раствора. При коагуляции коллоидный раствор часто переходит в студнеобразную массу, называемую *гелем*.

### 17.6. Самоорганизация амфифильных молекул в растворе

При растворении вещества происходит замена окружения его молекул или ионов молекулами растворителя. Растворение происходит потому, что эта замена приводит к выигрышу энергии. Выигрыш возможен только в случае, когда вещество из полярных молекул или ионов растворяется в полярном растворителе (например, вода в спирте), или когда вещество из неполярных молекул растворяется в неполярном растворителе (например, бензол в толуоле). Описывающее эту закономерность известное уже много веков правило формулируется как «подобное растворяется в подобном».

Существуют, однако, так называемые амфифильные молекулы, в структуре которых содержатся как полярные, так и неполярные атомные группировки. Таковыми являются многие биологические молекулы: белки, липиды и т. д. Простым примером небиологической амфифильной молекулы служит додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ . Здесь имеется полярная группировка  $SO_4Na$  на конце молекулы и длинный неполярный алифатический «хвост».

Существование полярной и неполярной частей молекулы приводит к тому, что в водной среде происходит самоорганизация частиц. На рис. 17.5 показаны примеры такой самоорганизации. Особенностью всех этих структур является то, что неполярные части молекул «прячутся» от молекул воды, которым невыгодно находиться вблизи неполярных молекул, так как при этом нарушаются существующие между ними водородные связи. Взаимодействия между молекулами растворителя, растворенного вещества, растворителя и растворенного вещества, которые приводят к изоляции неполярных частей амфифильных молекул от окружения полярных молекул воды, называют гидрофобными взаимодействиями.

При концентрировании на поверхности амфифильные молекулы (см. рис. 17.5, *a*) изменяют величину поверхностного натяжения. Вещества, обладающие такими свойствами, называют поверхностно-активными веществами (ПАВ), например, додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ .

При повышении концентрации внутри раствора происходит образование мицелл – замкнутых областей, обычно сферических (см. рис. 17, *b*). Внутри мицелл воды нет, там могут находиться только неполярные органические вещества. ПАВ широко применяются в промышленности и быту как моющие средства.

Сконцентрированные на поверхности воды амфифильные молекулы с помощью специальных технических приемов можно перенести на твердую подложку. При этом молекулы переносятся в виде монослоя. Получающиеся структуры механически стабильны, они называются пленками Ленгмюра – Блоджетт и имеют разнообразные применения в молекулярной электронике и других областях науки и техники.

Амфифильными являются также формирующие биологические мембраны липиды, которые также содержат полярные головки и длинные неполярные алифатические хвосты. На рис. 17.5, *в*

схематически изображен бислоем из молекул липидов. Такие бислои являются основой для биологических мембран.

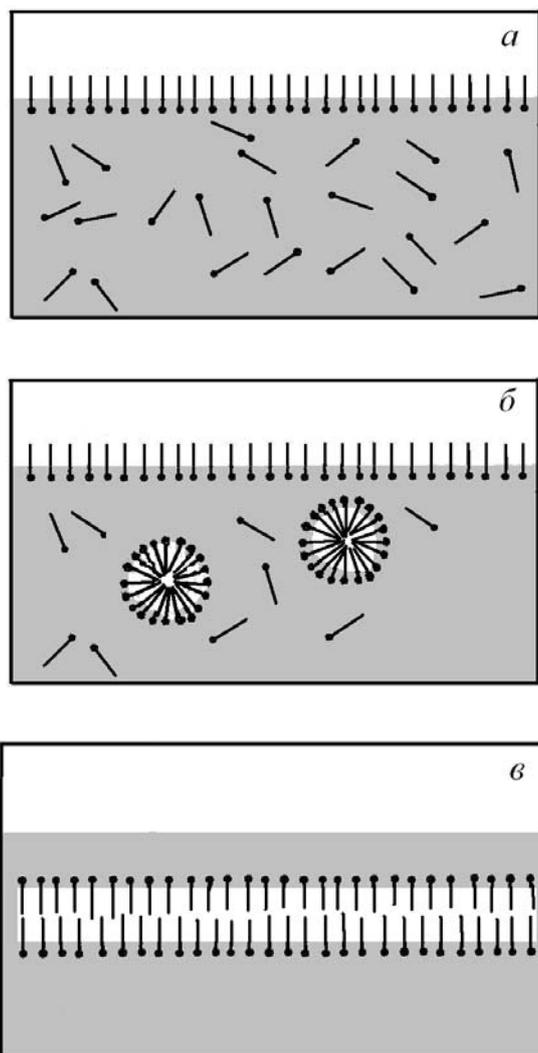


Рис. 17.5

Биологические мембраны ограничивают содержимое клеток и субклеточных структур в живых организмах. В них располагаются многие важные белки. С участием этих белков и самих мембран проходят биохимические процессы в живых системах.

Белки также обладают амфифильными свойствами, так как обычно в их состав входят аминокислоты с гидрофильными и гидрофобными радикалами. Амфифильность белков определяет их многие структурные и функциональные свойства.

### Библиографический список

1. *Буриштейн А. И.* Молекулярная физика. Новосибирск: Наука, 1986.
2. *Дзюба С. А., Замураев В. П., Калинина А. П.* Молекулярная физика: Учеб.-метод. комплекс. Новосибирск: НГУ, 2012.
3. *Докторов А. Б., Буриштейн А. И.* Термодинамика и молекулярная физика: Курс лекций. Новосибирск: НГУ, 2010.
4. *Замураев В. П., Калинина А. П.* Термодинамика и молекулярная физика. Новосибирск: НГУ, 2007.
5. *Замураев В. П., Калинина А. П.* Задачи с решениями по термодинамике и молекулярной физике. Новосибирск: НГУ, 2008.
6. *Замураев В. П., Калинина А. П.* Задачи по молекулярной физике. Новосибирск: НГУ, 2012.
7. *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Иностран. лит., 1955.
8. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
9. *Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика: Учебное пособие для вузов. М.: Наука, 1972.
10. *Сивухин Д. В.* Общий курс физики. М.: Наука, 1979.
11. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1977. Т. 1. Вып. 3–4.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

## Абсолютная термодинамическая шкала температур

Тепловую машину, работающую по обратимому циклу Карно, можно использовать в качестве своеобразного термометра. Правда, этот «термометр» позволяет найти только отношение температур. Но если одной из них приписать определенное значение, тогда можно найти искомую температуру. Подобная процедура позволила В. Томсону ввести физически безупречную шкалу температур, названную абсолютной термодинамической шкалой, или шкалой Кельвина.

В. Томсон обратил внимание на универсальный характер зависимости КПД обратимой машины Карно от эмпирических температур  $t_1$  и  $t_2$  нагревателя и холодильника соответственно. Функция  $\eta(t_1, t_2)$  совершенно не зависит от используемого рабочего вещества и устройства машины. Удалось показать, что величина  $1 - \eta(t_1, t_2)$  равна отношению значений одной и той же функции  $t$  при  $t = t_2$  и  $t = t_1$ . Эта функция эмпирической температуры может быть принята за новую температуру, которая не зависит от рода термометрического вещества и устройства термометра.

Итак, вместо  $\eta(t_1, t_2)$  вводится новая функция:

$$\varphi(t_1, t_2) = 1 / (1 - \eta(t_1, t_2)) = Q_1 / |Q_2|.$$

Чтобы найти ее вид, рассматриваются три обратимых цикла Карно. Каждый из них действует между двумя из трех тепловых резервуаров, эмпирические температуры которых  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$ . Условно эти циклы изображены на рис. П1. На изотермах 1–2, 4–3 и 6–5 температуры  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$  соответственно. Кривые 1–4–6 и 2–3–5 – адиабаты. Для циклов Карно 1234 и 4356 можно написать:

$$Q_1 / |Q_2| = \varphi(t_1, t_2), \quad |Q_2| / |Q_3| = \varphi(t_2, t_3),$$

где  $Q_2$  – теплота, полученная от резервуара с температурой  $t_2$  в цикле 1234 (очевидно, что  $Q_2 < 0$ ;  $|Q_2|$  – теплота, отданная рабочим телом резервуару в этом цикле; столько же теплоты, т. е.  $|Q_2|$ , резервуар отдает в цикле 4356). Если исключить теперь  $|Q_2|$ , то получится соотношение

$$Q_1/|Q_3| = \varphi(t_1, t_2) \cdot \varphi(t_2, t_3).$$

Оба этих цикла эквивалентны одному 1256: изотерма 4–3 проходится дважды (в противоположных направлениях) и может быть исключена из рассмотрения.

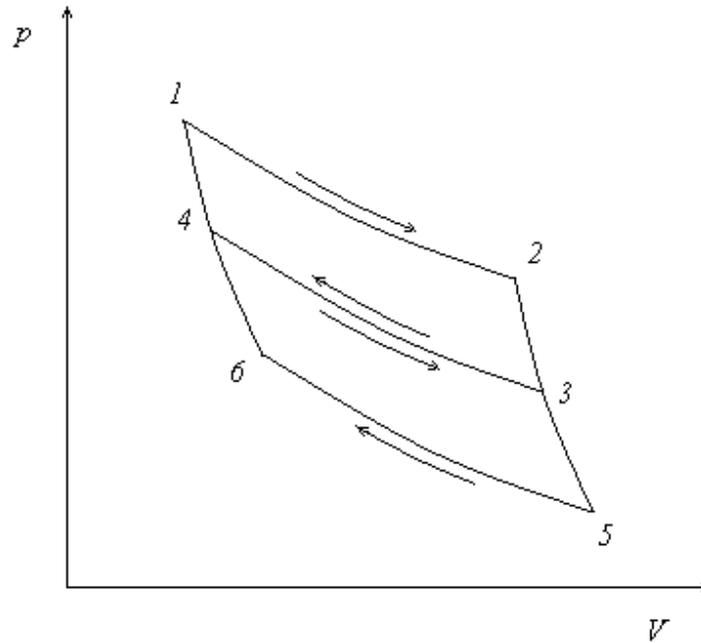


Рис. П1

Для цикла 1256

$$Q_1/|Q_3| = \varphi(t_1, t_3).$$

Сравнение этого соотношения с предыдущим дает

$$\varphi(t_1, t_3) = \varphi(t_1, t_2) \cdot \varphi(t_2, t_3),$$

откуда

$$\varphi(t_1, t_2) = \varphi(t_1, t_3) / \varphi(t_2, t_3), \quad (\text{П1.1})$$

или

$$Q_1 / |Q_2| = \varphi(t_1, t_3) / \varphi(t_2, t_3). \quad (\text{П1.2})$$

Соотношение (П1.1) справедливо при любом значении аргумента  $t_3$ . Левая часть не зависит от значения  $t_3$ , поэтому и отношение в правой части не может меняться с  $t_3$ . Можно зафиксировать  $t_3$  и ввести новую функцию  $\Theta(t) = \varphi(t, t_3)$ . Тогда соотношение (П1.2) примет вид

$$Q_1 / |Q_2| = \Theta(t_1) / \Theta(t_2).$$

Таким образом, в какой-то мере удалось расшифровать зависимость КПД цикла Карно от температур  $t_1$  и  $t_2$ ; соответствующая функция имеет вид

$$\eta(t_1, t_2) = 1 - \Theta(t_2) / \Theta(t_1). \quad (\text{П1.3})$$

Так как величина  $\Theta(t)$  зависит только от температуры  $t$ , то она сама может быть принята за меру температуры тела. Величину  $\Theta$  называют абсолютной термодинамической температурой. Отношение двух термодинамических температур  $\Theta_1 = \Theta(t_1)$  и  $\Theta_2 = \Theta(t_2)$  определяется соотношением

$$\Theta_1 / \Theta_2 = -Q_1 / Q_2, \text{ или } \Theta_2 / \Theta_1 = -Q_2 / Q_1. \quad (\text{П1.4})$$

Отношение  $\Theta_2 / \Theta_1$ , в принципе, может быть найдено экспериментально. Для этого надо измерить теплоты  $Q_1$  и  $Q_2$ . Однако значение такого отношения еще не определяет температуры

$\Theta_1$  и  $\Theta_2$ . Они зависят от выбора свободного параметра  $t_3$ . Чтобы однозначно определить абсолютную термодинамическую шкалу, необходимо задать значение температуры в некоторой опорной (реперной) точке. Как уже говорилось, в качестве такой точки выбрана тройная точка чистой воды (273,16 К).

Абсолютная термодинамическая температура не может менять своего знака. Поскольку значение ее в реперной точке выбрано положительным, то абсолютная термодинамическая температура не может принимать отрицательных значений. Это можно доказать, используя метод от противного.

Пусть существует тело, абсолютная температура  $\Theta_2$  которого отрицательна:  $\Theta_2 < 0$ . Если выбрать это тело в качестве холодильника в обратимой машине Карно, то из соотношения (П1.4) следует, что теплота  $Q_2$ , получаемая рабочим телом от холодильника, положительна:  $Q_2 > 0$ . И от нагревателя, и от холодильника рабочее тело получает положительные количества теплоты. Если оба тепловых резервуара объединить в один, то тепловая машина только и будет делать, что циклически забирать от теплового источника теплоту и полностью превращать ее в работу. Но это процесс Томсона. Он невозможен. Таким образом, абсолютная термодинамическая температура не может быть отрицательной.

Самая низкая температура, допускаемая вторым началом термодинамики, есть  $\Theta = 0$ . Она называется абсолютным нулем температуры. Второе начало не отвечает на вопрос, достигим или не достигим абсолютный нуль температуры. Состояния некоторых квантовых систем с отрицательными абсолютными температурами, рассматриваемые в статистической физике, термодинамически неравновесные.

Согласно соотношениям (П1.3) и (П1.4) температура  $T$ , показываемая идеально-газовым термометром, совпадает с абсолютной термодинамической температурой. В дальнейшем для обозначения последней будет использоваться символ  $T$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

## Неравновесные состояния. Виртуальные изменения

Теория термодинамического равновесия была развита Гиббсом путем обобщения и распространения на термодинамические системы принципа виртуальных перемещений, применяемого в механике.

Согласно второму постулату термодинамики при равновесии все внутренние параметры системы определяются ее внешними параметрами и температурой. Последние являются независимыми переменными. Неравновесные состояния характеризуются значительно бóльшим числом независимых параметров. Часто систему можно разбить на некоторое (большое) число подсистем, каждая из которых находится в состоянии, близком к равновесному, и характеризуется своими температурой и внешними параметрами. В целом же система неравновесная. Однако такие ее параметры, как внутренняя энергия, энтропия и др., будучи аддитивными величинами, вполне определимы. Так, энтропия полной системы равна сумме энтропий отдельных подсистем. То же самое имеет место и для внутренней энергии, и для других термодинамических потенциалов. Все они зависят от параметров каждой подсистемы. В результате число независимых переменных полной системы приблизительно пропорционально числу подсистем.

При таком подходе к изучению системы (путем разбиения ее на квазиравновесные подсистемы) не учитывается вклад энергии взаимодействия подсистем между собой в полную внутреннюю энергию системы и вообще пренебрегается прямой зависимостью внутренних параметров системы от переменных, связанных с взаимодействием подсистем. При увеличении неоднородности состояния системы учет этой зависимости становится необходимостью. Но при этом резко возрастает число независимых переменных, и задача усложняется. Указанный подход справедлив

для сравнительно небольших отклонений от равновесия. Начиная с некоторой степени неоднородности системы применение этого подхода становится неправомерным.

Ниже рассматриваются только малые отклонения от равновесия, что позволяет провести разложение внутренних параметров системы по малым изменениям независимых переменных. В пределе бесконечно малых отклонений можно ограничиться линейным приближением. При этом считается, что в неравновесных состояниях объем, давление и температура тоже имеют определенные значения для системы (в сильно неравновесных состояниях они не определяются). Однако при выходе системы из равновесия изменение ее внутренних параметров, в том числе термодинамических потенциалов, уже не определяется заданием изменения только внешних параметров и температуры системы. А учет громадного числа дополнительных независимых переменных затруднен. Но если иметь в виду теорию устойчивости равновесия, то этого делать и не нужно. Можно ограничиться неравенствами, вытекающими из второго начала термодинамики. Говорить же в таком случае следует не о реальных отклонениях параметров системы от равновесных значений, а о возможных, или, как говорят, виртуальных отклонениях.

### Экстремальные свойства термодинамических потенциалов

Основное термодинамическое неравенство (математическое выражение 2-го закона термодинамики) в дифференциальной форме для сжимаемых жидкостей и газов имеет вид

$$dU \leq TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i. \quad (\text{П2.1})$$

Аналогичные неравенства можно написать для других термодинамических потенциалов:

$$dH \leq TdS + Vdp + \sum \mu_i dN_i; \quad (\text{П2.2})$$

$$dF \leq -SdT - pdV + \sum \mu_i dN_i; \quad (\text{П2.3})$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \sum \mu_i dN_i. \quad (\text{П2.4})$$

Здесь  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $G$  – внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия и потенциал Гиббса соответственно,  $S$  – энтропия системы,  $T$ ,  $V$  и  $p$  – соответствующие температура, давление и объем,  $N_i$  – число частиц  $i$ -го сорта,  $\mu_i$  – химический потенциал в расчете на частицу.

Следует еще раз обратить внимание на следующее обстоятельство. В этих неравенствах содержится предположение, что температура и давление системы однородны и равны соответствующим значениям термостата. Это предположение, а также рассмотрение инфинитезимального (бесконечно малого) процесса входят составной частью в понятие равновесного процесса. Строгие же неравенства относятся к неравновесным процессам. Противоречие устраняется, если рассматривать малые отклонения от равновесия как виртуальные (возможные) изменения. В теории устойчивости для них вводится специальное обозначение: для величины  $Y$  – это  $\delta Y$ . Далее будет применяться это обозначение.

Неравенства (П2.1)–(П2.4) указывают направление изменений в системе и позволяют установить условия равновесия. Ниже приведена таблица ограничений, накладываемых на систему, направлений изменения и условий равновесия.

Ограничение на систему	Направление изменений	Условие равновесия
1. Адиабатически изолированная система ( $Q = W = 0$ ):	$\Delta S \geq 0$	$S = \max$
а) изолированная система ( $A' = 0$ )	$\Delta S \geq 0$	$S = \max$
2. Постоянная энтропия ( $\Delta S = 0$ ):	$\Delta U \leq A' + W$	
а) закрытая система, постоянный объем ( $W = A' = 0$ );	$\Delta U \leq 0$	$U = \min$
б) закрытая система, давление постоянное ( $W = 0$ , $p = \text{const}$ )	$\Delta H \leq 0$	$H = \min$
3. Закрытая система в термостате с постоянной температурой	$\Delta F \leq A'$	

$(W = 0, T = \text{const})$ : а) постоянный объем ( $V = \text{const}$ ); б) давление постоянное ( $p = \text{const}$ )	$\Delta F \leq 0$ $\Delta G \leq 0$	$F = \min$ $G = \min$
--	--	--------------------------

В случае изолированной системы подвод теплоты  $Q$  и работа внешних сил  $A'$  отсутствуют ( $Q = A' = 0$ ), масса системы остается постоянной, т. е. энергия переноса массы равна нулю  $W = 0$ . Из первого начала термодинамики

$$\Delta U = Q + A' + W$$

следует, что внутренняя энергия такой системы сохраняется ( $\Delta U = 0$ ). Основное неравенство (П2.1) для неравновесных процессов дает  $\delta S > 0$ , т. е. энтропия изолированной системы при неравновесных процессах возрастает. Когда эти процессы прекращаются и наступает устойчивое равновесие, энтропия системы достигает максимального значения. Таким образом, условием устойчивости равновесия изолированной системы является максимум ее энтропии. Любое отклонение от этого состояния ведет к уменьшению энтропии. Условие ее максимума можно записать в виде

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0.$$

Равенство нулю первой вариации является необходимым условием экстремума (не обязательно максимума). Отрицательное значение второй вариации – достаточное условие максимума. Если  $\delta S = 0$  и  $\delta^2 S > 0$ , то состояние системы будет равновесным, но совершенно неустойчивым. В таком состоянии флуктуации выведут систему из равновесия, в ней возникнут неравновесные процессы, в результате чего система перейдет в новое равновесное состояние, уже с максимальной энтропией. Этот вывод о максимуме энтропии остается в силе и для адиабатически изолированной системы (внутренняя энергия такой системы изменяется за счет работы).

### Общие критерии термодинамической устойчивости

При рассмотрении условий равновесия можно исходить из интегральной формы второго начала термодинамики:

$$S_2 - S_1 \geq \int \delta Q / T_e.$$

Индекс  $e$  у температуры указывает, что это температура окружающей среды, а не системы (в случае обратимого цикла обе температуры при тепловом контакте равны, и индекс  $e$  можно опустить). Знак равенства имеет место для обратимого циклического процесса, неравенства – для необратимого процесса.

Пусть закрытая система помещена в термостат с постоянной температурой  $T_e$ . Тогда неравенство принимает вид

$$S_2 - S_1 \geq Q / T_e.$$

Из первого начала термодинамики для закрытых систем следует:

$$Q = U_2 - U_1 - A'$$

(здесь  $A'$  – работа внешних сил), так что

$$S_2 - S_1 \geq (U_2 - U_1 - A') / T_e.$$

Рассматриваются два случая.

1. Первый случай – когда объем системы постоянный ( $V = \text{const}$ ), работа внешних сил отсутствует ( $A' = 0$ ). Тогда неравенство (53.2) принимает вид

$$U_2 - T_e S_2 \leq U_1 - T_e S_1.$$

Если ввести функцию  $Y = U - T_e S$ , то данное неравенство можно переписать следующим образом:

$$Y_2 \leq Y_1.$$

Таким образом, неравновесные процессы в системе идут с уменьшением функции  $Y$  и прекращаются по достижении этой функцией минимума. На рис. П2 в пространстве переменных  $S, V, Y$  сплошная кривая в плоскости  $V = \text{const}$  дает равновесные состояния, определяемые функцией  $Y$ ; пунктиром изображен переход из начального состояния 1 в конечное состояние 2.

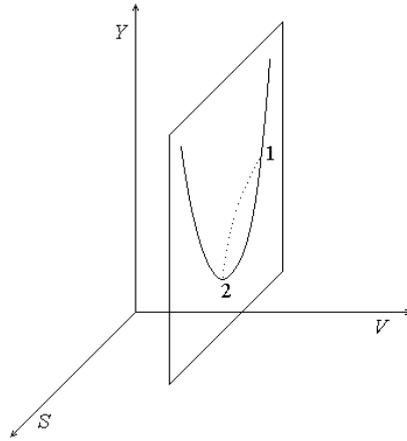


Рис. П2

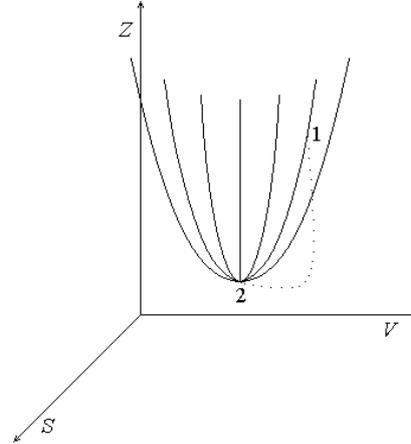


Рис. П3

Условия устойчивого равновесия системы в конечном состоянии равны

$$\delta Y = 0 \text{ и } \delta^2 Y > 0.$$

Если в качестве независимых переменных выбрать энтропию и объем (на рис. П2 функция  $Y$  изображена в этих переменных, это естественные переменные для внутренней энергии), то

$$\delta Y = \delta U - T_e \delta S = ((\partial U / \partial S)_V - T_e) \delta S + (\partial U / \partial V)_S \delta V.$$

Но  $\delta V = 0$ , а  $(\partial U / \partial S)_V = T$ , поэтому

$$\delta Y = (T - T_e)\delta S = 0,$$

и так как вариация  $\delta S$  отлична от нуля (она задается), то условие устойчивого равновесия системы  $\delta Y = 0$  и  $\delta^2 Y > 0$  приводит к равенству

$$T = T_e.$$

Если отклонение от равновесного состояния мало, то функция  $Y$  совпадает со свободной энергией и минимум первой из них означает минимум и второй. Это согласуется с приведенной выше таблицей.

Вторая вариация функции  $Y$  равна

$$\delta^2 Y = (\partial^2 Y / \partial S^2)_V \delta S^2 = (\partial^2 U / \partial S^2)_V \delta S^2 = (\partial T / \partial S)_V \delta S^2.$$

В силу условия минимума  $Y$  имеем:

$$\delta^2 Y = (\partial T / \partial S)_V \delta S^2 > 0,$$

откуда

$$(\partial T / \partial S)_V > 0, \text{ или } c_V > 0.$$

Это важное следствие теории устойчивости термодинамических систем.

2. Во втором случае пусть поддерживается постоянным давление термостата  $p_e$ . Тогда работа над системой равна

$$A' = p_e (V_1 - V_2),$$

и основное термодинамическое неравенство принимает вид

$$U_2 - T_e S_2 + p_e V_2 \leq U_1 - T_e S_1 + p_e V_1,$$

или, если ввести функцию  $Z = U - T_e S + p_e V$ :

$$Z_2 \leq Z_1.$$

Таким образом, все самопроизвольные процессы в системе могут идти только в сторону уменьшения функции  $Z$ . Поверхность  $Z(S, V)$  в окрестности конечного равновесного состояния имеет форму параболоида (на рис. ПЗ пунктиром показан неравновесный переход из начального состояния 1 в конечное состояние 2). Функция  $Z$  в конечном равновесном состоянии имеет минимум. Условиями устойчивости равновесия будут соотношения

$$\delta Z = 0 \text{ и } \delta^2 Z > 0.$$

Пусть теперь состояние системы претерпевает виртуальное смещение, определяемое величинами  $\delta S$  и  $\delta V$  (по-прежнему  $S$  и  $V$  – независимые переменные). В таком случае

$$\delta Z = \delta U(S, V) - T_e \delta S + p_e \delta V.$$

Так как  $(\partial U / \partial S)_V = T$  и  $(\partial U / \partial V)_S = -p$ , то

$$\delta Z = (T - T_e) \delta S + (-p + p_e) \delta V.$$

По условию минимума  $Z$  в состоянии равновесия  $\delta Z = 0$ . Отсюда следует, что температура и давление системы в равновесном состоянии равны соответствующим значениям для окружающей среды, т. е.

$$T = T_e, \quad p = p_e.$$

Условием устойчивости этого состояния является положительное значение второй вариации функции  $Z$  (53.5):

$$\delta^2 Z > 0, \text{ или } \delta T \cdot \delta S - \delta p \cdot \delta V > 0.$$

В последней форме записи соотношений, определяющих минимум  $Z$ , все вариации равноправны. В качестве независимых переменных можно выбрать теперь температуру и объем (энтропия и давление будут функциями этих переменных). Тогда неравенство переписывается следующим образом:

$$(\partial S/\partial T)_V \delta T^2 + (\partial S/\partial V)_T \delta T \delta V - (\partial p/\partial T)_V \delta T \delta V - (\partial p/\partial V)_T \delta V^2 > 0.$$

Если использовать соотношение Максвелла  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ , то условие устойчивости равновесия примет окончательный вид:

$$c_V/T \cdot \delta T^2 - (\partial p/\partial V)_T \delta V^2 > 0.$$

Из него следует, что

$$c_V > 0 \text{ и } (\partial p/\partial V)_T < 0.$$

Эти выводы теории устойчивости неоднократно использовались раньше. Здесь же нелишним будет сказать, что при малых вариациях функцию  $Z$  можно заменить потенциалом Гиббса, и условие устойчивости равновесия примет вид

$$\delta G = 0 \text{ и } \delta^2 G > 0.$$

### Принцип Ле-Шателье – Брауна

Условия устойчивости равновесия термодинамических систем приводят к тому, что внешнее воздействие, выводящее систему из состояния равновесия, вызывает в ней процессы, которые ослабляют воздействие. Это положение было установлено французским ученым Ле-Шателье в 1884 г. и обосновано немецким физиком Брауном в 1887 г. Называется оно принципом Ле-Шателье – Брауна. Этот принцип был сформулирован как обобщение известного из электродинамики правила Ленца в результате рассмотрения большого числа примеров.

Принцип Ле-Шателье – Брауна позволяет предсказать направление, в котором под влиянием внешнего воздействия будет протекать процесс в системе.

*Пример 1.* Рассматривается система, находящаяся в термостате. Пусть в некоторый момент времени изменяется давление на нее. Это вызовет изменение объема и температуры. Мерой воздействия является производная  $\partial V/\partial p$ . В первый момент благодаря внезапности изменения давления процесс протекает адиабатически и внешнее воздействие определяется производной  $(\partial V/\partial p)_s$ . По мере приближения к равновесию температура стремится к первоначальному значению (температуре термостата). Воздействие будет определяться уже производной  $(\partial V/\partial p)_T$ . По принципу Ле-Шателье – Брауна в результате этого перехода воздействие ослабляется, т. е. должно быть

$$(\partial V/\partial p)_T < (\partial V/\partial p)_s.$$

Это неравенство было доказано нами при использовании условия  $c_p > c_v > 0$ .

*Пример 2.* Если смеси льда и воды сообщить некоторое количество теплоты, лед начнет таять и повышения температуры не произойдет.

*Пример 3.* Для соли, находящейся в насыщенном растворе, повышение температуры вызовет растворение, если оно сопровождается охлаждением; иначе происходит выпадение кристаллов.

Принцип Ле-Шателье – Брауна не применим к процессам, переводящим систему в более устойчивое состояние, например к взрывам.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

## ТЕРМОДИНАМИКА РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СИСТЕМ

## Упругие стержни

Математический аппарат термодинамики с успехом применяется для исследования не только газов, но и других систем. В качестве первого примера рассматривается термодинамика стержней.

Пусть стержень длиной  $l$  растягивается силой  $f$ . Работа стержня при растяжении его на  $dl$  выражается формулой  $\delta A = -fdl$ . Основное уравнение термодинамики соответственно принимает вид

$$dU = TdS + fdl,$$

и условие калибровки записывается следующим образом:

$$\partial(T, S)/\partial(f, l) = -1.$$

Термическое уравнение состояния должно связывать величины  $f$ ,  $l$  и  $T$ . В области упругих деформаций справедлив закон Гука:

$$(l(T, f) - l(T, 0))/l(T, 0) = f/(E\sigma),$$

т. е. относительное удлинение стержня прямо пропорционально растягивающей силе и обратно пропорционально площади поперечного сечения  $\sigma$  ( $E$  – модуль упругости Юнга). Кроме того, в довольно широком интервале температур, далеких от точки плавления, имеет место формула линейного расширения:

$$l(T, 0) = l(0, 0)(1 + \alpha T),$$

где  $\alpha$  – коэффициент линейного температурного расширения стержня, зависящий только от материала стержня. Для большинства

твердых тел величина  $\alpha \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . В таблице приведены значения  $\alpha$  некоторых материалов при комнатной температуре.

Материал	Дерево	Стекло	Железо	Медь	Алюминий
$\alpha, 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	0,6÷3	1	1,2	1,7	2,4

При относительно небольших изменениях температуры коэффициент  $\alpha$  можно считать постоянным; при значительных ее изменениях это допущение уже несправедливо. В дальнейшем величины  $E$  и  $\alpha$  считаются постоянными, пренебрегается также изменением  $\sigma$  при растяжении.

Последние две формулы можно объединить в одну:

$$f = E\sigma(l/l_0)(1 + \alpha T) - 1,$$

где  $l_0 = l(0, 0)$ . Поскольку  $\alpha T \ll 1$ , то последняя формула упрощается:

$$f = E\sigma(l/l_0)(1 - \alpha T) - 1. \quad (\text{П3.1})$$

Это соотношение используется в качестве термического уравнения состояния стержня. На  $(f, l)$ -диаграмме приведены изотермы такого стержня (рис. П4). Вне области упругих деформаций модуль Юнга зависит от деформации, несколько уменьшаясь по сравнению со своим значением в упругой области (верхние участки изотерм, нанесенные пунктиром).

Если ввести теплоемкость  $c_l = T(\partial S/\partial T)_l$  и воспользоваться соотношением взаимности  $(\partial S/\partial l)_T = -(\partial f/\partial T)_l$ , то изменение энтропии стержня равно

$$dS = (\partial S/\partial T)_l dT + (\partial S/\partial l)_T dl = c_l dT/T + E\sigma l/l_0 \alpha dl.$$

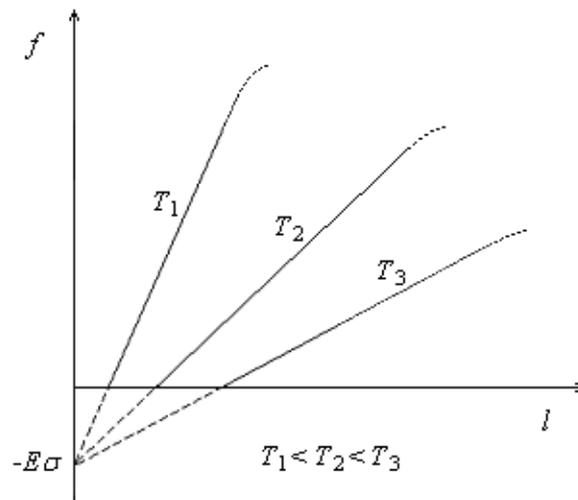


Рис. П4

Можно показать, что теплоемкость  $c_l$  является функцией только температуры, т. е.  $c_l$  не зависит от длины стержня:

$$(\partial c_l / \partial l)_T = T \partial^2 S / (\partial l \partial T) = T \partial (\partial S / \partial l)_T / \partial T = -T (\partial^2 f / \partial T^2)_l = 0.$$

Тогда энтропия

$$S = \int^T c_l(T) dT / T + \alpha E \sigma l^2 / 2l_0 + \text{const.}$$

Для целого ряда тел при не слишком низких температурах  $c_l$  постоянна и составляет около 6 кал / (К · моль) – закон Дюлонга и Пти. Для постоянной теплоемкости

$$S = S_1 + c_l \ln (T/T_1) + \alpha E \sigma (l^2 - l_1^2) / 2l_0 ,$$

где  $l_1, T_1, S_1$  – параметры некоторого произвольного состояния.

Можно вычислить внутреннюю энергию стержня:

$$dU = TdS + fdl = c_l dT + (E\sigma l/l_0\alpha T + f)dl = c_l dT + E\sigma(l/l_0 - 1)dl,$$

откуда

$$U = \int^T c_l(T)dT + E\sigma(l^2/2l_0 - l) + \text{const.}$$

Для постоянной  $c_l$

$$U = U_1 + c_l(T - T_1) + E\sigma((l^2 - l_1^2)/2l_0 - l + l_1),$$

или

$$U = U_1 + c_l(T - T_1) + E\sigma((l - l_0)^2 - (l_1 - l_0)^2)/2l_0.$$

В отличие от идеального газа, энергия которого не зависит от объема, энергия стержня при рассматриваемой идеализации является квадратичной функцией деформации.

Можно вычислить различные термодинамические коэффициенты и получить полезные соотношения. В частности, найти разность теплоемкостей по формуле

$$c_f - c_l = T(\partial f/\partial T)_l^2/(\partial f/\partial l)_T.$$

С учетом термического уравнения состояния для стержней (ПЗ.1)

$$c_f - c_l = \alpha^2 E\sigma T (l/l_0)^2 l_0/(1 - \alpha T) \approx \alpha^2 E\sigma T l_0,$$

т. е.  $c_f$  отличается от  $c_l$  на малую величину второго порядка по  $\alpha T$ .

Для термического коэффициента  $(\partial T/\partial f)_S$  получаем:

$$\begin{aligned} (\partial T/\partial f)_S &= \partial(T, S)/\partial(f, S) = -\partial(f, l)/\partial(f, S) = \\ &= -\partial(f, l)/\partial(f, T) \cdot \partial(f, T)/\partial(f, S) = -(\partial l/\partial T)_f (\partial T/\partial S)_f = \end{aligned}$$

$$= -T/c_f \cdot (\partial l / \partial T)_f = -T/c_f \cdot \alpha l / (1 - \alpha T) \approx -\alpha l_0 T / c_f. \quad (\text{П3.2})$$

У большинства твердых тел коэффициент линейного расширения положительный ( $\alpha > 0$ ) и для них  $(\partial T / \partial f)_S < 0$ : при увеличении нагрузки стержни охлаждаются. Результаты опытов Джоуля и Хага по адиабатическому растяжению проволок хорошо согласуются с теорией.

Для резины и некоторых полимеров  $\alpha < 0$ : при нагреве стержни из резины или соответствующего полимера, находящиеся под постоянной нагрузкой, сокращаются в размерах ( $(\partial l / \partial T)_f < 0$ ). Из формулы (П3.2) следует, что резиновый жгут при нагружении нагревается ( $(\partial T / \partial f)_S > 0$ ).

### Обратимый гальванический элемент

В качестве примера по применению аппарата термодинамики для изучения электрических явлений рассматривается вопрос о термодинамических характеристиках обратимого гальванического элемента и его электродвижущей силе. Обратимыми называются такие гальванические элементы, в которых при пропускании тока в противоположном направлении идут обратные химические реакции. Примером может служить элемент Даниэля, положительный электрод которого, сделанный из меди, погружен в водный раствор медного купороса, а отрицательный из цинка – в водный раствор цинкового купороса ( $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 (\text{водн. р.}) \mid \text{ZnSO}_4 (\text{водн. р.}) \mid \text{Z}$ ).

Однако, для того чтобы процессы, протекающие в обратимом элементе, можно было считать обратимыми, необходимо еще предположить, что джоулева теплота, выделяющаяся в нем, пренебрежимо мала. Это накладывает ограничение на силу тока, протекающего через элемент. Она должна быть малой. В этом случае джоулева теплота  $R_i I^2 t$  ( $R_i$  – внутреннее сопротивление элемента) – малая второго порядка, тогда как работа электродвижущей силы  $EIt$  – малая первого порядка. Следует заметить, что предположение о малой величине силы тока не ведет к ограничению на величину проходящего через элемент заряда, так как время прохождения электрического тока может быть сколь угодно большим.

При прохождении заряда  $de$  электродвижущая сила  $E$  совершает работу

$$\delta A = Ede.$$

Относительно электродвижущей силы элемента можно сказать, что она меняется только с температурой (внешнее давление и объем электролита в элементе практически остаются постоянными). Уравнение  $E = E(T)$  является, по сути, термическим уравнением состояния гальванического элемента, и основное уравнение термодинамики имеет вид

$$dU = TdS - E(T)de.$$

Для дифференциала свободной энергии получается выражение

$$dF = -SdT - E(T)de.$$

Частные производные от  $F$  равны

$$(\partial F/\partial e)_T = -E(T), \quad (\partial F/\partial T)_e = -S.$$

Интегрирование по  $e$  производной  $(\partial F/\partial e)_T$  дает явную зависимость свободной энергии от проходящего заряда:

$$F(T, e) = F(T, 0) - E(T) \cdot e.$$

Энтропия гальванического элемента равна

$$S(T, e) = S(T, 0) + dE(T)/dT \cdot e.$$

Для внутренней энергии получается выражение

$$U(T, e) = U(T, 0) + (T \cdot dE(T)/dT - E(T)) \cdot e.$$

Между функциями при  $e = 0$  существуют связи

$$F(T, 0) = U(T, 0) - T \cdot S(T, 0), \quad S(T, 0) = -dF(T, 0)/dT.$$

Дифференцирование внутренней энергии по  $e$  дает уравнение для электродвижущей силы элемента:

$$T \cdot dE/dT = E - q,$$

где  $q = -(\partial U / \partial e)_T$  – тепловой эффект реакции на единицу проходящего заряда. Это уравнение было написано Гельмгольцем в 1882 г. Левая часть уравнения представляет количество теплоты, поглощаемое элементом из окружающей среды. Это сразу же видно, если написать первое начало термодинамики  $\delta Q = dU + Ede$ . Деление его на  $de$  дает  $\delta Q/de = -q + E$ . Из сравнения с уравнением Гельмгольца следует  $\delta Q/de = T \cdot dE/dT$ , или  $T \cdot dE/dT = \delta Q/de$ . Знак производной  $dE/dT$  определяет, положительное это количество теплоты или отрицательное.

Таким образом, знание только выражения для элементарной работы и термического уравнения состояния дает при использовании основного уравнения термодинамики очень богатую информацию о системе.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

При решении задач по термодинамике необходимо помнить, что все они рассматривают процессы перехода между равновесными состояниями.

Можно выделить несколько классов типовых задач и методов:

1. Поиск уравнения равновесного процесса.
2. Вычисление тепла и работы в многоступенчатом процессе.
3. О стрелках на рисунках и знаках в уравнениях.
4. Направление передачи тепла и знаки в уравнениях термодинамики. Решение задач на циклические процессы.
5. Направление передачи тепла и использование теплоемкости
6. Вычисление изменения термодинамических параметров (например, энтропии) в процессе перехода между двумя равновесными состояниями.
7. Определение вида термодинамической функции – например, энтропии, внутренней энергии, свободной энергии, уравнения состояния.
8. Решение задач на фазовые переходы.
9. Процессы с изменением поверхностной энергии.

Это далеко не полный перечень типовых задач и вопросов. Здесь кратко обрисуем основные подходы к решению и ответу на некоторые из них.

**1. Поиск уравнения равновесного процесса**

Уравнение каждого процесса ищем в виде:

$$f(p, V) = const.$$

Обычно вид этой функции находится из первого начала термодинамики в дифференциальной форме

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

где  $\delta Q$  – подведенная к системе теплота,  $dU$  – изменение внутренней энергии,  $\delta A$  – работа системы.

Но, чтобы получить искомое уравнение процесса, в выражение для дифференциальной формы первого начала необходимо подставить конкретные выражения для  $dU$ ,  $\delta A$  и  $\delta Q$ . Например, исследуемая система – идеальный газ в количестве одного моля, тогда для него мы имеем:

- термическое уравнение состояния  $pV = RT$ ,
- калорическое уравнение состояния  $U = c_V T$ ,
- выражение для работы  $\delta A = pdV$ ,
- полученное системой тепло  $\delta Q$  определяет ее теплоемкость в исследуемом равновесном процессе:

$$c = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_{\text{процесс}}.$$

Ограничимся поиском уравнения адиабатического процесса. После подстановки в уравнение первого начала термодинамики  $\delta Q = 0$ ,  $dU = c_V dT$  и  $\delta A = pdV$  имеем дифференциальное уравнение:

$$c_V dT + pdV = 0.$$

Исключение температуры с помощью термического уравнения состояния дает

$$RdT = d(pV) = pdV + Vdp,$$

$$c_V/R \cdot Vdp + (c_V/R + 1)pdV = 0, \text{ или } Vdp + \gamma pdV = 0,$$

где  $\gamma = c_p/c_V$  – показатель адиабаты. Уравнение решается разделением переменных, что дает уравнение адиабатического процесса:

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

## 2. Вычисление теплоты и работы в многоступенчатом процессе

«Ступеньки» процесса – это равновесные состояния. Для каждого процесса перехода между двумя равновесными состояниями необходимо выполнить следующие действия.

Внимательно прочитать условие задачи на предмет «быстро или медленно шел процесс». Если сказано, что процесс шел медленно, можно воспользоваться уже известным уравнением равновесного процесса.

Если же ничего определенного не сказано, то необходимо:

1) написать первое начало термодинамики в интегральной форме;

2) термическое уравнение состояния;

3) выражение для работы внешних сил (если процесс неравновесный, то внутренних термодинамических параметров системы не существует);

4) определить из физических соображений (или из условия задачи) подведенное тепло.

Пользуясь этими уравнениями, можно определить параметры конечного состояния термодинамической системы.

## 3. О стрелках на рисунках и знаках в уравнениях

Такой вопрос становится актуальным, когда решаются задачи по механике либо задачи по термодинамике на циклические процессы.

Часто задают вопрос: куда я должен поставить направление силы (или направление передачи теплоты), если я не знаю, куда реально тянет сила (или какой объект получает положительную теплоту)?

Ответ простой: неважно абсолютно, куда направить стрелку, ее можно направить в любую сторону, но: в уравнениях эта сила должна быть отображена со знаком ее проекции на ось.

Если нарисовать направление силы по оси, то необходимо взять ее с плюсом, иначе – с минусом.

Если реально сила действует в противоположную сторону, то при решении системы уравнений получится отрицательное значение.

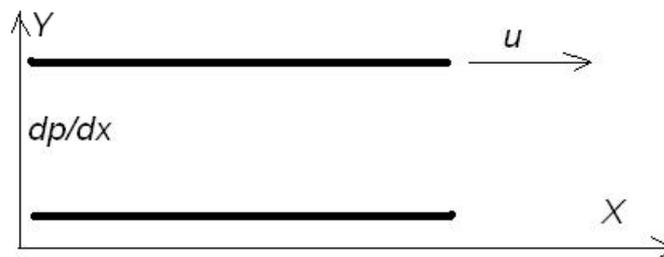
Но особые трудности возникают, когда силу нужно определить через некоторую специальную силу (например, через напряжение трения), при определении которой уже присутствует выбор направления на ось.

Например, решается задача о вязком течении жидкости в среде, где присутствуют силы давления.

Напряжение трения  $\tau_{xy}$  – это сила, которая:

- 1) действует на площадку единичной площади;
- 2) действует на ту сторону площадки, внутренняя нормаль к которой направлена вдоль оси  $Y$ , при этом напряжение трения  $\tau_{xy}$  будет направлено вдоль оси  $X$ .

Например, Вы решаете такую задачу: одна пластина движется с постоянной скоростью  $u$  вдоль оси  $X$ , вторая стоит на месте. Вдоль оси  $X$  действует переменная сила, градиент которой постоянен и равен  $dp/dx$ , но задан как символьное выражение, может быть как положительным, так и отрицательным. Куда течет жидкость, куда направлено напряжение трения – определить никак нельзя. Задача должна решаться в «буквах». Схематически задача выглядит так:



Вы начинаете решать эту задачу стандартным образом. Поскольку картина течения со временем не изменяется, Вы выделяете микрообъем жидкости и рисуете силы, которые действуют на него.

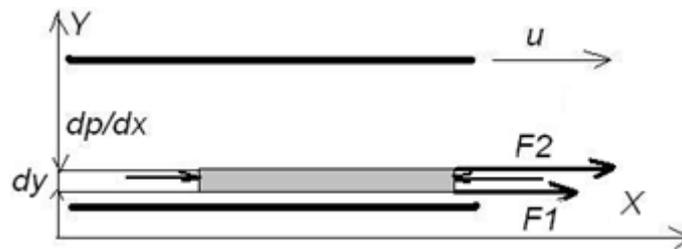
Правило 1. На рисунке Вы изображаете силы, направляя их как угодно. Но!

Ни в коем случае не используйте специальные выражения для сил, т. е. на рисунке могут быть введены обозначения  $F_{тяжести}$ ,  $F_{трения}$ , но не:  $mgh$ ,  $S \cdot \tau_{xy}$  и т. д.

Такие вещи может проделывать человек очень опытный, а у неопытного вероятность ошибки слишком велика. Только после того, как Вы написали уравнения равновесия сил в проекциях, Вы можете производить подстановки значений сил через специальные силы.

Как это сделать? Например, решая задачу про течение вязкой жидкости, Вы ввели следующие обозначения сил:  $F_1$ ,  $F_2$ , а стрелки направили в одну сторону. Абсолютно неважно, куда направить, главное – вставить в уравнения в согласии с проекцией на выбранную ось, а при введении специальной силы еще раз учесть ось.

Далее, Вы выбрали следующие направления сил на Вашем рисунке:  $F_1$  и  $F_2$  направили в одну сторону (в принципе, запросто может быть, что вязкие силы по обеим поверхностям работают в одну сторону, но может быть и наоборот); силы давления направлены всегда перпендикулярно к поверхности, поэтому с их стрелками проблем нет. Положим, мы нарисовали силы так, как представлено на схеме.



Для сил давления, действующих на торцы, буквенных обозначений на рисунке нет. Пусть размер выделенного объема жидкости в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка, равен единице. Длину выделенного объема в направлении оси  $X$  будем считать равной также единице. Тогда площади верхней и нижней поверхностей равны единице. Уравнение равновесия сил в проекции на ось  $X$  выглядит следующим образом:

$$F_1 + F_2 + (\text{давление слева}) * dy - (\text{давление справа}) * dy = 0.$$

В этом уравнении величины (давление слева), (давление справа) считаем положительными всегда. Теперь возникает задача, как выразить  $F1$  и  $F2$  через напряжения трения.

Начинаем с  $F1$ . Эта сила действует на поверхность, нормаль к которой сонаправлена с осью  $Y$ , а сама сила  $F1$  сонаправлена с осью  $X$ . По определению, напряжение трения  $\tau_{xy}$  сонаправлено с осью  $X$  и действует на площадку, внутренняя нормаль к которой сонаправлена с осью  $Y$ . Все те же условия, что и для  $F1$ . Значит,

$$F1 = \tau_{xy}(y).$$

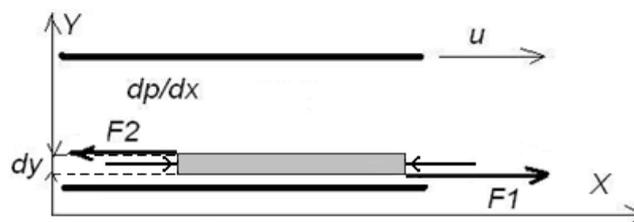
Другая ситуация возникает для  $F2$ . Эта сила направлена вдоль оси  $X$ , но она действует на площадку, нормаль к которой противоположна оси  $Y$ . Что касается силы напряжения трения, то можно сказать, что

$$F2 = \tau_{xy}(y + dy) = -\tau_{xy}(y + dy).$$

Таким образом, подставляя выражения через напряжение трения для  $F1$  и  $F2$ , получаем следующее уравнение:

$$\tau_{xy}(y) - \tau_{xy}(y + dy) + (\text{давление слева}) \cdot dy - (\text{давление справа}) \cdot dy = 0.$$

Предположим, Вы направили силы на рисунке по-другому.



Теперь  $F_2$  направлена противоположно оси  $X$ . Уравнение равновесия сил в проекции на ось  $X$  выглядит так:

$F_1 - F_2 + (\text{давление слева}) * dy - (\text{давление справа}) * dy = 0$ . Начинаем выражать  $F_1$  и  $F_2$  через напряжения трения. Для  $F_1$  все рассуждения те же самые, поэтому получаем:

$$F_1 = \tau_{xy}(y).$$

Для  $F_2$  результат получается другой. Эта сила теперь действует на площадку, нормаль к которой противоположна оси  $Y$ , а сама  $F_2$  противоположна оси  $X$ . Значит,

$$F_2 = \tau_{(-x)(-y)}(y + dy) = (-1) * (-1) * \tau_{xy}(y + dy) = \tau_{xy}(y + dy).$$

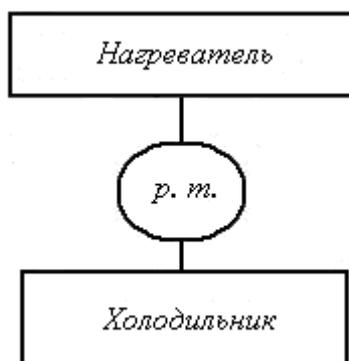
Подставляем выражение для  $F_2$  в уравнение равновесия сил. Получаем абсолютно то же самое уравнение, что и в первом случае:

$$\tau_{xy}(y) - \tau_{xy}(y + dy) + (\text{давление слева}) * dy - (\text{давление справа}) * dy = 0.$$

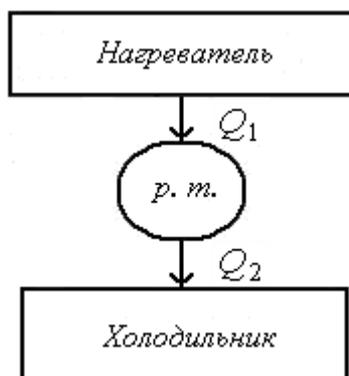
Отсюда видим, что стартовая расстановка направлений сил трения может быть любой.

#### **4. Направление передачи тепла и знаки в уравнениях термодинамики. Решение задач на циклические процессы**

При решении задач на циклические процессы стандартно рисуем тепловую машину, состоящую из холодильника, нагревателя и рабочего тела. Выглядит схематическое изображение тепловой машины так:



Первое начало, примененное к циклическому процессу для рабочего тела, имеет вид  $Q = A$ , где  $Q$  – все тепло, полученное рабочим телом за цикл (и положительное, и отрицательное), а  $A$  – работа цикла. Теперь нарисуем на нашем рисунке направления передачи тепла, обозначим их величины и выразим  $Q$  через отдельные компоненты. Например, мы нарисовали такую картинку:



Теперь задумаемся, с какими знаками  $Q_1$  и  $Q_2$  вписывать в уравнение.

В первом начале фигурирует «тепло, полученное системой». Но по рисунку тепло  $Q_1$  получило рабочее тело, а тепло  $Q_2$  – холодильник. Следовательно, рабочее тело получило тепло с обратным знаком  $-Q_2$ . Тогда все тепло, полученное рабочим телом, в рамках наших обозначений на рисунке будет иметь вид

$$Q = Q_1 + (-Q_2) = Q_1 - Q_2;$$

$$A = Q_1 - Q_2.$$

Предположим, мы ввели другое направление стрелок на рисунках.



В рамках указанного рисунка  $Q_1$  и  $Q_2$  получило рабочее тело. Следовательно, теперь все полученное рабочим телом тепло равно сумме:

$$Q = Q_1 + Q_2;$$

$$A = Q_1 + Q_2.$$

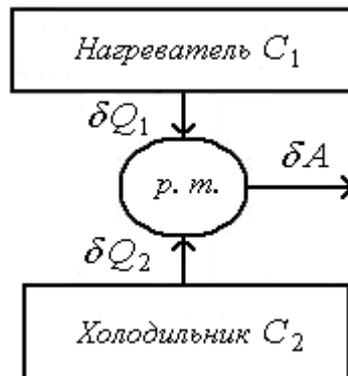
Во всех термодинамических законах используется понятие «тепла, полученного системой». Значит, если Вы будете направлять стрелки к системе, то получите стандартную форму всех уравнений. Когда в задаче фигурирует одна система, лучше всего все стрелки направлять к ней, тогда уравнения можно писать стандартно. Но, если в задаче фигурирует несколько тел, одну стрелку ко всем сразу направить невозможно, необходимо четко представлять, кто что

получил, отдал, и грамотно расставлять знаки, также помнить, для какого тела Вы пишете уравнения.

### 5. Направление передачи тепла и использование теплоемкости

Такой же «прикол» наблюдается с теплоемкостями. Например, Вы решаете задачу, в которой от холодильников и нагревателей отбирается дифференциально малое тепло, работа дифференциально мала, а холодильник и нагреватель имеют конечные теплоемкости  $C_1$ ,  $C_2$ .

Здесь также возникает вопрос о знаке работы  $dA$ . Если мы направим стрелку от рабочего тела, значит, работу совершило оно. Работа войдет в уравнения со стандартным знаком, иначе знак поменяется на противоположный.



Согласно картинке мы запишем первое начало для циклического процесса:

$$\delta A = \delta Q_1 + \delta Q_2.$$

Выразим  $\delta Q_1$  и  $\delta Q_2$  через теплоемкости. По определению:

$$\langle \text{теплоемкость} \rangle = \langle \text{тепло, полученное телом} \rangle / \langle \text{приращение температуры тела} \rangle.$$

Поэтому в выражении для теплоемкости нагревателя фигурирует тепло, полученное им. Но по рисунку  $\delta Q_1$  получило рабочее тело от нагревателя. Значит, нагреватель получил  $-\delta Q_1$ . Таким образом, имеем

$$C_1 = -\delta Q_1/dT.$$

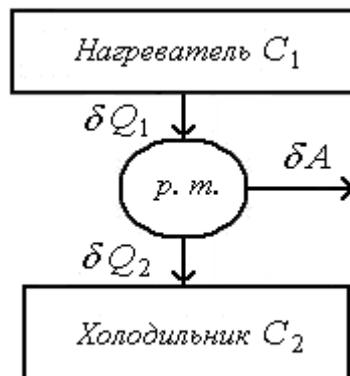
Аналогично в выражении для теплоемкости нагревателя фигурирует тепло, полученное холодильником. Но по рисунку  $\delta Q_2$  получило рабочее тело от холодильника. Следовательно, холодильник получил  $-\delta Q_2$ .

$$C_2 = -\delta Q_2/dT.$$

Тогда первое начало для цикла будет выглядеть так:

$$\delta A = -C_1 \cdot dT - C_2 \cdot dT.$$

Теперь предположим, что мы расставили стрелки не так, как в предыдущем случае:



Согласно рисунку, рабочее тело получило  $\delta Q_1$  от нагревателя и  $(-\delta Q_2)$  от холодильника, поэтому первое начало имеет вид

$$\delta A = \delta Q_1 - \delta Q_2.$$

Однако поменяется и связь теплоемкостей с  $\delta Q_1$  и  $\delta Q_2$ . Для  $\delta Q_1$  все будет по-старому:

$$C_1 = -\delta Q_1/dT.$$

Для  $C_2$  связь поменяется: тепло  $\delta Q_2$  получил холодильник, и знак минус не нужен:

$$C_2 = \delta Q_2/dT.$$

Подставляем выражения для  $\delta Q_1$ ,  $\delta Q_2$  через теплоемкости и получаем то же самое уравнение:

$$\delta A = -C_1 \cdot dT - C_2 \cdot dT.$$

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 8. Термодинамический подход. Первое начало .....	3
8.1. Термодинамический подход к описанию молекулярных явлений .....	3
8.2. Термодинамическое равновесие .....	4
8.3. Уравнение состояния .....	8
8.4. Внутренняя энергия, работа, количество теплоты .....	10
8.5. Первое начало термодинамики .....	15
8.6. Обратимые и необратимые процессы .....	17
8.7. Теплоемкость .....	18
Глава 9. Цикл Карно. Второе начало .....	25
9.1. Циклические процессы. Преобразование теплоты в работу, КПД циклов .....	25
9.2. Цикл Карно .....	26
9.3. Второе начало термодинамики .....	28
9.4. Эквивалентность формулировок второго начала .....	29
9.5. Принцип Карно .....	31
Глава 10. Энтропия .....	34
10.1. Теорема о приведенных теплотах. Неравенство Клаузиуса .....	34
10.2. Энтропия .....	36
10.3. Закон возрастания энтропии .....	39
10.4. Тепловые насосы, холодильная машина .....	41
Глава 11. Изменение энтропии в различных процессах .....	44
11.1. Энтропия идеального газа .....	44
11.2. Изменение энтропии в неравновесных процессах. Смешение газов. Парадокс Гиббса .....	45
11.3. Изменение энтропии в неравновесных процессах. Контакт тел с разными температурами .....	48
11.4. Статистический смысл энтропии, формула Больцмана .....	48
Глава 12. Термодинамические потенциалы .....	55
12.1. Основные термодинамические потенциалы .....	55
12.2. Соотношения Максвелла .....	60
12.3. Метод циклов .....	62
12.4. Условия термодинамической устойчивости .....	65
Глава 13. Реальные газы. Сжижение .....	71
13.1. Межмолекулярные взаимодействия .....	71
13.2. Газ Ван-дер-Ваальса .....	76

13.3. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса .....	78
13.4. Процесс Джоуля – Томсона, сжижение газов.....	82
Глава 14. Равновесное излучение.....	87
14.1. Представление о равновесном излучении.....	87
14.2. Давление фотонного газа.....	90
14.3. Термодинамика излучения, закон Стефана – Больцмана ...	90
Глава 15. Фазовые превращения .....	93
15.1. Фазовые равновесия и превращения. Переходы первого и второго рода.....	93
15.2. Химический потенциал.....	94
15.3. Условие фазового равновесия .....	96
15.4. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса .....	101
15.5. Равновесие между паром и конденсированной фазой .....	102
15.6. Испарение и кипение .....	104
15.7. Равновесие трех фаз .....	105
15.8. Метастабильные состояния .....	108
15.9. Камера Вильсона и пузырьковая камера.....	110
Глава 16. Поверхностное натяжение .....	111
16.1. Понятие поверхностного натяжения .....	111
16.2. Термодинамика поверхностных явлений.....	112
16.3. Формула Лапласа.....	115
16.4. Краевой угол .....	117
16.5. Капиллярные явления .....	118
16.6. Давление пара над искривленной поверхностью .....	120
Глава 17. Растворы .....	122
17.1. Представление о растворах .....	122
17.2. Осмос и осмотическое давление .....	123
17.3. Значение осмоса для живых организмов .....	127
17.4. Законы Генри и Рауля, кипение и замерзание растворов .	127
17.4. Коллоидные растворы.....	131
17.5. Самоорганизация амфифильных молекул в растворе.....	132
Библиографический список.....	136
Приложение 1.....	137
Приложение 2.....	141
Приложение 3.....	151
Приложение 4.....	158

Учебное издание

**Дзюба** Сергей Андреевич,  
**Замураев** Владимир Павлович,  
**Калинина** Анна Павловна

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА**

**Ч. 2. Термодинамика**

Учебное пособие

Редактор *Е. П. Войтенко*

Подписано в печать 11.12.2012 г.  
Формат 60×84 1/16. Офсетная печать.  
Уч.-изд. л. 10,75. Усл. печ. л. 10. Тираж 200 экз.

Заказ №  
Редакционно-издательский центр НГУ.  
630090. Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.