

ЛУЧШИЙ
ЗАРУБЕЖНЫЙ
УЧЕБНИК

И. Пригожин, Д. Кондепуди

СОВРЕМЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ОТ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ
ДО ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР



Издательство «МИР»

MODERN THERMODYNAMICS

**From Heat Engines to
Dissipative Structures**

Dilip Kondepudi

Professor of Chemistry, Wake Forest University

Ilya Prigogine

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

John Wiley & Sons

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



И. Пригожин, Д. Кондепуди

СОВРЕМЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ОТ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ
ДО ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР

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

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



Москва «Мир» 2002

УДК 536(075.8)
ББК 24.53я73
П75

Пригожин И., Кондепуди Д.

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

ISBN 5-03-003538-9

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

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

УДК 536(075.8)
ББК 24.53я73

Опубликовано при поддержке Министерства Культуры Франции
(по программе CNL)



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

Редакция литературы по химии

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

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

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

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

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

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

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

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

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

Илья Пригожин

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для чего еще одна книга по термодинамике?

I

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

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

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

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

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

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

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

II

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

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

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

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

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

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

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

Энергия Вселенной постоянна.

Энтропия Вселенной стремится к максимуму.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III

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

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

БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

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

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

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

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



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

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

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

УКАЗАНИЕ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ

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

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

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

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

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

ЭКСКУРС В ИСТОРИЮ. ОТ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ДО КОСМОЛОГИИ

1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Введение

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

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

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

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

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

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

1.1. Термодинамические системы

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

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

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

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

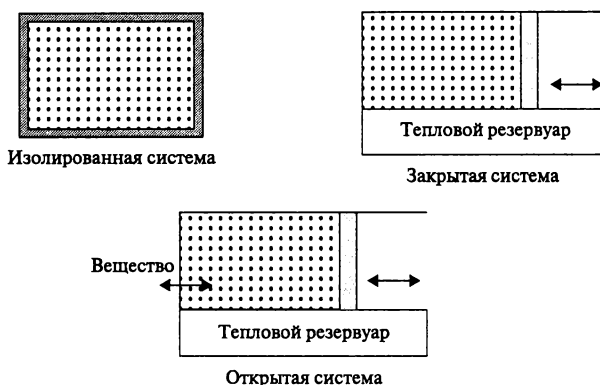


Рис. 1.1. Изолированные, закрытые и открытые системы. Изолированные системы не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом. Закрытые системы обмениваются с окружающей средой энергией в форме теплоты и работы, но не обмениваются веществом. Открытые системы обмениваются с окружающей средой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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2. Равновесные и неравновесные системы

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

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

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

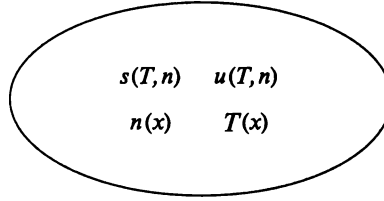


Рис. 1.2. В неравновесной системе температура и плотность числа молей могут изменяться от точки к точке. Энтропию и энергию такой системы можно выразить через плотность энтропии $s(T, n)$ и плотность энергии $u(T, n)$. Тогда полную энтропию можно представить в виде $S = \int_V s[T(x), n_k(x)]dV$, полную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

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

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

может быть определена через локальную температуру T и молярную плотность

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

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

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

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

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

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

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

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

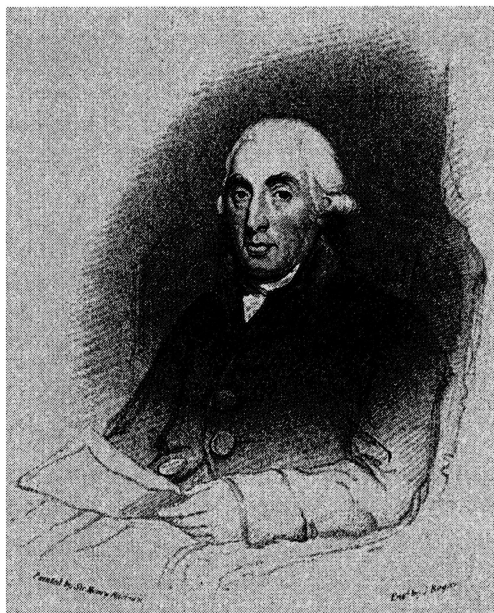
1.3. Температура, теплота и количественные газовые законы

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

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

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

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



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

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

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

ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.1.1. Основные определения

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

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

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

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

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

1 торр = давление, создаваемое столбом ртути высотой 1 мм

1 атмосфера (атм) = 760 торр

1 атм = 101,325 кПа

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

$$\boxed{pV = NRT} \quad (1.3.4)$$

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

¹⁾ Уравнение состояния идеального газа называется уравнением Клапейрона — Менделеева. В 1834 г. Клапейрон эмпирически установил, что $pV/T = \text{const}$, причем, как видно из (1.3.4), константа зависит от природы газа и его массы. В 1874 г. Д. И. Менделеев показал, что для одного моля идеального газа комбинация **только интенсивных переменных** $pV_m/T = R$ превращается в универсальную константу. — *Прим. ред.*



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

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

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

$$p_k V = N_k RT \quad (1.3.5)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

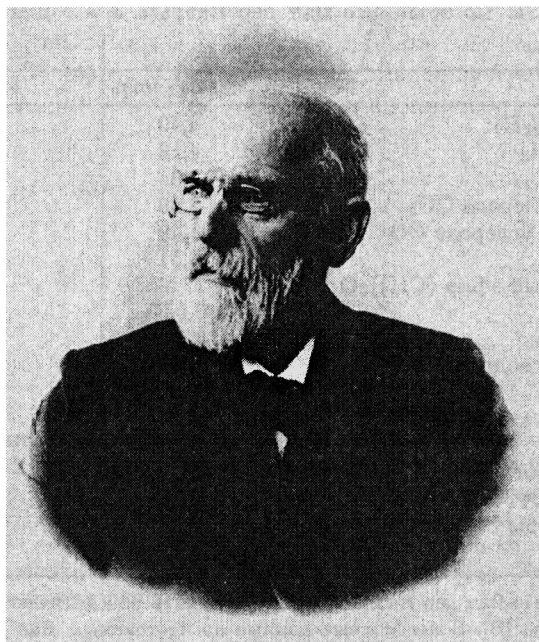
$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (1.3.9)$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4. Состояния вещества и уравнение Ван дер Ваальса

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

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

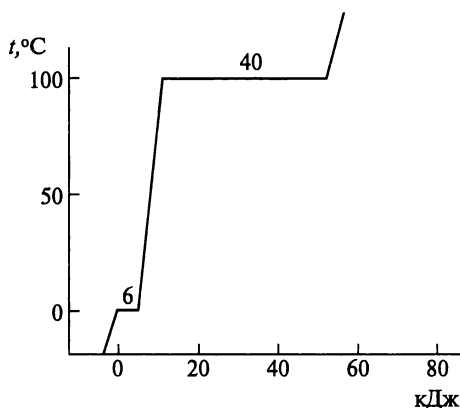


Рис. 1.3. Изменение температуры одного моля H_2O как функция количества теплоты при давлении в 1 атм. В точке плавления при поглощении тепла температура не меняется до тех пор, пока весь лед не расплавится. Чтобы расплавить 1 моль льда, требуется около 6 кДж; это и есть «скрытая теплота» плавления, открытая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

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

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

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

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

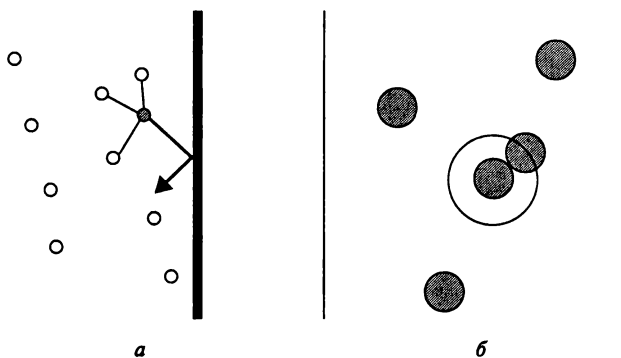


Рис. 1.4. Чтобы усовершенствовать уравнение состояния идеального газа, Ван дер Ваальс учел молекулярное взаимодействие и размеры молекул. *а* — давление реального газа меньше, чем давление идеального газа, так как силы притяжения между молекулами уменьшают скорость движения молекул, приближающихся к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

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

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

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

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

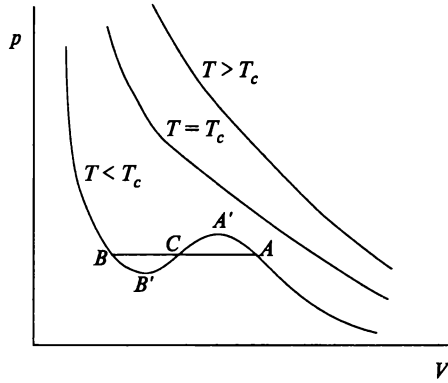


Рис. 1.5. Изотермы Ван дер Ваальса. При $T < T_c$ существует область $AA'CB'B'$, в которой при заданном давлении p объем V не определяется однозначно уравнением Ван дер Ваальса. В этой области газ превращается в жидкость. Состояния на кривой $A'B'$ неустойчивы. Наблюдаемое состояние изменяется вдоль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

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

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

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

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

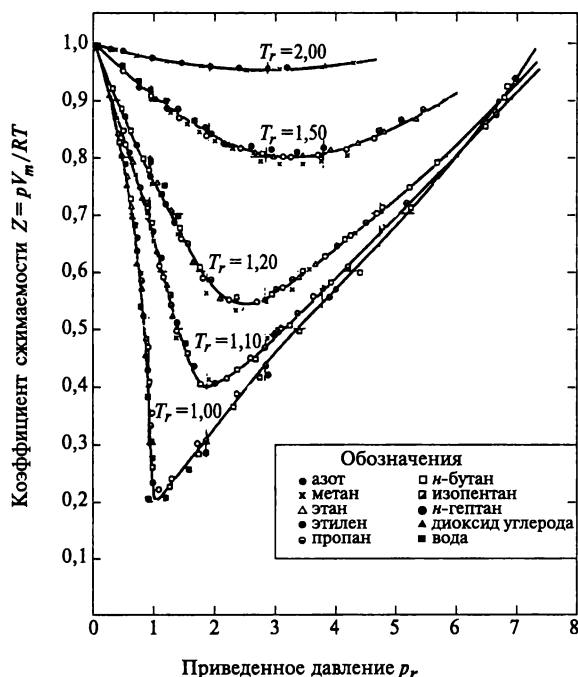


Рис. 1.6. Коэффициент сжимаемости Z как функция от приведенных переменных Ван дер Ваальса. (Публикуется с разрешения [Goug-Jen Su, Industrial and Engineering Chemistry, **38**, 803 (1946)]. Copyright 1946, American Chemical Society.)

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

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

Значения постоянных a и b приведены в табл. 1.1.

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

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

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

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

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

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

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

Приложение 1.1. Частные производные

ПРОИЗВОДНЫЕ ПО МНОГИМ ПЕРЕМЕННЫМ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

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

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

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

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

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

Приложение 1.2. Процедуры из пакета программ Mathematica

Процедура А. Вычисление давления Ван дер Ваальса

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

Вывод:

```
16.42
15.3056
303.424
```

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

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

Процедура В. Вычисление критических параметров для уравнения Ван дер Ваальса

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

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

(*Первая производная *)

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

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

(*Вторая производная*)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

```
(*Все критические параметры pc=a/(27*b^2);Tc=(8*a)/(27*b*R);Vc=3*b;*)
```

Процедура С. Закон соответственных состояний

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

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

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

```
p[V,T]/pc
```

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

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

$\text{Simplify}[(27*b^2*(-a/(9*b^2+Vr^2)+(8*a*Tr)/(27*b*(-b+3*b*Vr)))/a]$

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

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

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

Литература

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

Источники данных

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

Примеры

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

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

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

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

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

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

В рассматриваемом случае

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

Следовательно,

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

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

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

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

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

Решение. Давление идеального газа равно

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

По уравнению Ван дер Ваальса

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

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

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

Упражнения

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

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

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

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

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

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

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

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

а) Различие в полученных результатах выразите в процентах.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2 ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Идея сохранения энергии в потоке новых открытий

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

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

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

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

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

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

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

2.1. Природа теплоты

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.2.1. Основные определения

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

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

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

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

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

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

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

Молярная теплоемкость. Молярной теплоемкостью называется теплоемкость одного моля вещества.

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

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

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

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

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

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

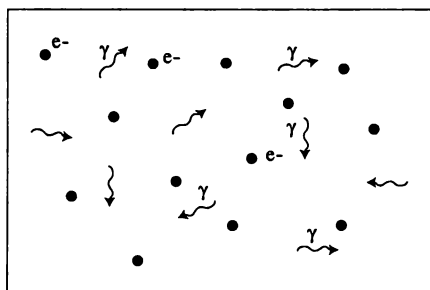


Рис. 2.1. Классическое представление электронного газа в равновесии с излучением при низких температурах.

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

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

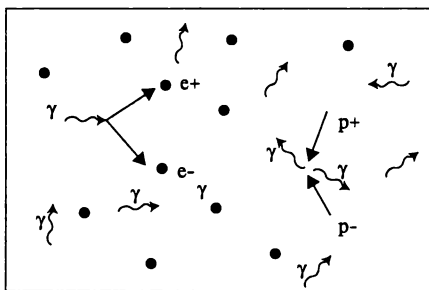


Рис. 2.2. Газ из электронов и позитронов в равновесии с излучением при очень высоких температурах. При температурах выше 10^{10} К начинают рождаться и уничтожаться пары частица — античастица, и общее число частиц перестает быть постоянным. При этих температурах электроны, позитроны и фотоны находятся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

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

2.2. Первое начало термодинамики: сохранение энергии

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

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

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

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



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

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

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

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

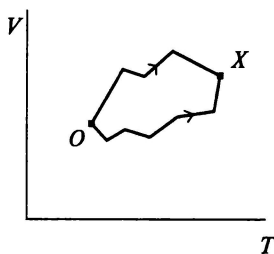
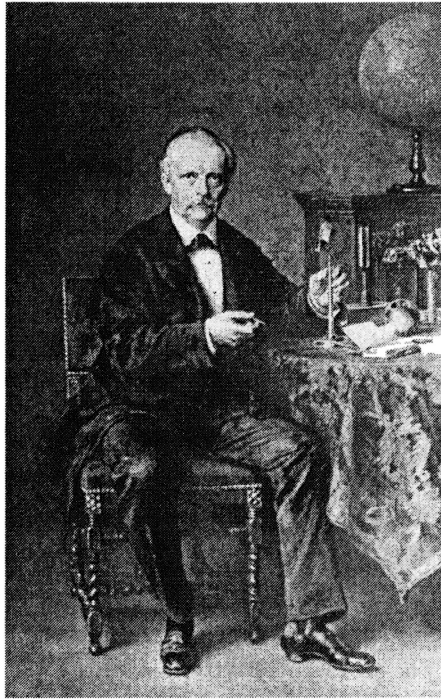


Рис. 2.3. Изменение энергии U при преобразовании от начального состояния O (состояния сравнения) до состояния X не зависит от способа преобразования. (Состояние системы определяется объемом V и температурой T .)



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Однако отдельные слагаемые в правой части уравнения

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

являются не дифференциалами, а функционалами, так как интеграл

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

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

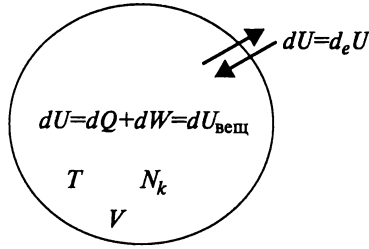


Рис. 2.4. Сохранение энергии означает, что полная энергия U изолированной системы остается постоянной. Изменение энергии dU системы за время dt может быть обусловлено только обменом энергией $d_e U$ с окружающей средой путем теплообмена, механических процессов, связанных с совершением работы dW , и обмена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

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

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

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

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

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

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

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

- Для переноса заряда dq через разность потенциалов ϕ

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

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

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

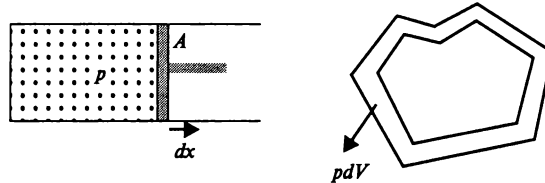
¹⁾ На начальных этапах развития термодинамики выбор знака работы был связан с анализом циклического процесса, для которого переданная системе теплота полностью израсходована на совершение работы. Тогда работа положительна, если переданную системе теплоту считать положительной. В большинстве учебников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

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.2.2. Механическая работа при изменении объема

Механическая работа

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$$



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

$$dW = -pdAdx = -pdV$$

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

Изотермическое расширение

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

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

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

¹⁾ См. примечание на с. 53.

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

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

- Для изменения площади поверхности с поверхностным натяжением σ

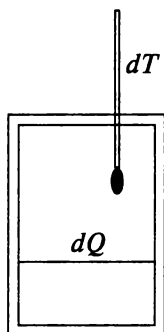
$$dU_{\text{поверх}} = \sigma dA \quad (2.2.10)$$

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.2.3. Калориметрия

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3. Простейшие приложения первого начала термодинамики

Соотношение между C_p и C_V

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

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

Отсюда следует выражение для подведенной теплоты

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

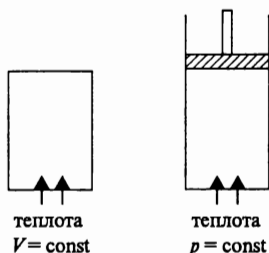


Рис. 2.5. Молярная теплоемкость при постоянном давлении больше молярной теплоемкости при постоянном объеме.

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

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

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

АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Интегрируя (2.3.10), получаем

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

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

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

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

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗВУКА

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

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

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

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

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

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

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

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

Для идеального газа с плотностью ρ и молярной массой M

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

Следовательно,

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

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

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

Экспериментальные измерения скорости звука в хорошем приближении подтверждают такое заключение.

2.4. Термохимия.

Сохранение энергии в химических реакциях

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

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

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

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

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

¹⁾ См. примечание на с. 52.



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

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

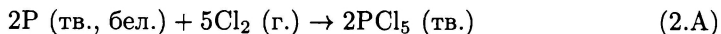
$$\Delta Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (2.4.2)$$

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

$$H \equiv U + pV \quad (2.4.3)$$

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

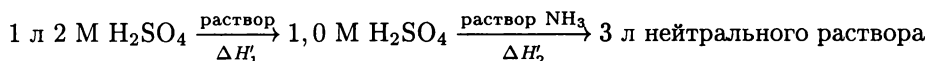
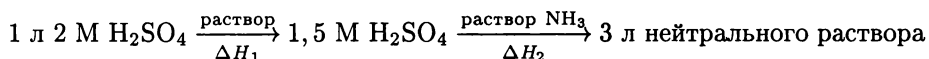
Рассмотрим в качестве примера реакцию с участием белого фосфора



ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.2.4. Опыты Гесса

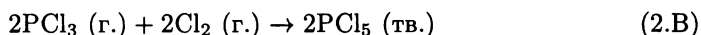
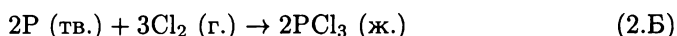
Герман Иванович Гесс провел серию опытов, в которых серная кислота (количество кислоты во всех опытах было одинаковым. — *Пер.*) сначала разбавлялась при добавлении разных количеств воды, а затем кислота нейтрализовалась раствором аммиака. И на первом, и на втором этапе эксперимента выделялось тепло.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



Гесс обнаружил, что в хорошем приближении выполняется равенство

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

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



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

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

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

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.2.5. Основные определения, используемые в термохимии

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

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

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

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

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

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

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



можно записать

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

Вычисление $\Delta_r H$ по энтальпиям связей

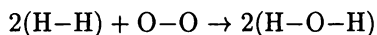
Понятие химической связи позволяет нам лучше ощутить природу химической реакции: разрыв и образование связей между атомами играет существенную роль в химической реакции. Теплоту, выделяемую и поглощаемую в химической реакции, можно вычислить путем сложения теплоты, поглощаемой при разрыве связей, и теплоты,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

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

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

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

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



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

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

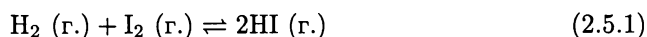
пию связи Н—Н обозначить $\Delta H[\text{Н—Н}]$ и ввести аналогичные обозначения для других связей, то энтальпию реакции $\Delta_r H$ можно представить в виде

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

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

2.5. Степень полноты реакции. Химическая переменная

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



или в общем виде



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Соотношение (2.5.7) можно записать в виде

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

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

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

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

Если обозначить изменение теплоты реакции при изменении переменной состояния ξ на 1 некоторым параметром $h_{p,T}$, то эта величина и есть частная производная от H по ξ :

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

2.6. Сохранение энергии при протекании ядерных реакций

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

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

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

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

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

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

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

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

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

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

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

¹⁾ а.е.м. — атомная единица массы.

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

Литература

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

Источники данных

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

Примеры

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Решение. Согласно соотношению (2.3.17),

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

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

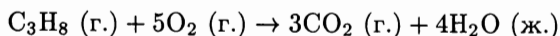
Решение. При изотермическом расширении

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

Упражнения

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

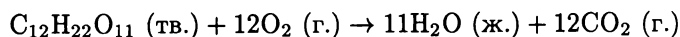
2.9. Соотношение (2.4.11) показывает, что для многих газов эмпирическая молярная теплоемкость хорошо описывается уравнением $C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$. Значения α , β и γ для некоторых газов приведены в табл. 2.3. Пользуясь этой таблицей, вычислите изменение энтальпии одного моля CO_2 (г.)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

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

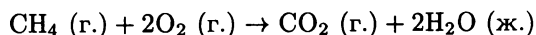
- а) $\text{H}_2 (\text{г.}) + \text{F}_2 (\text{г.}) \rightarrow 2\text{HF} (\text{г.})$
б) $\text{C}_7\text{H}_{16} (\text{г.}) + 11\text{O}_2 (\text{г.}) \rightarrow 7\text{CO}_2 (\text{г.}) + 8\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$
в) $2\text{NH}_3 (\text{г.}) + 6\text{NO} (\text{г.}) \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}_2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

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

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



2.13. Рассмотрим реакцию



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

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

2.15. Вычислите, сколько энергии выделяется в реакции

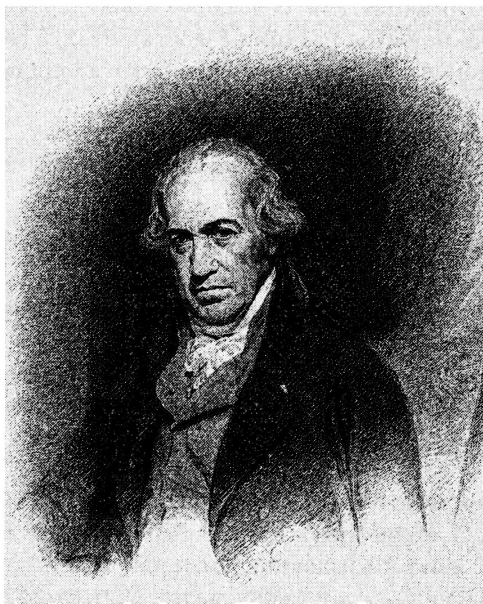


если масса ^1H 1,0078 а.е.м., масса n 1,0087 а.е.м., масса ^4He 4,0026 а.е.м. ($1 \text{ а.е.м.} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$)

3 ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРЕЛА ВРЕМЕНИ

3.1. Рождение второго начала

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



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

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



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

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

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

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

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

ТЕОРЕМА КАРНО

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

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

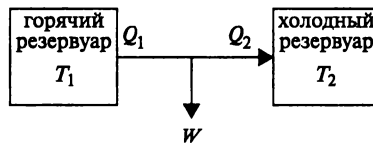


Рис. 3.1. Иллюстрация к фундаментальному выводу Сади Карно: «Всякий раз, когда существует разность температур, может быть произведена движущая сила» [1, р. 9]. Двигатель поглощает теплоту Q_1 из горячего резервуара, превращает ее в работу W и передает остальную теплоту холодному резервуару. Коэффициент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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

КОЭФФИЦИЕНТ ПОЛЕЗНОГО ДЕЙСТВИЯ ОБРАТИМОГО ТЕПЛООВОГО ДВИГАТЕЛЯ

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

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

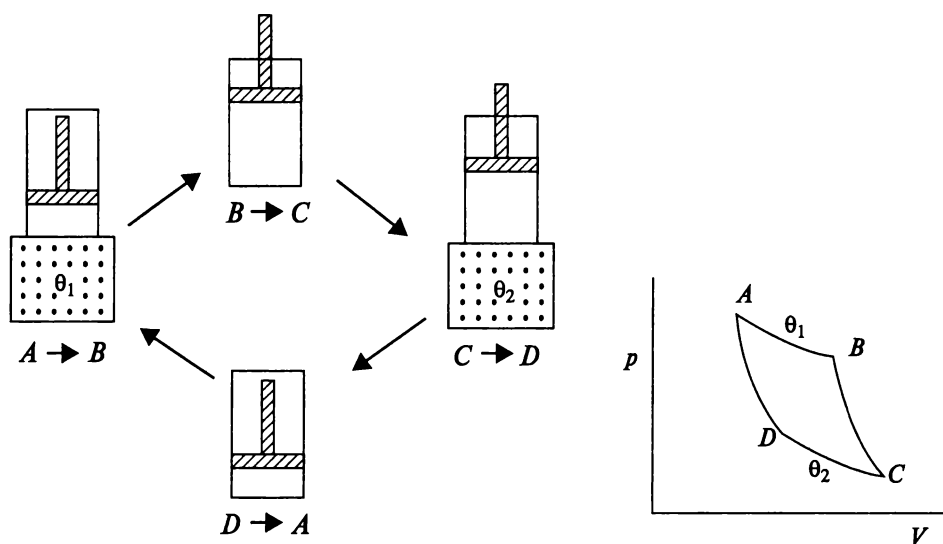


Рис. 3.2. Цикл Карно. Слева — четыре такта цикла Карно, за которые двигатель поглощает теплоту из горячего резервуара, совершает работу и возвращает теплоту холодному резервуару. Справа — изображение этого процесса на p - V -диаграмме, которую использовал Клапейрон, излагая работу Карно.

ТАКТ 1

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

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

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

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

ТАКТ 2

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

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

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

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

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

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

ТАКТ 3

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

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

ТАКТ 4

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

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

Полная работа, полученная за обратимый цикл Карно, равна

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

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

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

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

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

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

3.2. Абсолютная шкала температур

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Это неравенство в дальнейшем будет играть фундаментальную роль.

3.3. Второе начало и понятие энтропии

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

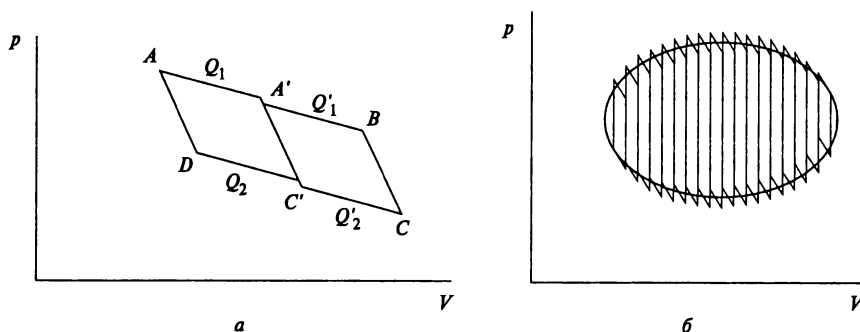


Рис. 3.3. Обобщение цикла Карно, предложенное Клаузиусом.

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

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



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

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

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

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

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

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

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

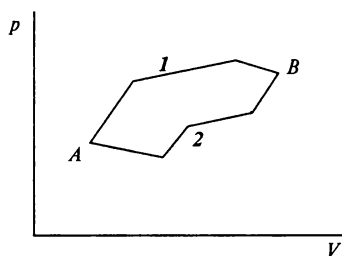


Рис. 3.4. Любая функция, интеграл от которой по произвольному замкнутому пути (например, по циклу Карно, рис. 3.2.) равен нулю, может быть использована в качестве функции состояния. Так как полный интеграл по замкнутому пути от A до B по пути 1 и от B до A по пути 2 равен нулю, получаем $\oint dQ/T =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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ФОРМУЛИРОВКИ ВТОРОГО НАЧАЛА

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

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

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

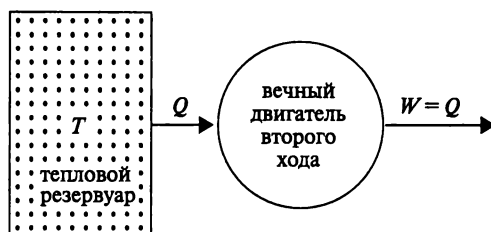


Рис. 3.5. Согласно второму началу термодинамики вечный двигатель второго рода невозможен. Существование такой машины противоречит неравенствам (3.3.7) и (3.3.8).

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

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

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

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

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

Сумма изменений энтропии системы и внешней среды не может убывать.

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

Энергия Вселенной постоянна.

Энтропия Вселенной стремится к максимуму.

3.4. Энтродпия в обратимых и необратимых процессах

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

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

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

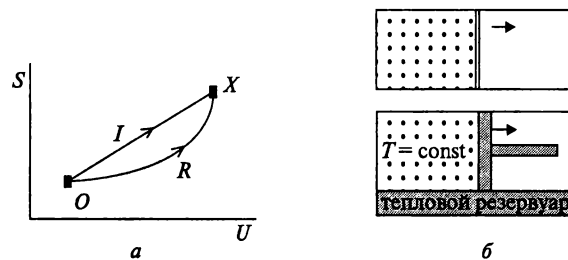


Рис. 3.6. Обратимые и необратимые процессы. *а* — система достигает состояния X из стандартного состояния O по пути I , претерпевая необратимые процессы. Предполагается, что то же самое превращение может быть осуществлено через обратимое преобразование R . *б* — пример необратимого процесса — спонтанное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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

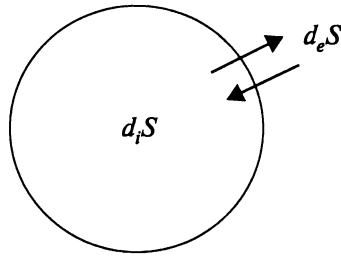


Рис. 3.7. Изменения энтропии в системе включают две составляющие: $d_i S$ — обусловлена необратимыми процессами и $d_e S$ — обусловлена обменом энергией и веществом с окружающей средой. Согласно второму началу термодинамики, $d_i S$ всегда положительна. $d_e S$ может быть и положительной, и отрицательной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

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

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

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

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

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

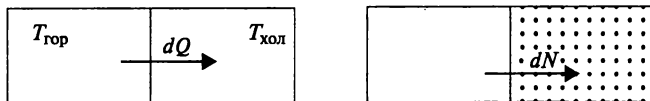


Рис. 3.8. Необратимые процессы, увеличивающие энтропию системы.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

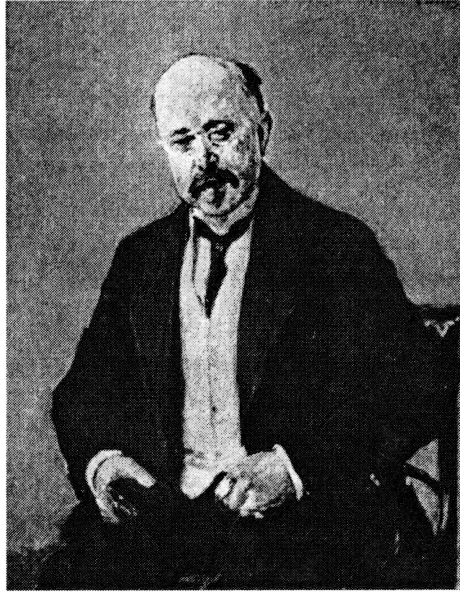
$$d_i S^1 \geq 0, \quad d_i S^2 \geq 0 \quad (3.4.12)$$

Но никогда не может быть такого, чтобы

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.3.1. Статистическая интерпретация энтропии

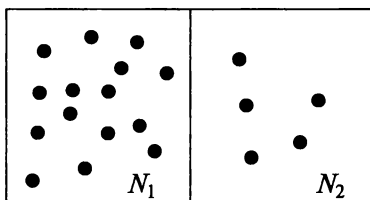
Как показано в этой главе, в основу понятия энтропии как функции состояния положена чисто макроскопическая концепция. Справедливость второго начала термодинамики уходит корнями в реальность необратимых процессов. В отличие от необратимых макроскопических процессов, которые мы наблюдаем вокруг, законы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

$$S = k \ln W$$

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

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

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



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

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

3.5. Примеры изменений энтропии, вызванных необратимыми процессами

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

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

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

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

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

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

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

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

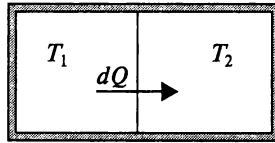


Рис. 3.9. Производство энтропии, обусловленное тепловым потоком. Необратимый поток теплоты между частями системы с неодинаковой температурой приводит к увеличению энтропии. Производство энтропии $P = d_i S/dt$ определяется по формуле (3.5.3).

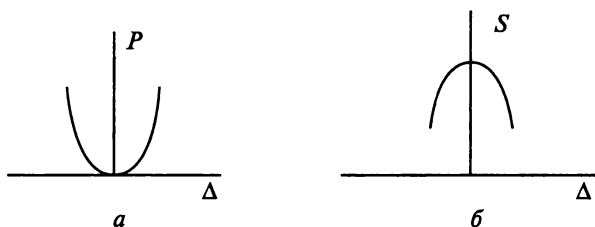


Рис. 3.10. Два эквивалентных способа описания состояния равновесия. *а* — полное производство энтропии $P \equiv d_i S/dt$ как функция разности температур $\Delta \equiv (T_1 - T_2)$ двух частей системы (см. рис. 3.6). В состоянии равновесия производство энтропии обращается в нуль; *б* — в состоянии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

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

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

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

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

ОБРАТИМОЕ РАСШИРЕНИЕ ГАЗА

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

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

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

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

3.6. Изменения энтропии, обусловленные фазовыми переходами

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.7. Энтальпия идеального газа

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.8. Некоторые замечания относительно второго начала термодинамики и необратимых процессов

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

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

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

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

Литература

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

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

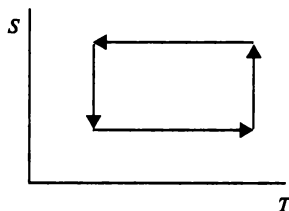
Источники данных

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

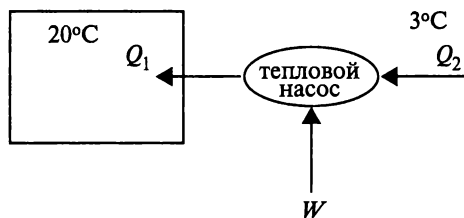
Примеры

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

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



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



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

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

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

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

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

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

Упражнения

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

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

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

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

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

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

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

3.6. Удельная теплоемкость C_p вещества задана соотношением

$$C_p = a + bT$$

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

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

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

3.9. а) Какова мощность солнечного излучения (энергия на квадратный метр в секунду), достигающего поверхности Земли? Температура солнечного излучения равна примерно 60000 K . Пользуясь теоремой Карно о коэффициенте полезного действия, оцените максимальную мощность (в ваттах), которая может быть развита солнечной батареей площадью 1 м^2 , при превращении солнечной энергии. (Солнечная постоянная¹⁾ составляет около $1,3\text{ кВт/м}^2$.)

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

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

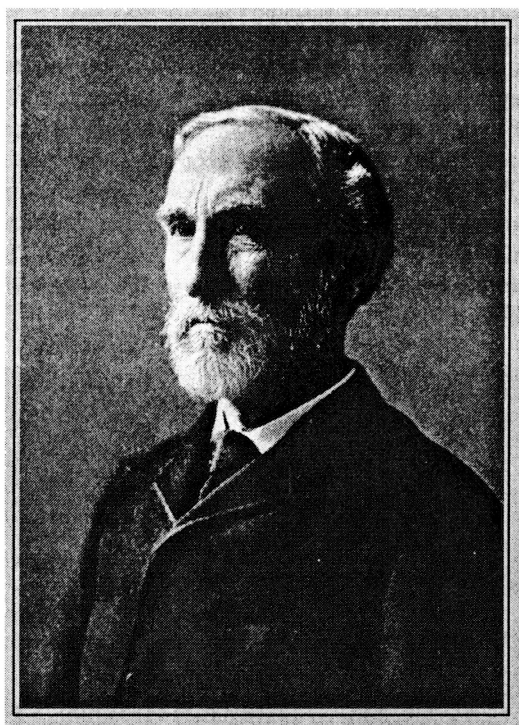
4 РОЛЬ ЭНТРОПИИ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

4.1. Химический потенциал и химическое сродство — движущая сила химических реакций

В XIX в. химики не придавали особого значения развитию термодинамики. В то же время физики внимательно следили за успехами химической экспериментальной науки (примером могут служить эксперименты Гей-Люссака по расширению газа в вакуум), обсуждали полученные при этом результаты и предлагали свои выводы, основанные на развитых к этому времени термодинамических представлениях. Большой интерес вызывали процессы превращения теплоты в другие формы энергии. Что же касается химиков, то среди них в основном господствовало представление (разделяемое Лавуазье) о теплоте как о гипотетической неразрушимой субстанции (жидкости) [1]. Как уже говорилось в гл. 2, лишь работы русского химика Германа Гесса по теплотам реакции составляли исключение из этого единодушного мнения химического сообщества.

Движение связано с ньютоновским понятием силы. Что же является «движущей силой» химических изменений? Почему происходят химические реакции, и почему они прекращаются, достигнув определенного результата? Химики называли силу, вызывающую химические реакции, сродством, но химическое сродство не имело четкого определения. Для химиков, отправившихся на поиск количественных законов, фундаментальная проблема состояла в том, чтобы дать определение химического сродства столь же точное, как ньютоновское определение механической силы. Понятие сродства, возникшее несколько веков назад, в различные времена интерпретировалось по-разному. «В конце концов количественно оценить силу химического сродства, — замечает историк химии Генри М. Лестер, — удалось благодаря работам специалистов по термохимии и применению начал термодинамики в том виде, в каком они были разработаны физиками» [1, р. 203]. Современной термодинамической формулировкой химического сродства мы обязаны основателю бельгийской школы термодинамики Теофилу Де Донде (1872–1957).

В основе предложенной Де Донде формулировки химического сродства [2, 3] лежит понятие химического потенциала, одно из наиболее фундаментальных и далеко идущих понятий термодинамики, введенное американским физиком-теоретиком Джозайей Уиллардом Гиббсом (1839–1903). Еще в XIX в. французский химик Марселен Бертло (1827–1907) и датский химик Юлиус Томсен (1826–1909) предприняли попытки придать понятию химического сродства количественный характер, используя для этого теплоты реакций. После



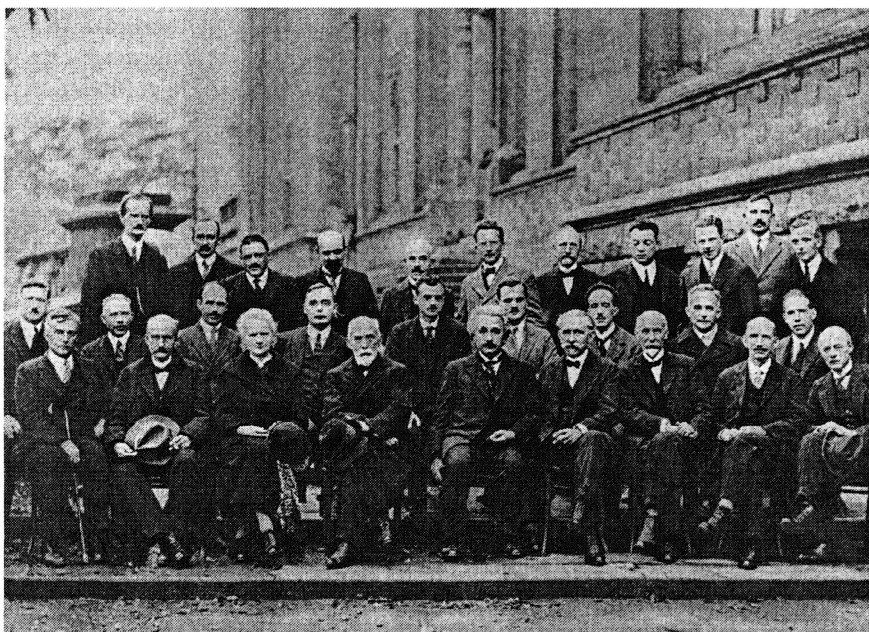
Дж. Уиллард Гиббс (1839–1903). (Предоставлено E. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

того как были определены теплоты реакций многих веществ, Бертло в 1867 г. предложил «принцип максимальной работы», согласно которому «все химические изменения, происходящие без вмешательства внешней энергии, стремятся к производству тел или систем тел, которые могут высвободить больше тепла» [1, р. 205]. Гипотеза Бертло была подвергнута критике Германом фон Гельмгольцем. Дискуссия продолжалась до тех пор, пока европейские ученые не познакомились с работами Гиббса, где он ввел понятие химического потенциала, о чем европейцы долгое время не были осведомлены. Позднее стало ясно, что эволюцию к состоянию равновесия характеризует не теплота реакции, а другая термодинамическая величина — так называемая «свободная энергия»¹⁾. Как показано далее подробно, Де Донде использовал понятие химического потенциала и не только дал точное определение химического сродства, но и вывел на его основе соотношение между скоростью изменения энтропии и скоростями химических реакций. Все химические реакции вынуждают систему двигаться к состоянию равновесия, в котором суммарное сродство реакции обращается в нуль.

¹⁾ Свободная энергия, изохорно-изотермический потенциал, изохорный потенциал — устаревшие термины. ИЮПАК принял решение называть эту термодинамическую величину энергией Гельмгольца. — *Прим. ред.*

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Джозайя Уиллард Гиббс ввел понятие химического потенциала в статьях «О равновесии гетерогенных веществ», опубликованных в 1875 и 1878 гг. [4–6]. Гиббс опубликовал статьи в журнале «Transactions of the Connecticut Academy of Sciences», который не принадлежал к числу достаточно широко читаемых научных изданий. Работы Гиббса оставались малоизвестными до тех пор, пока в 1892 г. не были переведены на немецкий язык Вильгельмом Оствальдом (1853–1932), а в 1899 г. на французский язык Анри Луи Ле Шателье (1850–1936). Многие идеи современной равновесной термодинамики берут начало из этих важных статей Гиббса.



Теофил Де Донде (1872–1957) (пятый слева в третьем ряду) на историческом Сольвеевском конгрессе физиков в 1927 г. В том же году была опубликована книга Де Донде «Химическое сродство». *Первый ряд слева направо:* И. Ленгмюр, М. Планк, мадам Кюри, Х. А. Лоренц, А. Эйнштейн, П. Ланжевен, Ш. Э. Гюи, Ч. Т. Р. Вильсон, О. В. Ричардсон. *Второй ряд слева направо:* П. Дебай, М. Кнудсен, У. Л. Брэгг, Г. А. Крамерс, П. А. М. Дирак, А. Х. Комптон, Л. де Бройль, М. Борн, Н. Бор. *Третий ряд слева направо:* А. Пикар, Э. Энрико, П. Эренфест, Эд. Герцен, Т. Де Донде, Э. Шрёдингер, Ж. Вершафельт, В. Паули, В. Гейзенберг, Р. Г. Фаулер, Л. Бриллюэн.

Гиббс рассматривал гетерогенную систему (рис. 4.1), состоящую из нескольких гомогенных частей, каждая из которых содержала различные вещества s_1, s_2, \dots, s_n с массами m_1, m_2, \dots, m_n . В первоначальном варианте Гиббс не учитывал возможные химические реакции между этими веществами, во внимание принимался только материальный обмен между различными гомогенными частями системы. Полагая, что изменение энергии dU некоторой

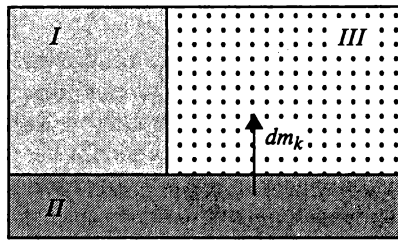


Рис. 4.1. Гетерогенная система, рассмотренная Гиббсом. Обмен веществом происходит между частями системы *I*, *II* и *III*. Именно изменения энергии dU любой части системы при обмене веществом определяются формулой (4.1.1).

гомогенной части должно быть пропорционально изменениям масс вещества dm_1, dm_2, \dots, dm_n , Гиббс предложил следующее уравнение, которое выполняется в любой гомогенной части системы:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \quad (4.1.1)$$

Коэффициенты μ_k были названы **химическими потенциалами**. Рассмотренные Гиббсом гетерогенные системы включали различные фазы, между которыми происходил обмен веществом. Но в своих рассуждениях Гиббс ограничивался преобразованиями между равновесными состояниями. Такое ограничение понятно с учетом классического определения энтропии, которое требовало, чтобы система находилась в равновесном состоянии, а преобразования между равновесными состояниями были обратимыми, т. е. такими, для которых $dQ = TdS$. В первоначальной формулировке Гиббса изменения масс dm_k в соотношении (4.1.1) были обусловлены обменом веществом между гомогенными частями — такая ситуация наблюдается, когда различные фазы вещества обмениваются веществом и достигают равновесия.

Химические реакции неудобно описывать с помощью изменения масс реагентов, гораздо привычнее и удобнее использовать для этого изменения числа молей, так как скорости химических реакций и законы диффузии легче всего формулировать с помощью молярных величин. Запишем соотношение (4.1.1), выразив количество вещества в молях:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots + \mu_n dN_n$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_1^n \mu_k dN_k$$

(4.1.2)

Из соотношения (4.1.2) следует, что энергия — функция S , V и N_k и что

$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_k} = T$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_k} = -p$

$\left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{S, V, N_{j \neq k}} = \mu_k$

(4.1.3)

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Гиббс ввел свои соотношения (4.1.1) без учета протекания необратимых химических реакций, однако в этом соотношении содержится все необходимое для анализа необратимости и производства энтропии в химических процессах. Де Донде сделал следующий важный шаг в развитии термодинамики, когда ввел различие между изменением энтропии $d_e S$, происходящим вследствие обмена веществом и энергией с внешней средой, и необратимым увеличением энтропии $d_i S$ из-за химических реакций [2, 3]. Таким образом была сформулирована термодинамика необратимых химических превращений. Покажем теперь, каким образом Гиббс придал «некомпенсированной теплоте» Клаузиуса выражение, пригодное для химических реакций.

Рассмотрим соотношение (4.1.2) и попробуем выделить поток энтропии $d_e S$ и производство энтропии $d_i S$ — понятия, введенные в предыдущей главе¹⁾. Чтобы провести различие между необратимым обменом с внешней средой, выразим материальные изменения в молях dN_k в виде суммы:

$$dN_k = d_i N_k + d_e N_k \quad (4.1.4)$$

где $d_i N_k$ — изменение вследствие необратимых химических реакций, а $d_e N_k$ — изменение, вызванное обменом веществом с внешней средой. Вводя соотношение (4.1.2), Гиббс рассматривал *обратимый* обмен теплотой и веществом. Поскольку это соответствует $d_e S$, можно воспользоваться соотношением (3.4.10) и записать

$$d_e S = \frac{dU + pdV}{T} - \frac{\sum_1^n \mu_k d_e N_k}{T} \quad (4.1.5)$$

Де Донде показал, что в закрытой системе, если изменение числа молей dN_k было обусловлено необратимыми химическими реакциями, возникающее в результате производство энтропии $d_i S$ можно представить в виде

$$d_i S = - \frac{\sum_1^n \mu_k d_i N_k}{T} \quad (4.1.6)$$

Это и есть «нескомпенсированная теплота» Клаузиуса для химических реакций, поскольку для химических реакций $d_i S$ — всегда положительная величина согласно второму началу термодинамики. Для полного изменения энтропии dS имеем:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (4.1.7)$$

где

$$d_e S = \frac{dU + pdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_1^n \mu_k d_e N_k \quad (4.1.8)$$

¹⁾ Производство энтропии — это локальная скорость ее возникновения. В данном случае $d_e S$ и $d_i S$ имеют тот же смысл, что $d_e N_k$ и $d_i N_k$. — Прим. ред.

и

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_1^n \mu_k d_i N_k > 0 \quad (4.1.9)$$

Для закрытой системы $d_e N_k = 0$. Скорость химической реакции по компоненту k определяется величиной dN_k/dt , поэтому производство энтропии можно записать следующим образом:

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_1^n \mu_k \frac{dN_k}{dt} > 0 \quad (4.1.10)$$

Сложив соотношения (4.1.8) и (4.1.9), мы вновь получим соотношение (4.1.2):

$$dU = TdS - pdV + \sum_1^n \mu_k dN_k \quad (4.1.11)$$

При дальнейшем развитии теории были найдены взаимосвязи химического потенциала с такими экспериментально измеряемыми переменными состояниями, как p , T и N_k . Таким образом, основополагающие работы Де Донде установили четкую взаимосвязь между производством энтропии и необратимыми химическими реакциями. В закрытой системе, если первоначально система не находится в состоянии химического равновесия, химические реакции происходят необратимо, вынуждая систему эволюционировать к равновесному состоянию. Согласно второму началу термодинамики, это происходит так, чтобы выполнялось неравенство (4.1.10).

ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Де Донде дал также определение сродства химической реакции, которое позволяет нам записать неравенство (4.1.10) в изящном виде как произведение термодинамической силы и термодинамического потока. Понятие химического сродства можно понять на следующем простом примере.

Рассмотрим химическую реакцию, происходящую в закрытой системе



В этом случае для компонентов системы X , Y и Z изменение числа молей dN_X , dN_Y и dN_Z связаны между собой стехиометрией реакции, т. е.

$$\frac{dN_X}{-1} = \frac{dN_Y}{-1} = \frac{dN_Z}{2} \equiv d\xi \quad (4.1.13)$$

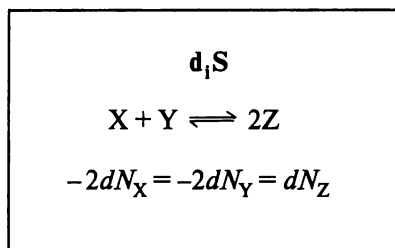


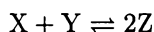
Рис. 4.2. Изменения энтропии $d_i S$, обусловленные необратимыми химическими реакциями, могут быть сформулированы на основе понятия химического сродства. Выбранная в качестве примера реакция обладает химическим сродством $A \equiv (\mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z)$, где μ — химические потенциалы.

где $d\xi$ — изменение степени полноты реакции ξ (разд. 2.5). Используя соотношение (4.1.11), полное изменение энтропии и полное изменение энтропии вследствие необратимых химических реакций можно записать в виде

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} + \frac{1}{T}(\mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z)d\xi \quad (4.1.14)$$

$$d_i S = \frac{(\mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z)}{T}d\xi > 0 \quad (4.1.15)$$

Для химической реакции



Де Донде ввел новую переменную состояния **химическое сродство** [2, 3]

$$A \equiv (\mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z) \quad (4.1.16)$$

Именно химическое сродство является движущей силой химических реакций (рис. 4.2). Если химическое сродство отлично от нуля, то система не находится в термодинамическом равновесии и химические реакции продолжают, вынуждая систему эволюционировать к равновесному состоянию. Скорость увеличения энтропии можно выразить через химическое сродство A :

$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{A}{T} \right) \frac{d\xi}{dt} > 0 \quad (4.1.17)$$

Как и производство энтропии вследствие теплопроводности, производство энтропии вследствие химической реакции равно произведению термодинамической силы A/T и термодинамического потока $d\xi/dt$. Поток в этом случае есть превращение реагентов в продукты (и, наоборот, продуктов в реагенты), вызываемое силой A/T . Термодинамический поток $d\xi/dt$ мы будем называть **скоростью реакции**.

Следует заметить, что хотя химическое сродство, не равное нулю, означает наличие движущей силы химических реакций, однако скорость, с которой

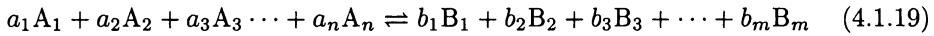
происходят эти химические реакции, не определяется химическим сродством. Скорости химических реакций обычно известны из эмпирических источников и зависят от механизма (в одну или несколько стадий, для каждой имеется своя скорость реакций) реакции.

В состоянии равновесия потоки и, следовательно, производство энтропии должны обратиться в нуль. Отсюда следует, что в *равновесном состоянии химическое сродство реакции равно нулю*: $A = 0$. Таким образом, мы приходим к заключению, что в состоянии термодинамического равновесия химические потенциалы веществ X , Y и Z принимают такие значения, для которых

$$A \equiv (\mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z) = 0 \quad (4.1.18)$$

В гл. 9, посвященной термодинамике химических реакций, мы покажем, что химические потенциалы можно выразить через такие экспериментально измеряемые величины, как концентрации и температура. Соотношения типа (4.1.18) дают возможность делать конкретные прогнозы относительно состояния химического равновесия. Этот подход был неоднократно проверен экспериментально и в настоящее время широко используется в химии.

Для химической реакции



изменения числа молей реагентов A_k и продуктов B_k связаны между собой так, что изменение числа молей одного из веществ (реагента или продукта) полностью определяет соответствующие изменения числа молей всех остальных веществ, участвующих в реакции. Следовательно, существует только одна независимая переменная, которую можно определить следующим образом:

$$\frac{dN_{A1}}{-a_1} = \frac{dN_{A2}}{-a_2} = \cdots = \frac{dN_{An}}{-a_n} = \frac{dN_{B1}}{b_1} = \frac{dN_{B2}}{b_2} \cdots \frac{dN_{Bm}}{b_m} = d\xi \quad (4.1.20)$$

Химическое сродство A реакции (4.1.19), по определению, равно

$$A \equiv \sum_{k=1}^n \mu_{A_k} a_k - \sum_{k=1}^m \mu_{B_k} b_k \quad (4.1.21)$$

Если в закрытой системе одновременно происходит несколько реакций, то химическое сродство A_k и степень полноты реакции ξ_k могут быть определены для каждой реакции, и изменение энтропии можно представить в виде

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} + \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k \quad (4.1.22)$$

$$d_i S = \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k \geq 0 \quad (4.1.23)$$

Для скорости производства энтропии получаем:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \geq 0 \quad (4.1.24)$$

В состоянии термодинамического равновесия химическое сродство A и скорость $d\xi/dt$ каждой реакции равны нулю. Наглядные примеры производства энтропии, обусловленного химическими реакциями, мы рассмотрим в гл. 9.

Резюмируя, можно сказать, что при включении в рассмотрение химических реакций энтропия есть функция энергии U , объема V и числа молей N_k : $S = S(U, V, N_k)$. Для закрытой системы, используя соотношение (4.1.22), энтропию можно представить как функцию от U , V и степени полноты реакции ξ_k : $S = S(U, V, \xi_k)$.

В заключение раздела мы хотим сделать одно историческое замечание. В следующей главе мы введем величину, которую Гиббс назвал свободной энергией. Свободную энергию Гиббса одного моля вещества X можно интерпретировать как химический потенциал вещества X . Превращение вещества X в вещество Z вызывает уменьшение свободной энергии Гиббса вещества X и увеличение свободной энергии Гиббса вещества Z . Таким образом, химическое сродство реакции $X + Y \rightarrow 2Z$, определяемое как величина $A \equiv (\mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z)$, может быть интерпретировано как отрицательное изменение свободной энергии Гиббса, когда 1 моль вещества X и 1 моль вещества Y реагируют с образованием 2 молей вещества Z . Это изменение свободной энергии Гиббса, называемое «свободной энергией Гиббса реакции», равно взятому со знаком минус сродству A , но между этими двумя понятиями существует фундаментальное концептуальное различие: *химическое сродство есть понятие, которое связывает необратимые химические реакции с энтропией, в то время как свободная энергия Гиббса используется главным образом в связи с равновесными состояниями и обратимыми процессами*. Однако во многих учебниках термодинамики свободная энергия Гиббса используется вместо химического сродства и даже не упоминается о связи между энтропией и скоростями реакций¹⁾. В известной книге «Исторические основы химии» Лестера [1, р. 206] говорится о таком неправильном истолковании этих понятий в учебнике по термодинамике Гильберта Ньютона Льюиса (1875–1946) и Мерля Рэндалла (1888–1950) [8]:

Популярность этого учебника привела к тому, что в большинстве англоязычных стран термин «химическое сродство» был заменен на термин «свободная энергия». Из специальной термодинамической литературы более старый термин так и не был полностью вытеснен, так как после 1922 г. бельгийская школа во главе с Теофилом Де Донде (1872–1957) придала понятию химического сродства еще большую точность.

Химическое сродство Де Донде имеет под собой совершенно другую концептуальную основу; оно связывает энтропию с необратимыми химическими процессами, которые происходят в природе. Ясно, что это более общая точка зрения на энтропию, которая не ограничивает понятие энтропии бесконечно медленными (квазистатическими) обратимыми процессами и равновесными состояниями.

¹⁾ Некоторые замечания по этому поводу см. в работе [7].

4.2. Общие свойства химического сродства

Сродство реакции есть функция состояния, полностью определяемая химическими потенциалами. Сродство реакции можно представить в виде функции от V , T и N_k . Для закрытой системы, так как все изменения числа молей N_k могут быть обусловлены только химическими реакциями, сродство можно выразить через V , T , ξ_k и начальный состав N_{k0} . Общие свойства химического сродства обусловлены тем, что химические реакции могут быть взаимосвязанными, когда один и тот же реагент участвует более чем в одной реакции.

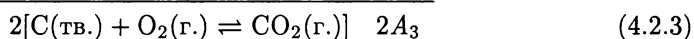
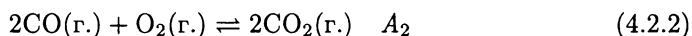
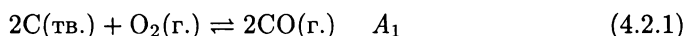
ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО И НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ

Знак химического сродства можно использовать для прогноза направления реакции. Рассмотрим реакцию $X + Y \rightleftharpoons 2Z$. Сродство задано выражением $A = \mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z$. Скорость реакции $d\xi/dt$ указывает направление реакции, т. е. происходит ли превращение X и Y в Z или же Z в X и Y . Из определения ξ следует, что если $d\xi/dt > 0$, реакция идет «слева направо»: $X + Y \rightarrow 2Z$; если же $d\xi/dt < 0$, реакция идет «справа налево»: $2Z \rightarrow X + Y$. Второе начало термодинамики требует, чтобы $A(d\xi/dt) \geq 0$. Таким образом, знак химического сродства A указывает следующее направление реакции:

- Если $A > 0$, реакция идет слева направо.
- Если $A < 0$, реакция идет справа налево.

АДДИТИВНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА

Химическая реакция может быть суммарным результатом двух или более последовательных химических реакций. Например,



Такая запись показывает, что уравнение реакции (4.2.3) надо рассматривать как суммарный результат сложения уравнений двух других реакций. Из определения сродства находим сродство каждой из трех реакций:

$$A_1 = 2\mu_C + \mu_{O_2} - 2\mu_{CO} \quad (4.2.4)$$

$$A_2 = 2\mu_{CO} + \mu_{O_2} - 2\mu_{CO_2} \quad (4.2.5)$$

$$A_3 = \mu_C + \mu_{O_2} - \mu_{CO_2} \quad (4.2.6)$$

Нетрудно видеть, что

$$A_1 + A_2 = 2A_3 \quad (4.2.7)$$

Ясно, что полученный результат допускает обобщение на большее число реакций. Тем самым мы приходим к общему заключению: сумма значений химического сродства для каждой отдельной реакции равна химическому сродству суммарной реакции.

КАК СВЯЗАНЫ МЕЖДУ СОБОЙ ЗНАЧЕНИЯ
ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА ОТДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Интересно рассмотреть такой случай, когда в системе происходит несколько химических реакций. Рассмотрим две реакции, связанные одним или несколькими общими реагентами. Для полного производства энтропии получаем

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A_1}{T} \frac{d\xi_1}{dt} + \frac{A_2}{T} \frac{d\xi_2}{dt} \geq 0 \quad (4.2.8)$$

Для того чтобы выполнялось это неравенство, совсем не обязательно, чтобы каждое слагаемое имело положительный знак. Вполне возможен случай, когда

$$\frac{A_1}{T} \frac{d\xi_1}{dt} > 0, \quad \frac{A_2}{T} \frac{d\xi_2}{dt} < 0, \quad \text{но} \quad \frac{A_1}{T} \frac{d\xi_1}{dt} + \frac{A_2}{T} \frac{d\xi_2}{dt} > 0 \quad (4.2.9)$$

При этом уменьшение энтропии в результате одной реакции компенсируется увеличением энтропии в результате другой. Такие сопряженные реакции широко распространены в биологических системах. Химическое сродство одной реакции не равно нулю, а химическое сродство другой реакции близко нулю.

4.3. Производство энтропии, обусловленное диффузией

Понятия химического потенциала и химического сродства применимы при описании не только химических реакций, но и потоков вещества из одной области пространства в другую. С помощью понятия химического потенциала можно вывести формулу для производства энтропии, обусловленного диффузией (см. предыдущую главу (рис. 3.8)), т. е. для одного из примеров необратимого процесса. Понятие химического потенциала, как выяснилось, может применяться в весьма широкой области. Некоторые другие необратимые процессы, которые можно описывать с помощью химического потенциала, мы рассмотрим в гл. 10.

Если химические потенциалы смежных частей системы не равны между собой, то диффузия вещества происходит до тех пор, пока они не станут равными. Процесс диффузии в этом отношении аналогичен тепловому потоку, обусловленному разностью температур двух частей системы. Диффузия — это еще один необратимый процесс, для которого скорость возрастания энтропии можно выразить через химические потенциалы.

ДИСКРЕТНЫЕ СИСТЕМЫ

Рассмотрим для простоты систему, состоящую из двух частей, находящихся при одинаковой температуре T ; причем одна часть системы характеризуется химическим потенциалом μ_1 и числом молей N_1 , а другая — μ_2 и N_2 (рис. 4.3). Поток частиц из одной части в другую можно описать с помощью «степени полноты реакции», хотя никакой химической реакции при этом и не происходит:

$$-dN_1 = dN_2 = d\xi \quad (4.3.1)$$

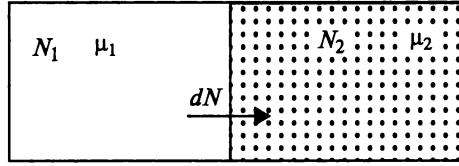


Рис. 4.3. Необратимый процесс диффузии может быть термодинамически описан с помощью химического потенциала. Изменение химического потенциала в зависимости от координаты соответствует химическому средству, порождающему поток вещества. Соответствующее производство энтропии определяется по формуле (4.3.4).

Соотношение (4.1.14) позволяет записать изменение энтропии для такого процесса следующим образом:

$$d_i S = \frac{dU + pdV}{T} - \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \right) d\xi \quad (4.3.2)$$

$$= \frac{dU + pdV}{T} + \frac{A}{T} d\xi \quad (4.3.3)$$

Если $dU + pdV = 0$, то перенос частиц приводит к изменению энтропии, задаваемому формулой

$$d_i S = - \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \right) d\xi > 0 \quad (4.3.4)$$

Второе начало термодинамики требует, чтобы эта величина была положительной, т. е. перенос частиц происходит из области с высоким химическим потенциалом в область с низким химическим потенциалом. Это и есть процесс диффузии: частицы из области с высокой концентрацией переходят в область с низкой концентрацией.

4.4. Общие свойства энтропии

Как показано в этой и в предыдущей главах, энтропия охватывает все аспекты превращений вещества: изменения энергии, объема и химического состава. Следовательно, любая система в Природе, будь то газ, водный раствор или живая клетка, характеризуется некоторой энтропией. В следующих главах мы выведем явные выражения для энтропий различных систем и выясним, каким образом производство энтропии связано с необратимыми процессами. А пока мы хотели бы обратить внимание читателя на некоторые общие свойства энтропии как функции состояния.

Энтропия есть функция полной энергии U , объема V и числа молей N_k :

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_s) \quad (4.4.1)$$

Для функции многих переменных в общем случае можно записать:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_k} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_k} dV + \sum_{k=1}^s \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{U, V, N_j, j \neq k} dN_k \quad (4.4.2)$$

Кроме того, из общего соотношения $dU = TdS - pdV + \sum_1^s \mu_k dN_k$ следует, что

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_k \frac{\mu_k}{T}dN_k \quad (4.4.3)$$

(Изменение числа молей N_k , вызванное химическими реакциями, мы объединили здесь с изменением числа молей из-за обмена веществом с внешней средой.) Сравнивая (4.4.2) и (4.4.3), мы видим, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_k} = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_k} = \frac{p}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_k}\right)_{U, V, N_{j \neq k}} = -\frac{\mu_k}{T} \quad (4.4.4)$$

Если изменение числа молей N_k обусловлено только химической реакцией, то энтропию можно представить в виде функции от U , V и ξ (пример 4.1). Далее можно показать, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U, V} = \frac{A}{T} \quad (4.4.5)$$

Кроме того, для любой функции многих переменных смешанные производные не должны зависеть от порядка дифференцирования, т. е. должны выполняться равенства типа

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} = \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \quad (4.4.6)$$

Применительно к (4.4.4) это означает, что

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_{U, N_k} = \left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{p}{T}\right)_{V, N_k} \quad (4.4.7)$$

Аналогичным образом можно вывести многие другие соотношения того же типа, потому что энтропия — функция состояния.

Для гомогенных систем предполагается также, что энтропия прямо пропорциональна размерам системы, т. е. *энтропия — экстенсивная переменная*. Математически это означает, что энтропия S — однородная функция переменных U , V и N_k первой степени, т. е. обладает следующим свойством:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_s) = \lambda S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_s) \quad (4.4.8)$$

Дифференцируя (4.4.8) по λ и полагая $\lambda = 1$, мы получаем хорошо известную **теорему Эйлера** для однородных функций¹⁾:

$$S = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_k} U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_k} V + \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial N_k}\right)_{U, V, N_{i \neq k}} N_k \quad (4.4.9)$$

¹⁾ Функции нескольких переменных, свойства которых передает уравнение (4.4.8), называются однородными (гомогенными). Множитель λ — показатель однородности. $\lambda = 1$ характеризует однородную функцию первой степени, или, что то же, первого порядка. Важнейшие экстенсивные термодинамические величины являются однородными функциями первой степени состава смесей, а интенсивные термодинамические функции — нулевой степени. — *Прим. ред.*

Используя соотношения (4.4.4), теорему Эйлера можно представить в виде

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \sum_k \frac{\mu_k N_k}{T} \quad (4.4.10)$$

В соотношениях (4.4.9) и (4.4.10) мы представили энтропию как функцию от U , V и N_k . Но так как U можно записать как функцию от T , V и N_k , энтропию также можно представить в виде функции от T , V и N_k : $S = S(T, V, N_k)$. (Зависимость энергии U и энтропии H каждого компонента системы от температуры и объема находят по эмпирическим значениям теплоемкостей, как описано в гл. 2.) Так как T , V и N_k — экспериментально измеряемые величины, часто бывает более удобно выражать такие термодинамические потенциалы, как энтропия и энергия, через них.

Производные энтропии в виде функций от T , V и N_k можно получить, выразив dU в (4.4.3) как функцию от T , V и N_k :

$$\begin{aligned} TdS &= dU + pdV - \sum_k \mu_k dN_k \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV - \sum_k \mu_k dN_k + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V,T} dN_k \end{aligned} \quad (4.4.11)$$

т. е.

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT - \sum_k \frac{\mu_k}{T} dN_k + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V,T} dN_k$$

Из (4.4.11) получаем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \quad (4.4.12)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (4.4.13)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{V, T} = -\frac{\mu_k}{T} + \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{V, T} \frac{1}{T} \quad (4.4.14)$$

Аналогичные соотношения можно вывести для U как функции от T , V и N_k .

Полученные соотношения выполняются для гомогенных систем, находящихся при постоянной температуре и постоянном давлении. Если температура не постоянна, но определена в каждой точке, то все эти соотношения могут быть распространены и на негомогенные системы. Термодинамику негомогенных систем можно сформулировать с помощью плотности энтропии $s(T(\mathbf{x}), n_k(\mathbf{x}))$, которая есть функция температуры и плотности числа молей

в точке \mathbf{x} . Если $u(\mathbf{x})$ — плотность энергии, то, следуя (4.4.4), получаем соотношения

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{n_k} = \frac{1}{T(\mathbf{x})} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial n_k}\right)_u = -\frac{\mu(\mathbf{x})}{T(\mathbf{x})} \quad (4.4.15)$$

в которых зависимость переменных от пространственной координаты указана явно.

Эмпирически более удобно выражать плотности энтропии и энергии как функции локальной температуры $T(\mathbf{x})$ и плотности числа молей $n_k(\mathbf{x})$ (обе величины доступны для прямых измерений):

$$u = u(T(\mathbf{x}), n_k(\mathbf{x})) \quad s = s(T(\mathbf{x}), n_k(\mathbf{x})) \quad (4.4.16)$$

Полная энтропия и полная энергия системы получаются интегрированием соответственно плотности энтропии и плотности энергии по объему системы:

$$S = \int_V s(T(\mathbf{x}), n_k(\mathbf{x})) dV \quad U = \int_V u(T(\mathbf{x}), n_k(\mathbf{x})) dV \quad (4.4.17)$$

Так как система в целом не находится в термодинамическом равновесии, полная энтропия S в общем случае не является функцией полной энергии U и полного объема V . Тем не менее термодинамическое описание остается возможным, если температура вполне определена в каждой точке пространства.

Литература

1. *Leicester H. M.* The Historical Background of Chemistry. — N.Y.: Dover, 1971.
2. *De Donder T.* L'Affinité. — Paris: Gauthiers-Villars, 1927.
3. *De Donder T., Van Rysselberghe P.* Affinity. — Menlo Park, CA: Stanford University Press, 1936.
4. *Gibbs J. W.* On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans. Conn. Acad. Sci., III, 343–524, 1878.
5. *Gibbs J. W.* On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans. Conn. Acad. Sci., III, 108–248, 1875.
6. *Gibbs J. W.* The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. I: Thermodynamics. A. N. Editor (ed.). — N.Y.: Dover, 1961.
7. *Gerhartl F. J.* J. Chem. Ed., 71, 539–548, 1994.
8. *Lewis G. N., Randall M.* Thermodynamics and Free Energy of Chemical Substances. — N.Y.: McGraw-Hill, 1923.

Примеры

Пример 4.1. Покажите, что если изменение числа молей обусловлено только одной реакцией, то энтропия — функция от V , U и ξ и $(\partial S / \partial \xi)_{U,V} = A/T$.

Решение. Энтропия — функция переменных U , V и N_k : $S = S(U, V, N_k)$. Как видно из соотношения (4.4.3), для изменения энтропии dS справедливо соотношение

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_k \frac{\mu_k}{T} dN_k$$

Если ξ — степень полноты единственной реакции, вызывающей изменение числа молей dN_k , то

$$dN_k = \nu_k d\xi \quad (k = 1, 2, \dots, s)$$

где ν_k — стехиометрические коэффициенты s сортов веществ, принимающих участие в реакции; ν_k отрицательны для реагентов и положительны для продуктов. Для любых веществ, не участвующих в реакции, $\nu_k = 0$. Изменение энтропии dS можно представить в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{k=1}^s \frac{\mu_k \nu_k}{T} d\xi$$

Химическое сродство реакции равно $A = - \sum_{k=1}^s \mu_k \nu_k$ (напомним, что ν_k отрицательны для реагентов и положительны для продуктов). Следовательно,

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + A d\xi$$

Это показывает, что S — функция от U , V и ξ и что $\partial S / \partial \xi)_{U,V} = A/T$.

Если N_{10} — число молей вещества N_1 при $t = 0$ и т. д. и если предположить, что $\xi = 0$ при $t = 0$, то число молей в любой момент времени t равно $N_{10} + \nu_1 \xi(t)$, $N_{20} + \nu_2 \xi(t)$, \dots , $N_{s0} + \nu_s \xi(t)$; все остальные числа молей постоянны. Таким образом, $S = S(U, V, N_{10} + \nu_1 \xi(t), N_{20} + \nu_2 \xi(t), \dots, N_{s0} + \nu_s \xi(t))$. Следовательно, для данных начальных чисел молей N_{k0} в закрытой системе с одной реакцией энтропия есть функция от U , V и ξ .

Упражнения

4.1. В живой клетке, представляющей собой открытую систему, которая обменивается с внешней средой энергией и веществом, энтропия может убывать, т. е. $dS < 0$. Объясните это, пользуясь разложением dS в сумму $d_e S$ и $d_i S$. Выполняется ли в этом случае второе начало термодинамики?

4.2. В каких единицах измеряются в СИ энтропия, химический потенциал и химическое сродство?

4.3. Поясните, какие из следующих функций *нельзя* считать экстенсивными:

$$S_1 = (N/V)[s_0 + C_V \ln T + R \ln V]$$

$$S_2 = N[s_0 + C_V \ln T + R \ln(V/N)]$$

$$S_3 = N^2[s_0 + C_V \ln T + R \ln(V/N)]$$

4.4. Рассмотрим реакцию $A \rightarrow 2B$ в газовой фазе (т. е. A и B — газы), происходящую в фиксированном объеме V при фиксированной температуре T . Воспользуемся приближением идеального газа. Пусть $N_A(t)$ и $N_B(t)$ — число молей A и B в любой момент времени t .

а) Выведите выражение для полной энтропии.

б) Пусть при $t = 0$ начальные значения числа молей $N_A(0) = N_{A0}$, $N_B(0) = 0$ и степень полноты реакции $\xi(0) = 0$. Выразите число молей $N_A(t)$ и $N_B(t)$ через $\xi(t)$ при любом t .

в) Запишите полную энтропию как функцию от T , V и $\xi(t)$ (и N_{A0} , которое постоянно) при любом t .

4.5. а) Используя то, что S — функция от U , V и N_k , выведите соотношение

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\mu_k}{T} \right)_{U, N_k} + \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \frac{p}{T} \right)_{U, V} = 0$$

б) Покажите, что для идеального газа

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\mu_k}{T} \right)_{U, N_k} = -\frac{R}{V}$$

в) Покажите, что для идеального газа $(\partial S / \partial V)_{T, N_k} = nR$, где n — число молей в единице объема.

РАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

5 ПРИНЦИПЫ ЭКСТРЕМУМОВ И ОБЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

Принципы экстремумов в Природе

На протяжении веков мы исходили из убеждения, что законы Природы просты, и были щедро вознаграждаемы в проводимых исследованиях: законы механики, гравитации, электромагнетизма и термодинамики допускают простые формулировки и могут быть точно представлены всего лишь несколькими уравнениями. Помимо простоты Природа также склонна к «оптимизации», т. е. «экономии»: явления Природы часто происходят так, что некоторая физическая величина достигает своего минимального или максимального значения, или, если воспользоваться собирательным термином, достигает экстремального значения. Французский математик Пьер де Ферма (1601–1665) заметил, что изгибание лучей света при прохождении различных сред может быть точно описано на основании одного простого принципа: *свет распространяется от точки к точке по пути, для прохождения которого необходимо наименьшее время*. Действительно, все уравнения движения в механике могут быть получены с помощью *принципа наименьшего действия*, который гласит: если тело в момент времени t_1 находится в точке x_1 , а в момент времени t_2 — в точке x_2 , то движение происходит так, что минимизирует величину, называемую *действием*. Этот круг вопросов занимательно изложен в «Фейнмановских лекциях по физике» [1, т. 1, гл. 26 и т. 2, гл. 19].

Равновесная термодинамика также имеет свои принципы экстремумов. В этой главе покажем, что приближение к состоянию равновесия при различных условиях происходит так, что термодинамический потенциал достигает своего экстремального значения. Следуя этому принципу, выведем общие термодинамические соотношения, чтобы подготовить применения термодинамики в последующих главах.

5.1. Принципы экстремумов и второе начало термодинамики

Как нам уже известно, все изолированные системы эволюционируют к равновесному состоянию, в котором энтропия достигает своего максимального значения. Это — основной принцип экстремума в термодинамике. Однако не всегда

имеют дело с изолированными системами. Во многих практических ситуациях рассматриваемая физическая или химическая система находится при постоянном давлении или постоянной температуре или одновременно при постоянном значении обоих параметров. В этих ситуациях положительное изменение энтропии $d_i S > 0$, вызванное необратимыми процессами, можно интерпретировать как эволюцию некоторых термодинамических функций к их экстремальным значениям. При любом *ограничении*, например при постоянном давлении, постоянной температуре или постоянных давлении и температуре, эволюция системы к равновесному состоянию соответствует достижению некоторой термодинамической величиной своего экстремального значения. Такими величинами могут быть *свободная энергия Гиббса*, *свободная энергия Гельмгольца* и *энтальпия* (введенная нами в гл. 2). Все эти функции, связанные с принципами экстремумов, называются также **термодинамическими потенциалами** по аналогии с силовыми потенциалами в механике, минимумы которых являются также точками устойчивого равновесия. Напомним, что мы рассматриваем либо изолированные, либо закрытые системы.

МАКСИМАЛЬНАЯ ЭНТРОПИЯ

Как показано в предыдущей главе, из-за необратимых процессов энтропия *изолированной системы* продолжает возрастать ($d_i S > 0$) до тех пор, пока не достигает максимально возможного значения. Достигнутое при этом состояние есть состояние равновесия. *Таким образом, если U и V постоянны, то любая система эволюционирует к состоянию с максимальной энтропией.*

МИНИМАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ

Из второго начала термодинамики также следует, что при *постоянных S и V* любая система эволюционирует к состоянию с минимальной энергией. В этом можно убедиться следующим образом. Известно, что для закрытых систем $dU = dQ - pdV = Td_e S - pdV$. Так как полное изменение энтропии $dS = d_e S + d_i S$, можно записать, что $dU = TdS - pdV - Td_i S$, а поскольку S и V — постоянные, $dS = dV = 0$. Следовательно,

$$dU = -Td_i S \leq 0 \quad (5.1.1)$$

Таким образом, в системах, энтропия которых поддерживается постоянной при протекании необратимых процессов, энергия изменяется до своего минимального из возможных значений.

Чтобы энтропия системы оставалась постоянной, составляющая $d_i S$, производимая необратимыми процессами, должна быть отведена из системы. Если система поддерживается при постоянных T , V и N_k , то энтропия остается постоянной. Уменьшение энергии $dU = -Td_i S$ обычно связано с необратимым превращением механической энергии в тепловую, которая отводится из системы для поддержания постоянства энтропии (температуры). Простым примером может служить падение тела на дно сосуда, заполненного жидкостью (рис. 5.1). В этом случае $dU = -Td_i S$ есть теплота, порожденная вязким сопротивлением жидкости, или вязкостью. Если эту теплоту отводить из системы

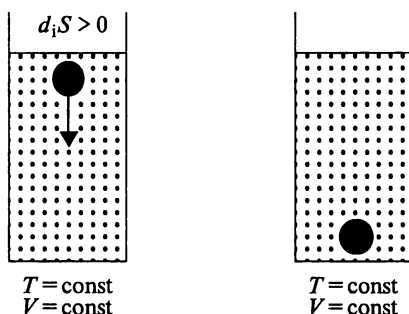


Рис. 5.1. Простое объяснение принципа минимума энергии. В этом примере энтропия и объем системы остаются практически постоянными. Система эволюционирует в состояние с минимальной энергией.

настолько быстро, чтобы температура оставалась постоянной, то система эволюционирует к состоянию с минимальной энергией. Заметим, что при приближении к равновесному состоянию неравенство $dU = -Td_i S < 0$ выполняется для любого интервала времени dt . Это отражает непрерывное превращение механической (кинетической + потенциальной) энергии в тепловую, которое никогда не происходит в обратном направлении.

Минимальная свободная энергия Гельмгольца¹⁾

Для систем, поддерживаемых при постоянных T и V , термодинамический потенциал, называемый **свободной энергией Гельмгольца** F , эволюционирует к своему минимальному значению. Величина F определяется следующим образом:

$$F = U - TS \quad (5.1.2)$$

При постоянной температуре T имеем:

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS = dU - Td_e S - Td_i S \\ &= dQ - pdV - Td_e S - Td_i S \end{aligned}$$

Если объем V также поддерживается постоянным, то $dV = 0$, и для закрытых систем $Td_e S = dQ$. Таким образом, *при постоянных* T и V неравенство

$$dF = -Td_i S \leq 0 \quad (5.1.3)$$

является прямым следствием второго начала термодинамики. Смысл этого неравенства состоит в том, что закрытая система, температура и объем которой поддерживаются постоянными, эволюционирует так, что свободная энергия Гельмгольца стремится к своему минимуму.

¹⁾Рекомендованный термин — энергия Гельмгольца (см. примечание на с. 113). В 1961 г. ИЮПАК принял решение об обозначении энергии Гельмгольца символом A вместо F . Однако в большинстве учебников и монографий до сих пор используют старое обозначение.

По рекомендации ИЮПАК символом A обозначается также химическое сродство. — Прим. ред.

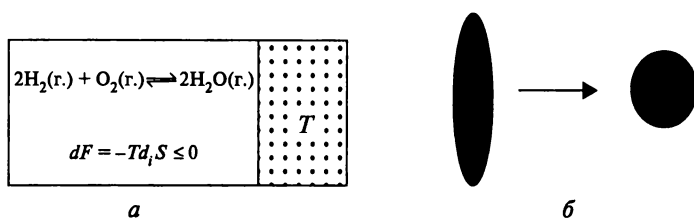


Рис. 5.2. Минимизация свободной энергии Гельмгольца F . *а* — если V и T постоянны, то химическая реакция идет так, что ΔF стремится к минимуму. В этом случае необратимое производство энтропии $Td_iS = -\sum_k \mu_k dN_k = -dF \geq 0$; *б* — аналогично для капли жидкости, если предположить, что V и T постоянны, то стремление к минимизации поверхностной энергии заставляет каплю принимать сферическую форму, т. е. такую форму, которая при заданном объеме капли имеет минимальную площадь поверхности. В этом случае $Td_iS = -\gamma dA = -dF \geq 0$.

Примером минимизации свободной энергии Гельмгольца F может служить такая реакция, как $2\text{H}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$, происходящая при фиксированных T и V (рис. 5.2, *а*). Чтобы поддерживать температуру T постоянной, теплота, выделяемая в результате реакции, должна отводиться из системы. В этом случае, следуя соотношению Де Донде (4.1.6) для производства энтропии в необратимой химической реакции, получаем: $Td_iS = -\sum_k \mu_k d_iN_k = -dF$. Другой пример — естественная эволюция формы капли жидкости (рис. 5.2, *б*). В отсутствие силы тяжести (или в случае малого объема капли, когда изменение гравитационной энергии вследствие изменения формы капли можно считать несущественным по сравнению с величинами других видов энергии системы) независимо от своей начальной формы капля жидкости в конце концов принимает сферическую форму. На протяжении эволюции от произвольной начальной формы капли до сферы объем и температура системы (капли) остаются фиксированными, хотя энтропия может изменяться, поскольку может изменяться площадь ограничивающей каплю поверхности. Так происходит потому, что молекулы на поверхности жидкости обладают большей свободной энергией Гельмгольца, чем молекулы в объеме жидкости. Разность этих энергий для молекул на поверхности и в объеме, отнесенная к единице площади поверхности, называется *поверхностным натяжением* γ . Обычно эта избыточная поверхностная энергия мала и имеет порядок 10^{-2} Дж/м². Для воды $\gamma = 7,7 \cdot 10^{-2}$ Дж/м². Так как площадь поверхности капли необратимо убывает, избыточная поверхностная энергия превращается в теплоту, которая уходит в окружающую среду (тем самым температура T системы, т. е. капли, поддерживается постоянной). Производство энтропии в таких необратимых процессах определяется соотношением $Td_iS = -\gamma dA = -dF$. Более подробно поверхностное натяжение рассмотрено в конце этой главы.

Минимизация свободной энергии Гельмгольца — принцип весьма полезный. Именно этот принцип позволяет понять многие интересные явления, такие, как фазовые переходы и образование структур в равновесных системах [2]. Можно также показать, что свободная энергия Гельмгольца F — действительно «сво-

бодная» энергия, имеющаяся у системы для совершения работы в необратимом процессе (пример 5.1), откуда и следует название «свободная энергия».

Свободная энергия Гельмгольца — функция состояния. Можно показать, что F — функция от T , V и N_k , и вычислить ее производные по этим величинам. Из (5.1.2) следует, что $dF = dU - TdS - SdT$. Для изменения энтропии вследствие обмена энергией и веществом имеем: $Td_eS = dU + pdV - \sum_k \mu_k d_eN_k$. Для изменения энтропии вследствие необратимой химической реакции справедлива формула $Td_iS = -\sum_k \mu_k d_iN_k$. Полное изменение энтропии удовлетворяет соотношению $TdS = Td_eS + Td_iS$. Подставляя эти выражения для dU и dS в соотношение для dF , получаем

$$\begin{aligned} dF &= dU - T \left[\frac{dU + pdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_eN_k \right] - T \frac{\sum_k \mu_k d_iN_k}{T} - SdT \\ &= pdV - SdT + \sum_k \mu_k (d_eN_k + d_iN_k) \end{aligned} \quad (5.1.4)$$

Так как $dN_k = d_eN_k + d_iN_k$, (5.1.4) можно преобразовать к виду

$$dF = -pdV - SdT + \sum_k \mu_k dN_k \quad (5.1.5)$$

Последнее соотношение показывает, что F — функция переменных V , T и N_k . Из него также следует, что производные функции $F(V, T, N_k)$ по V , T и N_k имеют вид¹⁾

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_k} = -p \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_k} = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{T, V} = \mu_k \quad (5.1.6)$$

Поверхностную энергию и другие вклады в энергию (соотношения (2.2.10) и (2.2.11)) можно непосредственно включить в выражение для F и получить аналогичные производные.

Если изменения числа молей N_k обусловлены только химической реакцией, то F — функция от T , V и степени полноты реакций ξ . Нетрудно показать (пример 5.2), что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T, V} = -A \quad (5.1.7)$$

Минимальная свободная энергия Гиббса²⁾

Если и давление, и температура закрытой системы поддерживаются постоянными, то величиной, достигающей в равновесном состоянии своего минимального значения, служит свободная энергия Гиббса. Следует сказать, что

¹⁾ $\left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{N, V, N_{i \neq k}} = \mu_k$. — Прим. ред.

²⁾ Рекомендовано просто энергия Гиббса. Ранее по аналогии со свободной энергией F для функции G использовали термин — свободная энтальпия. — Прим. ред.

свободная энергия Гиббса G аналогична свободной энергии Гельмгольца и определяется следующим образом:

$$\boxed{G = U + pV - TS = H - TS} \quad (5.1.8)$$

где мы воспользовались определением энтальпии $H = U + pV$. Подобно тому, как F стремится к своему минимальному значению, когда T и V поддерживаются постоянными, G *стремится к минимуму, когда постоянными поддерживаются давление p и температура T* . При $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ соотношение между dG и $d_i S$ можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= dQ - pdV + pdV + Vdp - Td_e S - Td_i S - SdT \\ &= -Td_i S \leq 0 \end{aligned} \quad (5.1.9)$$

где мы воспользовались тем, что для закрытых систем p и T постоянны, и тогда $Td_e S = dQ$.

Свободная энергия Гиббса используется главным образом для описания химических процессов именно потому, что обычно эксперименты в лаборатории проводят при постоянном давлении p и постоянной температуре T . Используя соотношение (4.1.23), необратимую эволюцию свободной энергии Гиббса G к ее минимальному значению можно связать с химическим сродством A_k реакций и скоростями реакций $d\xi_k/dt$ (индекс k позволяет идентифицировать различные реакции)

$$\frac{dG}{dt} = -T \frac{d_i S}{dt} = - \sum_k A_k \frac{d\xi_k}{dt} \leq 0 \quad (5.1.10)$$

или

$$dG = - \sum_k A_k d\xi_k \leq 0 \quad (5.1.11)$$

где равенство выполняется в равновесном состоянии. Соотношение (5.1.11) показывает, что при постоянных p и T свободная энергия Гиббса G — функция от переменной состояния ξ_k (степени полноты реакции k). Из соотношения (5.1.11) также следует, что

$$\boxed{-A_k = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_k} \right)_{p,T}} \quad (5.1.12)$$

Имея в виду это соотношение, не следует называть сродство «свободной энергией Гиббса реакции», как это делается во многих учебниках термодинамики. Как показано на рис. 5.3, б, при постоянных p и T степени полноты реакций ξ_k эволюционируют к значению, соответствующему минимуму $G(\xi_k, p, T)$.

Заметим, что G эволюционирует к своему минимальному значению монотонно, в соответствии со вторым началом термодинамики. Это означает, что ξ не может стремиться к равновесному значению, совершая колебания, как

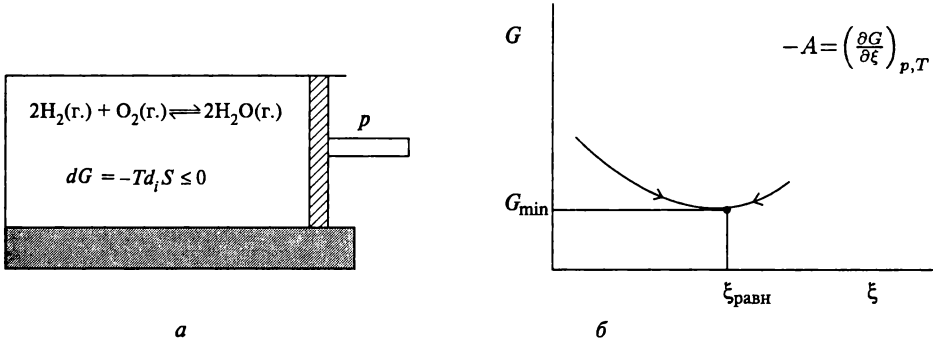


Рис. 5.3. Минимизация свободной энергии Гиббса G . a — при постоянных давлении p и температуре T необратимые химические реакции смещают систему в состояние с минимальным значением G . b — степень полноты реакции ξ стремится к $\xi_{\text{равн}}$, при котором G достигает минимального значения.

маятник, т. е. химическая реакция не может приближаться к равновесному состоянию в колебательном режиме. Это не означает, что в химических системах невозможны (как некогда думали) концентрационные колебания. В гл. 19 мы покажем, что концентрационные колебания вполне *могут* происходить в сильно неравновесных системах. Эти колебания происходят относительно некоторого неравновесного значения переменной ξ .

Выше мы показали, что F — функция от V , T и N_k . Аналогичным образом (пример 5.3) можно показать, что

$$dG = Vdp - SdT + \sum_k \mu_k dN_k \quad (5.1.13)$$

т. е. что G — функция от p , T и N_k , и что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N_k} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_k} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T, p} = \mu_k \quad (5.1.14)$$

Одно из весьма полезных свойств свободной энергии Гиббса состоит в том, что этот термодинамический потенциал можно связать с химическим потенциалом. Для гомогенной системы $U = TS - pV + \sum_k \mu_k N_k$ (соотношение (4.4.10)). Подставляя это соотношение в определение G (5.1.8), получаем:

$$G = \sum_k \mu_k N_k \quad (5.1.15)$$

Для чистого вещества соотношение (5.1.15) вырождается в $G = \mu N$. Следовательно, химический потенциал μ можно рассматривать как свободную энергию Гиббса, отнесенную к 1 молю чистого вещества. Для многокомпо-

нентной системы, если разделить соотношение (5.1.15) на полное число молей N , получим молярную свободную энергию Гиббса

$$G_m \equiv \frac{G}{N} = \sum_k \mu_k x_k \quad (5.1.16)$$

где x_k — молярные доли. Для данной молярной доли x_k , так как G — экстенсивная функция от N , очевидно, что G_m — функция от p , T и молярной доли x_k . Как показано в примере 5.3, химический потенциал можно также представить в виде¹⁾

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_k} \right)_{p,T} \quad (5.1.17)$$

Это означает, что в многокомпонентной системе химический потенциал есть функция от p , T и молярных долей x_k : $\mu_k = \mu_k(p, T, x_k)$.

МИНИМАЛЬНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ

В гл. 2 мы ввели энтальпию:

$$H = U + pV \quad (5.1.18)$$

Подобно свободной энергии Гельмгольца F и свободной энергии Гиббса G , энтальпия также связана с принципом экстремума: *при фиксированных энтропии S и давлении p энтальпия H эволюционирует к своему минимальному значению*. В этом можно убедиться, связав, как и прежде, изменение энтальпии dH с $d_i S$. Полагая $p = \text{const}$, имеем

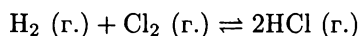
$$dH = dU + pdV = dQ \quad (5.1.19)$$

Для закрытой системы $dQ = Td_e S = T(dS - d_i S)$. Следовательно, $dH = TdS - Td_i S$. Но поскольку полная энтропия S фиксирована, $dS = 0$. Таким образом, приходим к неравенству

$$dH = -Td_i S \leq 0 \quad (5.1.20)$$

что соответствует второму началу термодинамики. Когда происходят необратимые химические реакции, обычно редко встречаются ситуации, где полная энтропия остается постоянной, хотя такое и возможно. Приведем пример.

Рассмотрим реакцию



Полное число молей в результате реакции не изменяется. Как показано в разд. 3.7, энтропия идеального газа $S(V, T, N) = N[s_0 + R \ln(V/N) + C_V \ln T]$. Хотя теплоемкости молекул, содержащих разные число атомов, существенно

¹⁾ $\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial x_k} \right)_{p,T,x_{i \neq k}}$. — Прим. ред.

различны, для теплоемкостей двух разных двухатомных молекул это различие относительно невелико. Значения s_0 для двух двухатомных молекул также несущественно различаются. Если пренебречь этими небольшими различиями в энтропиях между тремя сортами двухатомных молекул, участвующих в приведенной выше реакции, то энтропия, которая зависит от N_k , V и T , остается практически постоянной при условии, что T и V поддерживаются постоянными. В то же время, поскольку число молекул постоянно, то и давление p остается постоянным (в предположении, что газ ведет себя, как идеальный). Здесь рассматривается экзотермическая реакция, поэтому для поддержания постоянства температуры T теплоту, производимую реакцией, необходимо отводить из системы. При таких условиях p и S остаются в ходе реакции постоянными, а энтальпия достигает минимального из возможных значений, когда система приходит в равновесное состояние. Для произвольной химической реакции, чтобы добиться постоянства p и S , следует подбирать подходящие значения V и T , варьируя эти переменные одновременно, что является непростой задачей.

По аналогии с тем, как мы вывели соотношение $dF = -pdV - SdT + \sum_k \mu_k dN_k$ (5.1.5), нетрудно показать (упр. 5.4), что

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dN_k \quad (5.1.21)$$

т. е. H можно представить как функцию S , p и N_k . Производные от H по этим переменным равны¹⁾

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, N_k} = V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, N_k} = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N_k}\right)_{S, p} = \mu_k \quad (5.1.22)$$

И снова, если изменение переменной N_k вызвано только химической реакцией, то H — функция от p , S и ξ и

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p, S} = -A} \quad (5.1.23)$$

Принципы экстремумов и устойчивость равновесного состояния

Существование принципов экстремумов в термодинамике приводит к важному следствию по микроскопическим флуктуациям. Так как все макроскопические системы состоят из очень большого числа молекул, которые находятся в постоянном хаотическом движении, такие термодинамические величины, как температура, давление и молярная плотность, испытывают малые флуктуации. Почему эти флуктуации не вынуждают термодинамические переменные изменяться от одного значения к другому подобно тому, как изменяется положение частицы цветочной пылцы в броуновском движении? Температура или концентрация системы в состоянии термодинамического равновесия флуктуируют

¹⁾ См. примечания на с. 136.

относительно некоторого фиксированного значения, но не дрейфуют от него случайным образом. Так происходит потому, что равновесное состояние устойчиво. Как было показано выше, необратимые процессы вынуждают систему эволюционировать в состояние, в котором один из термодинамических потенциалов достигает своего экстремального значения. Всякий раз, когда флуктуация выводит систему из равновесного состояния, необратимые процессы возвращают ее в равновесное состояние. Тенденция системы достигать экстремума термодинамического потенциала и оставаться в этом состоянии делает систему устойчивой. Именно так устойчивость равновесного состояния системы связана с существованием термодинамических потенциалов.

Термодинамические системы устойчивы не всегда. Встречаются такие ситуации, когда флуктуации могут вынудить систему переходить из одного состояния в другое. В таких случаях говорят, что начальное состояние термодинамически неустойчиво¹⁾. Некоторые гомогенные системы при понижении температуры становятся неустойчивыми; под воздействием флуктуаций такая однофазная система переходит в состояние, в котором компоненты образуют две фазы (это явление называется разделением фаз). В гл. 12–14 термодинамическая устойчивость рассмотрена более подробно.

Когда система далека от термодинамического равновесия, для ее характеристики нельзя использовать принцип экстремумов и необратимые процессы не всегда обеспечивают устойчивость системы. Неустойчивость, возникающая в системе, далекой от равновесного состояния, вынуждает ее переходить в состояния с высоким уровнем организации; примерами таких состояний могут служить системы с колебательными реакциями или спонтанным образованием пространственных структур. В гл. 18 и 19 рассмотрена неустойчивость сильно неравновесных систем и последующая их «самоорганизация».

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛЕЖАНДРА

Соотношения между термодинамическими функциями $F(T, V, N_k)$, $G(T, p, N_k)$ и $H(S, p, N_k)$, с одной стороны, и полной энергией $U(S, V, N_k)$, представленной как функция от S , V и N_k , с другой, — частный случай соотношений, которые в общем случае называются преобразованиями Лежандра. Применение преобразований Лежандра к функции $U(S, V, N_k)$ переводит ее в функцию, в которой одна или несколько независимых переменных S , V и N_k заменены соответствующими частными производными от U . Например, $F(T, V, N_k)$ — это результат преобразования Лежандра от функции U , в котором энтропия S заменена соответствующей частной производной $(\partial U / \partial S)_{V, N_k} = T$. Аналогично, $G(T, p, N_k)$ — преобразование Лежандра от U , в котором S и V заменены соответствующими частными производными $(\partial U / \partial S)_{V, N_k} = T$ и $(\partial U / \partial V)_{S, N_k} = -p$. Преобразования Лежандра представлены в табл. 5.1.

Преобразования Лежандра показывают нам общую математическую структуру термодинамики. Ясно, что существует гораздо больше преобразований

¹⁾ Неустойчивое состояние макроскопической системы, в котором система может находиться длительное время, не переходя в равновесное состояние, называется метастабильным состоянием. — *Прим. перев.*

Таблица 5.1. Преобразования Лежандра в термодинамике

$U(S, V, N_k) \rightarrow F(T, V, N_k) = U - TS$	S заменена на $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_k} = T$
$U(S, V, N_k) \rightarrow H(S, p, N_k) = U + pV$	V заменен на $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_k} = -p$
$U(S, V, N_k) \rightarrow G(S, p, N_k) = U + pV - TS$	S заменена на $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_k} = T$
	V заменен на $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_k} = -p$

Лежандра, чем представлено в табл. 5.1: их можно определить не только для $U(S, V, N_k)$, но и для $S(U, V, N_k)$. Подробное изложение преобразований Лежандра в термодинамике см. в курсе Герберта Кэллена [3]. (Преобразования Лежандра встречаются также в классической механике: гамильтониан есть преобразование Лежандра от лагранжиана.)

5.2. Общие термодинамические соотношения

Как заметил Эйнштейн (см. введение к гл. 1), замечательно, что два начала термодинамики формулируются столь просто, но распространяются на столь многочисленные и различные величины и имеют широкий круг приложений. Термодинамика дает нам многие общие соотношения между переменными состояния, которые выполняются *для любой системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия*. В этом разделе изложены несколько важных общих соотношений, а в последующих главах эти соотношения применены к конкретным системам. Как показано в гл. 15–17, некоторые из этих соотношений допускают обобщение на неравновесные системы, находящиеся в состоянии локального равновесия.

УРАВНЕНИЕ ГИББСА—ДЮГЕМА

Одно из важных общих соотношений — это уравнение Гиббса—Дюгема, которое показывает, что не все интенсивные переменные T , p и μ_k независимы. Уравнение Гиббса—Дюгема выводится из фундаментального соотношения (4.1.2), с помощью которого Гиббс ввел химический потенциал

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad (5.2.1)$$

и соотношения (4.4.10), которое можно преобразовать, исходя из предположения о том, что энтропия — экстенсивная функция от U , V и N_k , и теоремы Эйлера, к виду

$$U = TS - pV + \sum_k \mu_k N_k \quad (5.2.2)$$

или в дифференциальной форме

$$dU = TdS + SdT - Vdp - pdV + \sum_k (\mu_k dN_k + N_k d\mu_k) \quad (5.2.3)$$

Это соотношение согласуется с (5.2.1), только если

$$\boxed{SdT - Vdp + \sum_k N_k d\mu_k = 0} \quad (5.2.4)$$

Соотношение (5.2.4) называется **уравнением Гиббса—Дюгема**. Оно показывает, что изменения интенсивных переменных T , p и μ_k не могут быть все независимыми. Как показано в гл. 7, уравнение Гиббса—Дюгема можно использовать для анализа фазовых равновесий, а изменение температур кипения с давлением описывается уравнением Клаузиуса—Клапейрона.

При постоянных температуре и давлении из (5.2.4) следует, что $\sum_k N_k (d\mu_k)_{p,T} = 0$. С учетом, что изменение химического потенциала $(d\mu_k)_{p,T} = \sum_i (\partial\mu_k/\partial N_i) dN_i$, можно записать это выражение в виде

$$\sum_k \sum_i N_k \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial N_i} \right)_{p,T} dN_i = \sum_i \left(\sum_k \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial N_i} \right)_{p,T} N_k \right) dN_i = 0 \quad (5.2.5)$$

Так как dN_i — независимые и произвольные изменения, соотношение (5.2.5) выполняется, только если каждое изменение dN_i равно нулю. Следовательно, $\sum_k (\partial\mu_k/\partial N_i)_{p,T} N_k = 0$. Кроме того, так как

$$\left(\frac{\partial\mu_k}{\partial N_i} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial N_k} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_k \partial N_i} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial N_k} \right)_{p,T}$$

можно записать, что

$$\boxed{\sum_k \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial N_k} \right) N_k = 0} \quad (5.2.6)$$

Соотношение (5.2.6) — важный результат, который мы неоднократно будем использовать в последующих главах.

УРАВНЕНИЕ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Мы показали, что энтропия S — переменная состояния, т. е. энтропия может быть представлена в виде функции от T , V и N_k . Уравнение Гельмгольца следует из того факта, что для функций многих переменных вторые смешанные производные не зависят от порядка дифференцирования, т. е.

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \quad (5.2.7)$$

Для закрытых систем, в которых не происходит химических реакций, изменение энтропии может быть представлено в виде

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \quad (5.2.8)$$

Так как энергию U можно записать в виде функции от V и T , то $dU = (\partial U/\partial V)_T dV + (\partial U/\partial T)_V dT$. Подставляя это выражение в (5.2.8), получаем

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{p}{T} dV \\ &= \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

Коэффициенты при dV и dT можно отождествить с производными $(\partial S/\partial V)_T$ и $(\partial S/\partial T)_V$ соответственно. Как следует из соотношения (5.2.7), смешанные производные должны быть равны, тогда

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) + \frac{p}{T} \right] \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \right] \right)_T \quad (5.2.10)$$

Как показывают несложные выкладки (упр. 5.5), соотношение (5.2.10) приводит к уравнению Гельмгольца

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} \right)_V} \quad (5.2.11)$$

Это уравнение позволяет определять изменение энергии с объемом, если уравнение состояния известно. В частности, уравнение Гельмгольца можно использовать для того, чтобы понять, что для идеального газа из уравнения состояния $pV = nRT$ можно сделать вывод о независимости энергии U от объема при постоянной температуре T .

УРАВНЕНИЕ ГИББСА—ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Уравнение Гиббса—Гельмгольца связывает температурное изменение свободной энергии Гиббса с энтальпией H и позволяет определять теплоты химических реакций, если свободная энергия Гиббса известна как функция температуры. Уравнение Гиббса—Гельмгольца можно вывести. Для этого запишем формулу (5.1.8) для свободной энергии Гиббса $G = H - TS$. Прежде всего заметим, что $S = -(\partial G/\partial T)_{p, N_k}$, тогда

$$G = H + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_k} T \quad (5.2.12)$$

Нетрудно показать (упр. 5.7), что это соотношение можно преобразовать к виду

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2} \quad (5.2.13)$$

Для химической реакции это соотношение можно записать в *изменениях* свободной энергии Гиббса G и энтальпии H , если реагенты превращаются в продукты. Если G_p и H_p — полная энергия Гиббса и энтальпия реагентов, а $G_{пр}$ и $H_{пр}$ — полная энергия Гиббса и энтальпия продуктов, то вызванные реакцией изменения представимы в виде $\Delta G = G_{пр} - G_p$ и $\Delta H = H_{пр} - H_p$. Применяя соотношение (5.2.13) к реагентам и продуктам и вычитая затем одно соотношение из другого, получаем

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (5.2.14)$$

В гл. 9 мы увидим, что величина, называемая «стандартной энергией Гиббса» ΔG реакции, может быть получена путем измерения равновесных концентраций реагентов и продуктов. Если равновесные концентрации (а следовательно, и ΔG) измерять при различных температурах, то данные об изменении ΔG с температурой можно использовать для получения изменения ΔH , которое есть теплота реакции. Соотношения (5.2.13) и (5.2.14) — варианты уравнения Гиббса—Гельмгольца.

5.3. Свободная энергия Гиббса образования и химический потенциал

Любой необратимый процесс, отличный от теплопроводности, — химические реакции, диффузия, влияние электрического, магнитного и гравитационного полей, ионная проводимость, диэлектрическая релаксация и т. д. — математически может быть описан с помощью подходящих химических потенциалов. Гл. 10 рассмотрены многие процессы, описываемые на основе понятия химического потенциала. Все эти процессы вынуждают систему эволюционировать к равновесному состоянию, в котором соответствующее химическое сродство обращается в нуль. Поскольку химический потенциал играет центральную роль в описании неравновесных процессов, выведем в этом разделе общее выражение для химического потенциала.

Для *чистого вещества* химический потенциал равен свободной энергии Гиббса 1 моля этого вещества, т. е. μ — *молярная свободная энергия Гиббса чистого вещества*. В общем случае свободная энергия Гиббса и химический потенциал связаны между собой соотношением¹⁾

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{p,T} = \mu_k \quad (5.3.1)$$

Чтобы вывести общее соотношение между μ_k и энтальпией H (имеющей прямое отношение к экспериментально измеряемой молярной теплоемкости), продифференцируем уравнение Гиббса—Гельмгольца (5.2.13) по N_k и воспользуемся соотношением (5.3.1).

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = - \frac{\tilde{H}_k}{T^2}, \quad \text{где} \quad \tilde{H}_k = \left(\frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{p,T,N_{i \neq k}} \quad (5.3.2)$$

\tilde{H}_k называется *парциальной молярной энтальпией k -го вещества*.

¹⁾ При постоянстве числа молей всех компонентов, кроме компонента k . — *Прим. ред.*

Если химический потенциал $\mu(p_0, T_0)$ при температуре T_0 и давлении p_0 известен, то, интегрируя соотношение (5.3.2), можем получить химический потенциал при любой другой температуре T при условии, что парциальная молярная энтальпия $\tilde{H}_k(p_0, T)$ задана как функция от T :

$$\frac{\mu(p_0, T)}{T} = \frac{\mu(p_0, T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{-\tilde{H}_k(p_0, T')}{T'^2} dT' \quad (5.3.3)$$

Как было показано в гл. 2 (соотношения (2.4.10) и (2.4.11)), молярная энтальпия чистого вещества $H_m(T)$ может быть найдена по табулированным теплоемкостям при постоянном давлении $C_p(T)$. Для неидеальных смесей для вычисления \tilde{H}_k требуются детальные знания об изменениях молярных теплоемкостей смеси.

Для чистого вещества с известным $\mu(p_0, T_0)$ при давлении p_0 и температуре T можно получить $\mu(p, T)$ при любом другом давлении p , если воспользоваться соотношением $d\mu = -S_m dT + V_m dp$, которое следует из уравнения Гиббса—Дюгема (5.2.4), где $S_m = S/N$ и $V_m = V/N$ — молярные величины. Так как температура T фиксирована, то $dT = 0$, и выражение для $d\mu$ можно проинтегрировать по p и получить

$$\mu(p, T) = \mu(p_0, T) + \int_{p_0}^p V_m(p', T) dp' \quad (5.3.4)$$

Таким образом, если знать стандартный химический потенциал $\mu(p_0, T_0)$, а также молярный объем $V_m(p, T)$ (или плотность) и молярную энтальпию $H_m(p, T)$ чистого вещества, то с помощью соотношений (5.3.3) и (5.3.4) можно рассчитать химический потенциал при любых других давлении p и температуре T . Альтернативный полезный способ определения химического потенциала был предложен Г. Н. Льюисом (1875–1946), который ввел понятие **активности** a_k вещества k . Активность определяется из соотношения

$$\mu_k(p, T) = \mu_k(p_0, T) + RT \ln a_k \quad (5.3.5)$$

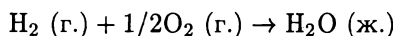
Понятие активности особенно полезно при установлении связи между химическими потенциалами и такими экспериментально измеряемыми величинами, как концентрация и давление. Проиллюстрируем это на примере. Применим соотношение (5.3.4) к идеальному газу. Так как $V_m = RT/p$, получаем

$$\begin{aligned} \mu(p, T) &= \mu(p_0, T) + \int_{p_0}^p \frac{RT}{p'} dp' \\ &= \mu(p_0, T) + RT \ln(p/p_0) \\ &= \mu_0 + RT \ln p \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

Отсюда в приближении идеального газа активность определяется соотношением $a = (p/p_0)$; μ_0 — химический потенциал при $p = 1$. В гл. 6 мы выведем соотношение для активности газов Ван дер Ваальса с учетом размеров молекул и молекулярных сил.

ТАБУЛИРОВАНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ

Стандартная энергия Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ — это изменение энергии Гиббса в реакции образования одного моля соединения, находящегося в стандартных условиях, из простых веществ, каждое из которых также находится в стандартных условиях. Например, стандартная энергия Гиббса образования воды есть изменение энергии Гиббса реакции



ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

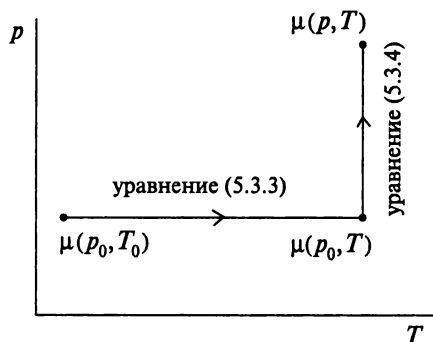
Д.5.1. Табулирование свободных энергий Гиббса соединений

Для практических целей **молярная свободная энергия Гиббса** $\mu(p_0, T_0)$ соединения в **стандартном состоянии** (при давлении $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 298,15$ К) *определяется* следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_k(p_0, T) &= 0 \text{ для всех элементов } k \text{ при всех температурах } T \\ \mu_k(p_0, T_0) &= \Delta_f G^0[k] = \text{стандартная молярная свободная} \\ &\quad \text{энергия Гиббса образования соединения } k \\ &= \text{свободная энергия Гиббса образования одного моля} \\ &\quad \text{соединения из образующих его простых веществ,} \\ &\quad \text{находящихся в их стандартных состояниях.} \end{aligned}$$

Так как химическая термодинамика предполагает, что не существует взаимного превращения элементов, свободную энергию Гиббса можно использовать для определения «нуля», относительно которого происходит измерение свободных энергий Гиббса всех остальных соединений.

Молярную свободную энергию Гиббса при любых p и T можно получить, используя (5.3.3) и (5.3.4) так, как показано ниже.



Стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0 = \mu(p_0, T_0)$ многих соединений табулированы. Использование $\Delta_f G^0$ мы рассмотрим более подробно в гл. 9, посвященной термодинамике химических реакций. По взятым из таблиц значениям $\Delta_f G^0$ можно рассчитать химические потенциалы соединений (см. выше). Заметим в заключение, что, подставляя (5.3.3) в (5.3.4), получаем общее соотношение для химического потенциала:

$$\mu(p, T) = \left(\frac{T}{T_0}\right) \mu(p_0, T_0) + \int_{p_0}^p V_m(p', T) dp' + T \int_{T_0}^T \frac{-H_m(p, T')}{T'^2} dT' \quad (5.3.7)$$

5.4. Соотношения Максвелла

Первое и второе начала термодинамики задают энергию и энтропию как функцию состояния многих переменных, т. е. $U = U(S, V, N_k)$ и $S = S(U, V, N_k)$. Джеймс Клерк Максвелл (1831–1879) воспользовался хорошо разработанной теорией функций многих переменных для получения большого числа соотношений между термодинамическими величинами. Использованный им метод носит общий характер, и полученные соотношения называются соотношениями Максвелла.

В приложении 1.1 приведены результаты преобразований. Если каждую из трех переменных x , y и z можно представить в виде функции от двух других, т. е. $x = x(y, z)$, $y = y(x, z)$ и $z = z(x, y)$, то теория функций многих переменных дает нам следующие основополагающие соотношения¹⁾:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 x}{\partial z \partial y} \quad (5.4.1)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (5.4.2)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (5.4.3)$$

Кроме того, если $z = z(x, y)$ и $w = w(x, y)$ — две функции от x и y , то частная производная $(\partial z / \partial x)_w$ при условии, что $w = \text{const}$, определяется по формуле

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w \quad (5.4.4)$$

Мы уже видели, каким образом соотношение (5.4.1) может быть использовано при выводе уравнения Гельмгольца (5.2.11), в котором энтропия S рассматривается как функция от T и V . В большинстве случаев соотношения (5.4.1)–(5.4.4) используются для представления производных термодинамических функций в форме, которая легко может быть связана с экспериментально

¹⁾ Соотношение (5.4.2) называется инвертером, а (5.4.4) — цепочным соотношением Эйлера, или пермутером. — *Прим. ред.*

измеряемыми величинами. Например, используя то обстоятельство, что свободная энергия Гельмгольца $F(V, T)$ — функция от V и T , равенство (5.4.1) можно использовать для вывода соотношения $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$, где производную, стоящую в правой части, заведомо легче связать с экспериментом.

Часто термодинамические производные бывает удобно выразить через такие величины, как коэффициент **изотермической сжимаемости**

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.4.5)$$

и коэффициент **объемного расширения**

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.4.6)$$

Например, через κ_T и α можно выразить **коэффициент давления** $(\partial p/\partial T)_V$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}$$

Используя соотношения (5.4.2), после деления числителя и знаменателя на V , получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (5.4.7)$$

ОБЩЕЕ СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ C_p И C_V

В качестве еще одного примера применения соотношений Максвелла выведем общее соотношение между C_p и C_V , выразив теплоемкости через α , κ_T , молярный объем V_m и T , — все эти переменные можно измерить экспериментально. Начнем с выведенного в гл. 2 соотношения (2.3.5):

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (5.4.8)$$

где молярный объем указан явно индексом « m », так как C_p и C_V — молярные теплоемкости. Первый шаг заключается в том, чтобы выразить производную $(\partial U/\partial V)_T$ через производные, зависящие от p , V и T с тем, чтобы связать ее с α и κ_T . Из уравнения Гельмгольца (5.2.11), как нетрудно видеть, следует, что $(\partial U/\partial V)_T + p = T(\partial p/\partial T)_V$. Следовательно, соотношение (5.4.8) можно представить в виде

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \alpha V_m \quad (5.4.9)$$

где мы воспользовались определением (5.4.6) коэффициента объемного расширения α . Ранее мы уже вывели соотношение Максвелла $(\partial p / \partial T)_V = \alpha / \kappa_T$ (соотношение (5.4.7)); подставляя его в (5.4.9), получаем общее соотношение

$$C_p - C_V = \frac{T\alpha^2 V_m}{\kappa_T} \quad (5.4.10)$$

5.5. Экстенсивные свойства и парциальные молярные величины

В многокомпонентных системах такие термодинамические функции, как объем V , свободная энергия Гиббса G и многие другие, представимые в виде функций от p , T и N_k , являются экстенсивными функциями от N_k . Экстенсивные свойства этих функций позволяют получить общие термодинамические соотношения; некоторые из них рассмотрены в этом разделе. Пусть объем системы есть функция от p , T и N_k , т. е. $V = V(p, T, N_k)$. При постоянных p и T , если бы число молей каждого компонента увеличилось в λ раз, объем V также увеличился бы в λ раз. Это свойство экстенсивности мы уже обсуждали неоднократно. Математически это можно записать следующим образом:

$$V(p, T, \lambda N_k) = \lambda V(p, T, N_k) \quad (5.5.1)$$

Используя теорему Эйлера, при постоянных p и T (разд. 4.4) получаем

$$V = \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{p, T} N_k \quad (5.5.2)$$

Парциальные молярные объемы удобно определить в дифференциальной форме¹⁾:

$$V_{m,k} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{p, T} \quad (5.5.3)$$

Используя это определение, соотношение (5.5.2) можно записать в виде

$$V = \sum_k V_{m,k} N_k \quad (5.5.4)$$

Парциальные молярные объемы — величины экстенсивные. Как и в случае уравнения Гиббса—Дюгема, выведем соотношение между $V_{m,k}$, заметив, что при постоянных p и T

$$dV = \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{p, T} dN_k = \sum_k V_{m,k} dN_k \quad (5.5.5)$$

¹⁾ См. примечание на с. 142.

Из сравнения величин dV в (5.5.4) и (5.5.5), следует, что $\sum_k N_k (dV_{m,k})_{p,T} = 0$, где явно указано, что изменение dV берется при постоянных p и T . Из этого соотношения следует, что

$$\boxed{\sum_k N_k \left(\frac{\partial V_{m,k}}{\partial N_i} \right)_{p,T} = 0} \quad \text{или} \quad \boxed{\sum_k N_k \left(\frac{\partial V_{m,i}}{\partial N_k} \right)_{p,T} = 0} \quad (5.5.6)$$

где мы воспользовались тем свойством, что $(\partial V_{m,k}/\partial N_i) = (\partial^2 V/\partial N_i \partial N_k) = (\partial V_{m,i}/\partial N_k)$. Соотношения, аналогичные (5.5.4) и (5.5.6), можно вывести для всех других функций, экстенсивных по N_k , например для G

$$G = \sum_k \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{p,T} N_k = \sum_k G_{m,k} N_k = \sum_k \mu_k N_k \quad (5.5.7)$$

где в качестве химических потенциалов μ_k (5.1.14) мы использовали **парциальную молярную свободную энергию Гиббса** $G_{m,k}$. Соотношение, аналогичное (5.5.6), следует из уравнения Гиббса—Дюгема (5.2.4) при постоянных p и T :

$$\boxed{\sum_k N_k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k} \right)_{p,T} = 0} \quad (5.5.8)$$

Для свободной энергии Гельмгольца F и энтальпии H получаем следующие соотношения:

$$\boxed{F = \sum_k F_{m,k} N_k} \quad \boxed{\sum_k N_k \left(\frac{\partial F_{m,i}}{\partial N_k} \right)_{p,T} = 0} \quad (5.5.9)$$

$$\boxed{H = \sum_k H_{m,k} N_k} \quad \boxed{\sum_k N_k \left(\frac{\partial H_{m,i}}{\partial N_k} \right)_{p,T} = 0} \quad (5.5.10)$$

где $F_{m,k} = (\partial F/\partial N_k)_{p,T}$ — **парциальная молярная свободная энергия Гельмгольца**, $H_{m,k} = (\partial H/\partial N_k)_{p,T}$ — **парциальная молярная энтальпия**. Аналогичные соотношения можно вывести для энтропии S и полной внутренней энергии U .

5.6. Поверхностное натяжение

Рассмотрим некоторые простые термодинамические соотношения, связанные с поверхностями раздела [4]. Молекулы на поверхности раздела имеют окружение, отличающееся от того, как это происходит для молекул в объеме вещества, поэтому энергии и энтропии этих двух типов молекул различны. Например, молекулы на поверхности раздела жидкость—воздух имеют большую свободную энергию Гельмгольца, чем молекулы в объеме жидкости. При постоянных V и

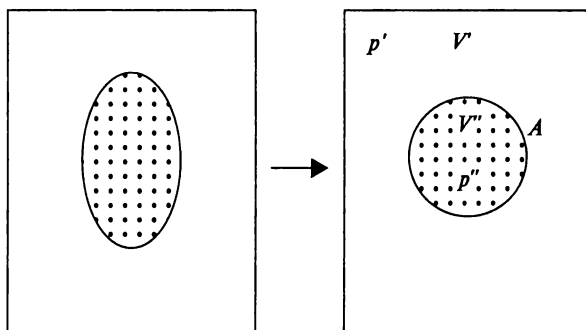


Рис. 5.4. Минимизируя свободную энергию Гельмгольца поверхности раздела, капля жидкости уменьшает площадь поверхности раздела до минимально возможного значения. В результате давление p'' в объеме капли больше внешнего давления p' . Избыточное давление равно $(p'' - p') = 2\gamma/r$.

T , так как каждая система стремится к минимуму свободной энергии Гельмгольца, площадь поверхности раздела уменьшается до минимального значения, тем самым давление в жидкости увеличивается (рис. 5.4).

Сформулируем термодинамику такой системы. Рассмотрим двухфазную систему, т. е. систему, состоящую из двух частей, разделенных поверхностью раздела, площадь которой равна A (рис. 5.4). Для этой системы

$$dU = TdS - p''dV'' - p'dV' + \gamma dA \quad (5.6.1)$$

где p' и V' — давление и объем одной фазы, а p'' и V'' — давление и объем другой фазы; A — площадь поверхности раздела; коэффициент γ называется поверхностным натяжением. Так как $dF = dU - TdS - SdT$, то

$$dF = -SdT - p''dV'' - p'dV' + \gamma dA \quad (5.6.2)$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T, V', V''} = \gamma \quad (5.6.3)$$

Таким образом, поверхностное натяжение γ есть изменение свободной энергии Гельмгольца F при увеличении на единицу поверхности раздела при постоянных T , V' и V'' . Эта энергия мала, обычно порядка 10^{-2} Дж/м². Так

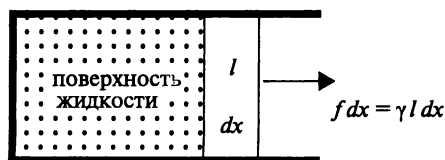


Рис. 5.5. Для увеличения поверхности жидкости требуется энергия. Сила, действующая на единицу длины, равна γ .

как увеличение площади поверхности раздела увеличивает свободную энергию, для создания новой поверхности требуется совершить работу. Как показано на рис. 5.5, это означает, что для увеличения поверхности вдоль координаты x на dx необходимо приложить силу f , т. е. поверхность жидкости ведет себя, как упругая пленка. Совершенная работа $f dx$ равна приращению поверхностной энергии $\gamma dA = \gamma l dx$, где l — размер поверхности раздела в одном направлении (рис. 5.5). Видно, что $(f/l) = \gamma$, т. е. это сила, приходящаяся на единицу длины, поэтому γ называется «поверхностным натяжением».

ИЗБЫТОЧНОЕ ДАВЛЕНИЕ В ОБЪЕМЕ ЖИДКОСТИ

В случае капли жидкости, находящейся в воздухе (рис. 5.4), разность давлений $(p'' - p') = \Delta p$ есть избыточное давление внутри капли жидкости. Формулу для избыточного давления Δp в сферической капле жидкости можно вывести. Как показано в разд. 5.1, если полный объем системы и ее температура постоянны, то необратимое приближение к равновесному состоянию описывается неравенством $-T d_i S = dF \leq 0$. Рассмотрим теперь необратимое сокращение объема V'' капли жидкости до равновесного значения при постоянном полном объеме $V = V' + V''$ и постоянной температуре T . Так как $dV' = -dV''$, то

$$-T \frac{d_i S}{dt} = \frac{dF}{dt} = -(p'' - p') \frac{dV''}{dt} + \gamma \frac{dA}{dt} \quad (5.6.4)$$

Для сферической капли радиуса r : $dV'' = (4\pi/3) \cdot 3r^2 dr$ и $dA = 4\pi \cdot 2r dr$; следовательно, приведенное выше соотношение можно преобразовать:

$$-T \frac{d_i S}{dt} = \frac{dF}{dt} = -(p'' - p') 4\pi r^2 + \gamma 8\pi r \frac{dr}{dt} \quad (5.6.5)$$

Получили произведение «термодинамической силы» $-(p'' - p') \cdot 4\pi r^2 + \gamma 8\pi r$ и порождаемого ей «потока» dr/dt . В равновесном состоянии оба сомножителя должны обратиться в нуль. Следовательно, $-(p'' - p') \cdot 4\pi r^2 + \gamma 8\pi r = 0$. Отсюда получаем хорошо известную формулу Лапласа для избыточного давления внутри капли жидкости радиуса r :

$$\Delta p \equiv (p'' - p') = \frac{2\gamma}{r} \quad (5.6.6)$$

ЯВЛЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ПОДНЯТИЯ

Еще одним следствием поверхностного натяжения служит явление «капиллярного поднятия»: в узких трубках, или капиллярах, большинство жидкостей поднимаются на высоту h (рис. 5.5); эффект зависит от радиуса капилляра: чем меньше радиус, тем больше h . Жидкость в капилляре поднимается, потому что при увеличении площади поверхности раздела жидкость—стекло уменьшается свободная энергия. Выведем соотношение между высотой h , радиусом r и поверхностным натяжением γ . Как показано на рис. 5.6, а, сила

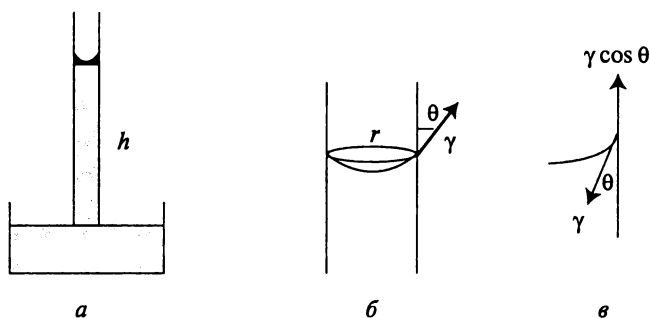


Рис. 5.6. Капиллярные явления обусловлены поверхностным натяжением: *a* — высота h , до которой поднимается жидкость, зависит от краевого угла θ , поверхностного натяжения γ и радиуса r ; *б* — краевой угол θ определяет направление действия силы, возникающей на поверхности раздела жидкости—воздух; *в* — вертикальная составляющая силы, возникающей на поверхности раздела жидкости—воздух, уравнивает равнодействующую сил, возникающих на поверхностях раздела жидкость—стекло и стекло—воздух.

поверхностного натяжения на поверхности раздела жидкость—воздух тянет эту поверхность вниз, тогда как сила на поверхности раздела жидкость—стекло тянет жидкость вверх. Пусть θ — краевой угол смачивания, т. е. угол, под которым жидкость контактирует со стенкой капилляра. Когда вертикальные составляющие сил, действующих на поверхности раздела жидкость—стекло и жидкость—воздух, уравнивают друг друга, сила на единицу длины, создаваемая на границе поверхности раздела жидкость—стекло, должна быть равна $\gamma \cos \theta$. При подъеме жидкости поверхность раздела жидкость—стекло увеличивается, тогда как поверхность раздела стекло—воздух уменьшается; $\gamma \cos \theta$ — результирующая сила на единицу длины, обусловленная этими двумя факторами. Так как сила на единицу длины равна энергии поверхности раздела на единицу площади, при подъеме жидкости в капилляре энергия поверхности раздела уменьшается на величину $\gamma \cos \theta$, отнесенную к единице площади. Следовательно, уменьшение свободной энергии, обусловленное изменением величины поверхности раздела стекло—жидкость, составляет $(\gamma \cos \theta)$ на единицу площади. Вместе с тем при подъеме жидкости в капилляре потенциальная энергия жидкости увеличивается из-за силы тяжести. Слой жидкости толщиной dh и плотностью ρ имеет массу $(\pi r^2 dh \rho)$, а его потенциальная энергия на высоте h равна $(\pi r^2 dh \rho)gh$. Для всего столба жидкости это выражение следует проинтегрировать от 0 до h . Изменение свободной энергии ΔF при подъеме жидкости есть сумма потенциальной энергии и энергии поверхности раздела стекло—жидкость:

$$\begin{aligned} \Delta F(h) &= \int_0^h gh\rho\pi r^2 dh - 2\pi r h(\gamma \cos \theta) \\ &= \frac{\pi \rho g r^2 h^2}{2} - 2\pi r h(\gamma \cos \theta) \end{aligned} \quad (5.6.7)$$

Таблица 5.2. Коэффициенты поверхностного натяжения и краевые углы смачивания некоторых жидкостей^{а)}

γ , Дж/м ² или Н/м		Поверхность раздела	Краевой угол θ , градусы
Метанол	$2,26 \cdot 10^{-2}$	Стекло—вода	0
Бензол	$2,89 \cdot 10^{-2}$	Стекло—многие органические жидкости ^{б)}	0
Вода	$7,73 \cdot 10^{-2}$	Стекло—керосин	26
Ртуть	$47,2 \cdot 10^{-2}$	Стекло—ртуть	140
Мыльный раствор	$\sim 2,3 \cdot 10^{-2}$	Парафин—вода	107

^{а)} Более обширные данные приведены в источнике данных [F].

^{б)} Не все органические жидкости имеют краевой угол, равный 0°, к таким исключениям относится, например, керосин.

Высоту h , при которой свободная энергия Гельмгольца F достигает минимума, получим, положив $\partial \Delta F(h)/\partial h = 0$ и разрешив это уравнение относительно h :

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad (5.6.8)$$

Тот же результат получили бы, если бы учли, что силы поверхностного натяжения уравнивают вес столба жидкости. Как показано на рис. 5.6, б, столб жидкости высотой h удерживается силами поверхностного натяжения. Полная сила, создаваемая поверхностным натяжением жидкости вдоль окружности, равна $2\pi r \gamma \cos \theta$. Так как эта сила удерживает вес столба жидкости, получаем

$$2\pi r \gamma \cos \theta = \rho g h \pi r^2 \quad (5.6.9)$$

откуда и следует (5.6.8).

Краевой угол θ зависит от природы поверхности раздела. Для поверхности раздела стекло—вода краевой угол близок нулю, как и для многих, хотя и не всех, органических жидкостей. Для поверхности раздела стекло—керосин угол θ составляет 26°. Краевой угол может быть больше 90°, как в случае поверхности раздела ртуть—стекло ($\theta \approx 140^\circ$) или парафин—вода ($\theta \approx 107^\circ$). Если $\theta > 90^\circ$, то поверхность жидкости в капилляре опускается.

Литература

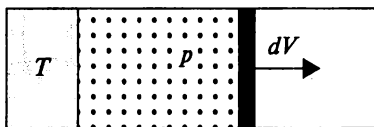
1. Feynman R. P., Leighton R. B., Sands M. The Feynman Lectures on Physics. — Reading, MA: Addison-Wesley, 1964. Vol. I, II and III. (Русский перевод: Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Вып. 1–9. — М.: Мир, 1976–1978.)
2. Seul M., Andelman D. Domain shapes and patterns: the phenomenology of modulated phases. Science, **267**, 476–483, 1995.
3. Callen H. B. Thermodynamics, 2d ed. — N.Y.: John Wiley, 1985.
4. Defay R., Prigogine I., Bellemans A. Surface Tension and Adsorption. — N.Y.: John Wiley, 1966.

Источники данных

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

Примеры

Пример 5.1. Покажите, что изменение свободной энергии Гельмгольца F соответствует работе, совершенной при постоянных T и N_k (тем самым F оправдывает свое название «свободной», т. е. пригодной для совершения работы, энергии).



Решение. Рассмотрим идеальный газ в контакте с тепловым резервуаром при температуре T . Работа может совершаться при расширении газа. $F = U - TS$. Покажем, что изменение свободной энергии Гельмгольца F соответствует работе, совершаемой при постоянных T и N_k . Из (5.1.5) следует, что

$$dF = -pdV - SdT + \sum_k \mu_k dN_k$$

При постоянных T и N_k имеем: $dF = -pdV$. Интегрируя обе части этого равенства, получаем

$$\int_{F_1}^{F_2} dF = F_2 - F_1 = \int_{V_1}^{V_2} -pdV$$

Это соотношение показывает, что изменение свободной энергии Гельмгольца F равно работе, совершаемой газом. То же утверждение остается в силе и для любой другой системы.

Пример 5.2. Покажите, что для закрытой системы с одной химической реакцией справедливо $(\partial F / \partial \xi)_{T,V} = -A$.

Решение. Изменение свободной энергии Гельмгольца F (5.1.5) определяется соотношением

$$dF = -pdV - SdT + \sum_k \mu_k dN_k$$

Так как система закрытая, изменения числа молей N_k обусловлены химической реакцией, поэтому $dN_k = \nu_k d\xi$, где ν_k — стехиометрические коэффициенты (для реагентов со знаком «минус», для продуктов со знаком «плюс»). Следовательно,

$$dF = -pdV - SdT + \sum_k \nu_k \mu_k d\xi$$

Так как $\sum_k \nu_k \mu_k = -A$, то

$$dF = -pdV - SdT - Ad\xi$$

Если F — функция от V , T и ξ , то

$$dF = (\partial F / \partial V)_{T, \xi} dV + (\partial F / \partial T)_{V, \xi} dT + (\partial F / \partial \xi)_{T, V} d\xi$$

поэтому

$$(\partial F / \partial \xi)_{T, V} = -A$$

Пример 5.3. Используя уравнение Гиббса—Дюгема, покажите, что $(\partial G_m / \partial x_k)_{T, p} = \mu_k$.

Решение. Молярная свободная энергия Гиббса определяется по формуле $G_m = \sum x_k \mu_k$, где x_k — содержание k -компонента в мольных долях, следовательно,

$$dG_m = \sum_k dx_k \mu_k + \sum_k x_k d\mu_k$$

Уравнение Гиббса—Дюгема имеет вид

$$SdT - Vdp + \sum_k N_k d\mu_k = 0$$

Так как p и T постоянны, $dT = 0$ и $dp = 0$. Кроме того, $x_k = N_k / N$, где N — полное число молей. После деления соотношения Гиббса—Дюгема на N с учетом, что $dp = 0$ и $dT = 0$, получаем: $\sum_k x_k d\mu_k = 0$. Подставляя это соотношение в выражение для dG_m при постоянных p и T , находим

$$(dG_m)_{p, T} = \sum_k \left(\frac{\partial G}{\partial x_k} \right)_{p, T} dx_k = \sum_k \mu_k dx_k$$

Приравнивая коэффициенты при x_k , получаем: $(\partial G_m / \partial x_k)_{T, p} = \mu_k$.

Упражнения

5.1. Используя соотношения $Td_iS = -\gamma dA$ и $Td_eS = dU + pdV$, преобразуйте общие выражения для первого и второго начала термодинамики, а именно выведите соотношение $dU = TdS - pdV + \gamma dA$ (в предположении, что $dN_k = 0$).

5.2. Как изменяется свободная энергия Гельмгольца F при термическом расширении газа от объема $V_{\text{нач}}$ до $V_{\text{кон}}$?

5.3. Используя соотношения $dU = dQ - pdV$, $Td_eS = dQ$ и $Td_iS = -\sum_k \mu_k dN_k$, выведите соотношение (5.1.13):

$$dG = Vdp - SdT + \sum_k \mu_k dN_k$$

5.4. Используя соотношения $dU = dQ - pdV$, $Td_eS = dQ$ и $Td_iS = -\sum_k \mu_k dN_k$, выведите соотношение (5.1.21):

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dN_k$$

5.5. Выведите уравнение Гельмгольца (5.2.11) из (5.2.10).

5.6. а) Используя уравнение Гельмгольца (5.2.11), покажите, что при постоянной температуре T энергия идеального газа не зависит от объема.

б) Пользуясь уравнением Гельмгольца (5.2.11), вычислите $(\partial N / \partial V)_T$ для N молей газа, описываемого уравнением Ван дер Ваальса.

5.7. Выведите соотношение (5.2.13) из (5.2.12).

5.8. В предположении, что ΔH мало изменяется в зависимости от температуры, проинтегрируйте уравнение Гиббса—Гельмгольца (5.2.14) и выразите $\Delta_f G$ при температуре образования через ΔH , $\Delta G_{\text{нач}}$ и соответствующую температуру $T_{\text{нач}}$.

5.9. Выведите явное выражение для свободной энергии Гельмгольца идеального газа как функции от T , V и N .

5.10. Для некоторого вещества изменение свободной энергии Гиббса с температурой определяется выражением $G = aT + b + c/T$. Как изменяются с температурой энтропия и энтальпия такого вещества?

5.11. Покажите, что для идеального газа соотношение (5.4.10) сводится к соотношению $C_p - C_V = R$.

5.12. а) Минимизируя свободную энергию Гельмгольца $\Delta F(h)$, заданную соотношением (5.6.1) как функция от h , выведите соотношение для высоты капиллярного поднятия, обусловленного поверхностным натяжением

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r}$$

б) В предположении, что краевой угол θ на границе раздела вода—стекло близок нулю, вычислите высоту поднятия воды в капилляре диаметром 0,1 мм.

5.13. а) Из-за поверхностного натяжения давление внутри пузырька больше давления снаружи. Пусть Δp — это избыточное давление. При бесконечно малом увеличении dr радиус пузырька r совершается работа $\Delta p dV$, при этом поверхностная энергия увеличивается на γdA . Покажите, что $\Delta p = 2\gamma/r$.

б) Вычислите избыточное давление внутри водяных пузырьков радиусом 1,0 мм и 1,0 мкм.

6 ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ГАЗОВ, ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Введение

Формализм и общие термодинамические соотношения, с которыми мы познакомились в предыдущих главах, имеют широкую сферу применения. В этой главе мы покажем, как термодинамические величины могут быть вычислены для газов, жидкостей и твердых тел; изучим также некоторые фундаментальные особенности равновесия между различными фазами.

6.1. Термодинамика идеальных газов

В предыдущих главах в качестве примеров были определены многие термодинамические величины для идеального газа, как то: полная внутренняя энергия, энтропия, химический потенциал и т. д. В этом разделе мы сведем вместе все эти разрозненные результаты, полученные в приближении идеального газа. В следующем разделе покажем, каким образом соответствующие величины могут быть определены для реальных газов, т. е. когда учитываются размеры молекул и межмолекулярные силы.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Итак, начнем с уравнения состояния, а именно *уравнения состояния идеального газа*:

$$\boxed{pV = NRT} \quad (6.1.1)$$

Как показано в гл. 1, для большинства газов приближение идеального газа выполняется для плотностей $\lesssim 1$ моль/л. При таких плотностях и температуре ~ 300 К давление N_2 (г.), вычисленное исходя из уравнения состояния идеального газа, составляет 24,76 атм, тогда как давление, предсказываемое на основе более точного уравнения Ван дер Ваальса, составляет 24,36 атм, т. е. значения различаются всего лишь на несколько процентов.

ПОЛНАЯ ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Из уравнения состояния идеального газа (6.1.1) следует, что *полная внутренняя энергия при фиксированной температуре T не зависит от объема*, т. е.

энергия идеального газа зависит только от температуры. К такому заключению приводит уравнение Гельмгольца (5.2.11)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T}\right) \quad (6.1.2)$$

(Вспомним, что уравнение Гельмгольца следует из того, что энтропия есть функция от V , T и N_k .) Так как уравнение состояния идеального газа позволяет утверждать, что $p/T = (NR/V)$ независимо от T , то сразу можно записать с учетом (6.1.2), что $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Таким образом, полная внутренняя энергия $U(T, V, N)$ идеального газа не зависит от объема. Выведем для U более явное выражение. Так как молярная теплоемкость $C_V = (dU_m/dT)_V$ не зависит от T , то

$$\begin{aligned} U_{\text{ид}} &= U_0 + N \int_0^T C_V dT = U_0 + NC_V T \\ &= N(U_0 + C_V T) \end{aligned} \quad (6.1.3)$$

(В классической термодинамике постоянная U_0 не определена, но по определению энергии из теории относительности можно положить, что $U_0 = MC^2$, где M — молярная масса, N — число молей и c — скорость света. В термодинамические расчеты изменение энергии U_0 не входит в явном виде.)

ТЕПЛОЕМКОСТИ И АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Ранее были введены две молярные теплоемкости: C_V — при постоянном объеме и C_p — при постоянном давлении. В гл. 2 показано, что первое начало термодинамики приводит к следующему соотношению между молярными теплоемкостями идеального газа:

$$\boxed{C_p - C_V = R} \quad (6.1.4)$$

Для *адиабатического процесса* первое начало термодинамики дает соотношение:

$$\boxed{TV^{(1-\gamma)} = \text{const}} \quad \text{или} \quad \boxed{pV^\gamma = \text{const}} \quad (6.1.5)$$

где $\gamma = C_p/C_V$. В адиабатическом процессе, по определению, $d_e S = dQ/T = 0$. Если такой процесс происходит так, что $d_i S \approx 0$, то энтропия системы остается постоянной, поскольку $dS = d_i S + d_e S$.

ЭНТРОПИЯ, ЭНТАЛЬПИЯ И СВОБОДНЫЕ ЭНЕРГИИ

Мы уже видели, что энтропия $S(V, T, N)$ идеального газа определяется соотношением (3.7.4):

$$\boxed{S = N[s_0 + C_V \ln T + R \ln(V/N)]} \quad (6.1.6)$$

Из уравнения состояния (6.1.1) и соотношений для $U_{\text{ид}}$ и S для идеального газа непосредственно вытекают выражения для энтальпии $H = U + pV$, свободной энергии Гельмгольца $F = U - TS$ и свободной энергии Гиббса $G = U - TS + pV$ (упр. 6.1).

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Для химического потенциала идеального газа мы получили следующее выражение (5.3.6):

$$\begin{aligned}\mu(p, T) &= \mu(p_0, T) + RT \ln(p/p_0) \\ &= \mu_0 + RT \ln p\end{aligned}\quad (6.1.7)$$

где μ_0 — химический потенциал при единичном давлении. Для смеси газов полная энергия равна сумме энергий всех компонентов. То же самое можно сказать и об энтропии. Химический потенциал компонента k можно выразить через парциальное давление p_k :

$$\begin{aligned}\mu_k(p, T) &= \mu(p_0, T) + RT \ln(p_k/p_0) \\ &= \mu_{0k}(T) + RT \ln p_k\end{aligned}\quad (6.1.8)$$

Если x_k — мольная доля компонента k , то, так как $p_k = x_k p$, химический потенциал можно записать в альтернативном виде:

$$\mu_k(x_k, p, T) = \mu_k(p, T) + RT \ln x_k \quad (6.1.9)$$

где $\mu_k(p, T) = \mu_{0k}(T) + RT \ln p_k$ — химический потенциал чистого газа. Эта формула остается в силе для всех не реагирующих друг с другом компонентов системы.

ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ И ПАРАДОКС ГИББСА

Используя выражение для энтропии идеального газа, можно вычислить, насколько увеличивается энтропия при смешении двух газов. Рассмотрим два разных газа, каждый из которых занимает объем V в камере, разделенной перегородкой (рис. 6.1). Предположим, что число молей каждого газа одинаково и равно N . Полная начальная энтропия такой системы равна сумме энтропий двух газов:

$$S_{\text{нач}} = N[s_{01} + C_{V1} \ln T + R \ln(V/N)] + N[s_{02} + C_{V2} \ln T + R \ln(V/N)] \quad (6.1.10)$$

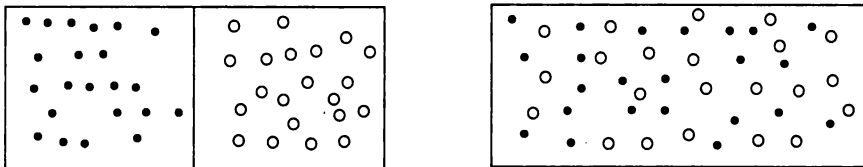


Рис. 6.1. Энтропия смешения двух неидеальных газов, сколь бы малым ни было различие между ними, определяется соотношением (6.1.12). Если же оба газа тождественны, то энтропия системы не изменяется, т. е. $\Delta S_{\text{mix}} = 0$.

Если убрать перегородку, разделяющую камеры, то два газа начнут необратимо смешиваться и энтропия системы возрастает. Когда два газа полностью смешаются и система достигнет нового состояния равновесия, каждый газ займет объем $2V$. Следовательно, полная конечная энтропия системы после смешения газов равна

$$S_{\text{кон}} = N[s_{01} + C_{V1} \ln T + R \ln(2V/N)] + N[s_{02} + C_{V2} \ln T + R \ln(2V/N)] \quad (6.1.11)$$

Разность между (6.1.10) и (6.1.11) есть энтропия смешения $\Delta S_{\text{mix}} = S_{\text{нач}} - S_{\text{кон}}$. Нетрудно видеть, что

$$\Delta S_{\text{mix}} = 2NR \ln 2 \quad (6.1.12)$$

Обобщение этого результата на неравные объемы и неравное число молей предоставляем читателю в качестве упражнения. Можно показать, что если первоначально плотности двух газов одинаковы, т. е. $(N_1/V_1) = (N_2/V_2)$, то энтропию смешения (упр. 6.2) можно представить в виде

$$\Delta S_{\text{mix}} = -RN[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \quad (6.1.13)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли газов и $N = N_1 + N_2$.

Гиббс обратил внимание на некоторую странность полученного результата. Если два газа идентичны, то состояния газов до и после удаления перегородки неотличимы. Следовательно, изменения энтропии системы после удаления перегородки не происходит, потому что начальное и конечное состояния одинаковы. Но для двух нетождественных газов, сколь бы малым ни было различие между ними, изменение энтропии системы после удаления перегородки определяется соотношением (6.1.12). Обычно, в большинстве физических систем, малое изменение одной величины приводит к малому изменению другой (зависимой) величины. Иначе обстоит дело с энтропией смешения; даже совершенно незначительное различие между двумя газами приводит к изменению энтропии на $2NR \ln 2$. Если газы идентичны, то ΔS_{mix} скачком падает до нуля. Такое скачкообразное поведение энтропии смешения часто называют **парадоксом Гиббса**.

Энтропию смешения можно также получить, пользуясь статистической формулой $S = k \ln W$, введенной в гл. 3 (разд. Д.3.1). Рассмотрим газ, содержащий $(N_1 + N_2)$ молей, т. е. $(N_1 + N_2)N_A$ молекул. Для такого газа обмен молекулами между двумя частями камеры не приводит к различным микросостояниям, поскольку все молекулы газа одинаковы и нельзя отделить молекулы $N_1 N_A$ от $N_2 N_A$. Но если N_2 молей этого газа заменить N_2 молей другого газа, то обмен молекулами двух различных газов соответствует их переходу в другое микросостояние. Следовательно, газовая смесь, состоящая из N_1 молей одного газа и N_2 молей другого (отличного от первого), обладает дополнительными микросостояниями по сравнению с $(N_1 + N_2)$ молями одного и того газа. В том, что эти дополнительные микросостояния порождают энтропию смешения (6.1.13), можно убедиться, воспользо-

шись формулой $S = k \ln W$. Число дополнительных микросостояний в смеси равно

$$W_{\text{mix}} = \frac{(N_A N_1 + N_A N_2)!}{(N_A N_1)!(N_A N_2)!} \quad (6.1.14)$$

где введение числа Авогардо N_A позволяет перейти от числа молей к числу молекул. Используя формулу Стрилинга $\ln N! \approx N \ln N - N$, нетрудно показать, что (упр. 6.2)

$$\Delta S_{\text{mix}} = k \ln W_{\text{mix}} = -k N_A (N_1 + N_2) [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \quad (6.1.15)$$

где x_1 и x_2 — молярные доли. Соотношение (6.1.15) тождественно соотношению (6.1.13), так как $R = k N_A$ и $N = N_1 + N_2$. Этот вывод показывает, что соотношение (6.1.13) для энтропии смешения является следствием только того, что два компонента системы нетождественны.

6.2. Термодинамика реальных газов

Как ни полезно приближение идеального газа, однако оно не учитывает конечные размеры молекул и межмолекулярные силы. Когда плотность газа увеличивается, уравнение состояния идеального газа не позволяет предсказывать с достаточной точностью соотношение между объемом, давлением и температурой; поэтому возникает необходимость в использовании других уравнений состояния, которые давали бы более точное описание. А если теория учитывает размеры молекул и существование межмолекулярных сил, то такая теория называется теорией реального газа.

Учет межмолекулярных сил приводит к таким соотношениям для полной внутренней энергии U , между молярными теплоемкостями C_p и C_v , уравнению для адиабатических процессов и другим термодинамическим соотношениям, которые уже весьма отличаются от соотношений для идеального газа. В этом разделе мы покажем, что термодинамические величины для реального газа могут быть выведены из уравнения состояния, учитывающего размеры молекул и межмолекулярные силы.

Уравнение Ван дер Ваальса, учитывающее межмолекулярные силы и размеры молекул, и критические параметры p_c , $V_{m,c}$ и T_c были введены в гл. 1:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (6.2.1a)$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_{m,c} = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (6.2.16)$$

где V_m — молярный объем. Уравнение Ван дер Ваальса (6.2.1a) не единственное уравнение, предложенное для описания реальных газов. Известны и другие уравнения и соответствующие критические параметры. Приведем некоторые из них.

Уравнение Бертло:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2} \quad (6.2.2a)$$

$$p_c = \frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}, \quad V_{m,c} = 3b, \quad T_c = \frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{1/2} \quad (6.2.2b)$$

Уравнение Дитеричи:

$$p = \frac{RT e^{-a/RTV_m}}{V_m - b} \quad (6.2.3a)$$

$$p_c = \frac{a}{4e^2 b^2}, \quad V_{m,c} = 2b, \quad T_c = \frac{a}{4Rb} \quad (6.2.3b)$$

где a и b — постоянные, аналогичные постоянным Ван дер Ваальса, которые, как показано выше, связаны с критическими параметрами. Еще одним часто используемым соотношением является предложенное Каммерлинг-Оннесом **вириальное уравнение**. Оно представляет давление в виде степенного ряда по молярной плотности $\rho = N/V$:

$$p = RT \frac{N}{V} \left[1 + B(T) \left(\frac{N}{V} \right) + C(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right] \quad (6.2.4)$$

где $B(T)$ и $C(T)$ — функции от температуры, называемые **вириальными коэффициентами**, которые можно измерить экспериментально и табулировать. Как и следовало ожидать, соотношение (6.2.4) при малых плотностях вырождается в уравнение состояния идеального газа. Постоянные Ван дер Ваальса a и b могут быть связаны (упр. 6.4) с вириальными коэффициентами $B(T)$ и $C(T)$. Таким образом, вириальные коэффициенты можно вычислить по постоянным Ван дер Ваальса. Таблицы вириальных коэффициентов $B(T)$ и $C(T)$ приведены в источнике данных [F]. Так как уравнение состояния идеального газа выполняется при низких давлениях, вириальное уравнение можно представить в виде

$$p = RT \frac{N}{V} [1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots] \quad (6.2.5)$$

Сравнивая (6.2.4) с (6.2.5), делаем вывод, что в линейном приближении справедливо: $B = B'RT$ ¹⁾.

¹⁾ Уравнение состояния (6.2.4) получило название лейденского варианта, (6.2.5) — берлинского. Эти уравнения могут быть получены при использовании теоремы вириала Клаузиуса. Термин «вириальный» происходит от латинского *vis* (множественное число *vires*), что означает «сила». Вириальные коэффициенты характеризуют отклонение реальной системы от идеальной в результате действия межмолекулярных сил. Вириальные коэффициенты B и B' характеризуют парные взаимодействия, поэтому они называются вторыми, C и C' — третьими, так как характеризуют тройные столкновения. Коэффициенты могут быть рассчитаны в рамках статистической термодинамики, если известен потенциал межмолекулярного взаимодействия и размер молекул. — *Прим. ред.*

ПОЛНАЯ ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Для реальных газов из-за межмолекулярных взаимодействий энергия перестает быть функцией только температуры. Поскольку энергия взаимодействия между молекулами зависит от расстояния между молекулами, изменение объема (при фиксированной температуре) вызывает ее изменение, т. е. для реального газа $(\partial U/\partial V)_T$ не обращается в нуль. Межмолекулярные силы имеют малый радиус действия. При небольших плотностях газов, так как молекулы находятся на больших расстояниях друг от друга, силы межмолекулярного взаимодействия малы. Когда плотность газа близка к нулю, энергия реального газа $U_{\text{реал}}$ стремится к энергии идеального газа $U_{\text{ид}}$. Явное выражение для $U_{\text{реал}}$ можно получить из уравнения Гельмгольца $(\partial U/\partial V)_T = T^2[\partial/\partial T(p/T)]_V$, которое выполняется для всех систем (не только для газов). После интегрирования уравнение Гельмгольца приводит к соотношению

$$U_{\text{реал}}(T, V, N) = U_{\text{реал}}(T, V_0, N) + \int_{V_0}^V T^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \frac{p}{T} \right)_V dV \quad (6.2.6)$$

Чтобы записать его в удобной форме, заметим, что при фиксированном N и объеме $V_0 \rightarrow \infty$ плотность стремится к нулю, а $U_{\text{реал}}$ стремится к энергии идеального газа $U_{\text{ид}}$, задаваемой соотношением (6.1.3). Таким образом, соотношение (6.2.6) можно представить в виде

$$U_{\text{реал}}(T, V, N) = U_{\text{ид}}(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \frac{p}{T} \right)_V dV \quad (6.2.7)$$

Если, используя уравнение состояния, можно вычислить $[\partial/\partial T(p/T)]_V$, то открывается возможность для получения явных выражений для $U_{\text{реал}}$. Например, энергию реального газа можно получить из уравнения Ван дер Ваальса. Нетрудно видеть, что из (6.2.1) следует, что $p/T = NR/(V - Nb) - a(N/V)^2(1/T)$. Подставляя это выражение в (6.2.7), находим

$$U_{\text{ВдВ}}(T, V, N) = U_{\text{ид}}(T, N) + \int_{\infty}^V a \left(\frac{N}{V} \right)^2 dV$$

где $U_{\text{ВдВ}}$ — энергия газа Ван дер Ваальса. Вычисляя интеграл, получаем

$$U_{\text{ВдВ}}(V, T, N) = U_{\text{ид}} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 V \quad (6.2.8)$$

Записав энергию в таком виде, видим, что энергия межмолекулярных взаимодействий составляет $a(N/V)^2$ на единицу объема. При возрастании объема $U_{\text{ВдВ}}$ стремится к $U_{\text{ид}}$.

ТЕПЛОЕМКОСТИ C_p И C_V

Если известна молярная внутренняя энергия U_m газа, то можно вычислить теплоемкость при постоянном объеме $C_V = (\partial U_m/\partial T)_V$. Для реального га-

за можно воспользоваться соотношением (6.2.7), чтобы получить следующее выражение для C_V :

$$C_{V,\text{реал}} = \left(\frac{\partial U_{\text{реал}}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_{\text{ид}}}{\partial T} \right)_V + \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} \right)_V dV$$

которое после явного вычисления производных во втором слагаемом, содержащем интеграл, преобразуется к виду

$$C_{V,\text{реал}} = C_{V,\text{ид}} + \int_{\infty}^V T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV \quad (6.2.9)$$

Если уравнение состояния, например уравнение Ван дер Ваальса, задано, то интеграл в (6.2.9) может быть вычислен, и получаем явное выражение для C_V . Соотношение (6.2.9) показывает, что *при любом уравнении состояния, в котором p — линейная функция от T , справедливо $C_{V,\text{реал}} = C_{V,\text{ид}}$* . В частности, это утверждение имеет место и для уравнения Ван дер Ваальса. Энергия межмолекулярных взаимодействий зависит от расстояния между молекулами или плотности (N/V). Поскольку этот параметр не изменяется при постоянном V , межмолекулярные силы не оказывают влияние на C_V ; теплоемкость C_V есть изменение кинетической энергии на единичное изменение температуры.

Кроме того, если известно уравнение состояния, то можно вычислить изотермическую сжимаемость κ_T , молярный объем V_m и коэффициент объемного расширения α (определяемые соотношениями (5.4.5) и (5.4.6) соответственно). Далее из общего соотношения

$$C_p - C_V = \frac{TV_m\alpha^2}{\kappa_T} \quad (6.2.10)$$

[см. (5.4.10)] можно найти C_p . Таким образом, используя формулы (6.2.9) и (6.2.10), получаем возможность вычислить из уравнения состояния обе молярные теплоемкости реального газа.

АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Для идеального газа, как показано в гл. 2, в случае адиабатического процесса $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ или $pV^{\gamma} = \text{const}$ (соотношения (2.3.11) и (2.3.12)), где $\gamma = C_p/C_V$. Аналогичное уравнение можно вывести и для реального газа. Адиабатический процесс определен соотношением $dQ = 0 = dU + pdV$. Рассматривая U как функцию от V и T , последнее соотношение можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + pdV = 0 \quad (6.2.11)$$

Так как $(\partial U / \partial T)_V = NC_V$, где N — число молей газа, соотношение (6.2.11) можно представить в виде

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = -NC_V dT \quad (6.2.12)$$

Вычислив производную в правой части уравнения Гельмгольца (5.2.11), как нетрудно видеть, получим: $[(\partial U/\partial V)_T + p] = T(\partial p/\partial T)_V$ (упр. 6.5). Кроме того, в гл. 5 было показано (5.4.7), что $(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\kappa_T$. Используя эти два соотношения, можно преобразовать (6.2.12) к виду

$$\frac{T\alpha}{\kappa_T}dV = -NC_VdT \quad (6.2.13)$$

Чтобы ввести $\gamma = C_p/C_V$, воспользуемся следующей общей формулой (5.4.10), также выведенной в гл. 5:

$$C_p - C_V = \frac{T\alpha^2 V_m}{\kappa_T} \quad (6.2.14)$$

где V_m — молярный объем. Из (6.2.13) и (6.2.14) получаем

$$N \frac{C_p - C_V}{V\alpha} dV = -NC_VdT \quad (6.2.15)$$

где использована подстановка $V_m = V/N$. После деления обеих частей последнего соотношения на C_V с учетом $\gamma = C_p/C_V$ получаем простое выражение

$$\frac{\gamma - 1}{V} dV = -\alpha dT \quad (6.2.16)$$

Вообще говоря, γ мало зависит от объема или давления, поэтому эту величину можно считать постоянной и, проинтегрировав (6.2.16), получить

$$(\gamma - 1) \ln V = - \int \alpha(T) dT + C \quad (6.2.17)$$

где α записана как явная функция от T ; C — постоянная интегрирования. То же выражение можно записать в виде

$$\boxed{V^{\gamma-1} e^{\int \alpha(T) dT} = \text{const}} \quad (6.2.18)$$

Соотношение (6.2.18) выполняется для всех газов. Для идеального газа $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p = 1/T$. Подставляя α в (6.2.16), получаем уже знакомое уравнение $TV^{\gamma-1} = \text{const}$. Если p — линейная функция от T , как это следует из уравнения Ван дер Ваальса, $C_{V,\text{реал}} = C_{V,\text{ид}}$ (6.2.9), а с учетом (6.2.14) получаем

$$\gamma - 1 = \frac{T\alpha^2 V_m}{C_{V,\text{ид}}\kappa_T} \quad (6.2.19)$$

Если уравнение состояния реального газа известно, то α и γ можно вычислить (численно, а не аналитически) как функции от T , и соотношение (6.2.18) между T и V для адиабатического процесса может быть записано в явном виде.

СВОБОДНЫЕ ЭНЕРГИИ ГЕЛЬМГОЛЬЦА И ГИББСА

Метод, которым мы воспользовались для вывода соотношения (6.2.7) между $U_{\text{ид}}$ и $U_{\text{реал}}$, можно применить и для вывода соотношения между свободными энергиями Гельмгольца и Гиббса идеального и реального газов. Основная идея заключается в том, что при $p \rightarrow 0$ или $V \rightarrow \infty$ термодинамические величины реального газа переходят в соответствующие термодинамические величины идеального газа. Рассмотрим свободную энергию Гельмгольца F . Так как $(\partial F/\partial V)_T = -p$ (5.1.6), выполняется общее выражение

$$F(T, V, N) = F(T, V_0, N) - \int_{V_0}^V p dV \quad (6.2.20)$$

Разность значений F для реального и идеального газов при любых T , V и N можно получить следующим образом. Запишем соотношение (6.2.20) для реального и идеального газов и вычтем одно из другого. Нетрудно видеть, что

$$F_{\text{реал}}(T, V, N) - F_{\text{ид}}(T, V, N) = F_{\text{реал}}(T, V_0, N) - F_{\text{ид}}(T, V_0, N) - \int_{V_0}^V (p_{\text{реал}} - p_{\text{ид}}) dV \quad (6.2.21)$$

Так как $\lim_{V_0 \rightarrow \infty} [F_{\text{реал}}(V_0, T, N) - F_{\text{ид}}(V_0, T, N)] = 0$, можно записать (6.2.21) в виде

$$F_{\text{реал}}(T, V, N_k) - F_{\text{ид}}(T, V, N_k) = - \int_{\infty}^V (p_{\text{реал}} - p_{\text{ид}}) dV \quad (6.2.22)$$

где замена N на N_k явно указывает, что это выражение выполняется и для многокомпонентной системы. Аналогично можно также показать, что

$$G_{\text{реал}}(T, p, N_k) - G_{\text{ид}}(T, p, N_k) = - \int_0^p (V_{\text{реал}} - V_{\text{ид}}) dp \quad (6.2.23)$$

В качестве примера вычислим F , используя уравнение Ван дер Ваальса $p_{\text{реал}} = p_{\text{ВдВ}} = NRT/(V - bN) - aN^2/V^2$. Подставляя это выражение вместо $p_{\text{реал}}$ в (6.2.22) и интегрируя, получаем

$$F_{\text{ВдВ}}(T, V, N) = F_{\text{ид}}(T, V, N) - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 V - NRT \ln \left(\frac{V - Nb}{V} \right) \quad (6.2.24)$$

где

$$\begin{aligned} F_{\text{ид}} &= U_{\text{ид}} - TS_{\text{ид}} \\ &= U_{\text{ид}} - TN[s_0 + C_V \ln T + R \ln(V/N)] \end{aligned} \quad (6.2.25)$$

Подставляя (6.2.25) в (6.2.24) и упрощая (упр. 6.10), преобразуем (6.2.24) к виду

$$\begin{aligned} F_{\text{ВдВ}} &= F_{\text{ид}} - a(N/V)^2 V - TN\{s_0 + C_V \ln T + R \ln[(V - Nb)/N]\} \\ &= U_{\text{ВдВ}} - TN\{s_0 + C_V \ln T + R \ln[(V - Nb)/N]\} \end{aligned} \quad (6.2.26)$$

где $U_{\text{ВдВ}}(V, T, N) = U_{\text{ид}} - a(N/V)^2 V$ (6.2.8). Аналогично, используя уравнение Ван дер Ваальса, можно вычислить свободную энергию Гиббса реального газа.

ЭНТРОПИЯ

Энтропию реального газа можно получить из соотношений (6.2.7) и (6.2.21) для $U_{\text{реал}}$ и $F_{\text{реал}}$, так как $F_{\text{реал}} = U_{\text{реал}} - TS_{\text{реал}}$. Используя уравнение Ван дер Ваальса, для энтропии $S_{\text{ВдВ}}$ реального газа в (6.2.26) можно записать:

$$S_{\text{ВдВ}}(T, V, N) = N\{s_0 + C_V \ln T + R \ln[(V - Nb)/N]\} \quad (6.2.27)$$

Сравним (6.2.24) с формулой для энтропии идеального газа (6.1.6); единственное различие здесь состоит в том, что энтропийная составляющая газа Ван дер Ваальса, в которую входит объем, имеет вид $(V - Nb)$ вместо V .

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Химический потенциал для реального газа можно вывести из выражения (6.2.23) для свободной энергии Гиббса. Так как химический потенциал компонента k равен $\mu_k = (\partial G / \partial N_k)_{p, T}$, после дифференцирования (6.2.23) по N_k получаем

$$\mu_{k, \text{реал}}(T, p) - \mu_{k, \text{ид}}(T, p) = \int_0^p (V_{m, k, \text{реал}} - V_{m, k, \text{ид}}) dp \quad (6.2.28)$$

где $V_{m, k} \equiv (\partial V / \partial N_k)_{p, T}$ — парциальный молярный объем компонента k . Для простоты рассмотрим случай, когда имеется один газ. Чтобы сравнить молярный объем идеального газа $V_{m, \text{ид}} = RT/p$ с молярным объемом реального газа $V_{m, \text{реал}}$, введем **фактор сжимаемости** Z , который, по определению, удовлетворяет соотношению

$$\boxed{V_{m, \text{реал}} = ZRT/p} \quad (6.2.29)$$

Для идеального газа $Z = 1$; отклонение Z от 1 указывает на неидеальность системы. Химический потенциал может быть выражен через Z следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{реал}}(T, p) &= \mu_{\text{ид}}(T, p) + RT \int_0^p \left(\frac{Z - 1}{p} \right) dp \\ &= \mu_{\text{ид}}(p_0, T) + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + RT \int_0^p \left(\frac{Z - 1}{p} \right) dp \end{aligned} \quad (6.2.30)$$

где для химического потенциала идеального газа использовано соотношение (6.1.7) $\mu(p, T) = \mu_0 + RT \ln p$. Химический потенциал может быть также выражен через летучесть (**фугитивность**) f , введенную Г. Н. Льюисом. Чтобы сохранить в случае реального газа выражение для химического потенциала, аналогичное выражение для химического потенциала идеального газа, Льюис ввел летучесть

$$\mu_{\text{реал}}(p, T) = \mu_{\text{ид}}(p, T) + RT \ln \left(\frac{f}{p} \right) \quad (6.2.31)$$



Г. Н. Льюис. (Публикуется с разрешения Emilio Segré Visual Archives, American Institute of Physics.)

где f — летучесть. Чтобы при очень низком давлении выражение (6.2.30) переходило в выражение для идеального газа, должно выполняться условие: $\lim_{p \rightarrow 0} (f/p) = 1$. Сравнивая (6.2.30) и (6.2.31), получаем

$$\ln \left(\frac{f}{p} \right) = \int_0^p \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp \quad (6.2.32)$$

Фактор сжимаемости Z можно вычислить, исходя из различных соотношений, например из уравнения Ван дер Ваальса или вириального уравнения (6.2.5). Так, если воспользоваться вириальным уравнением, то

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \left[1 + \frac{B'(T)p}{RT} + \frac{C'(T)p^2}{RT} + \dots \right] \quad (6.2.33)$$

Подставляя (6.2.33) в (6.2.32) до второго порядка по p , находим

$$\ln \left(\frac{f}{p} \right) = \frac{B'(T)p}{RT} + \frac{C'(T)p^2}{2RT} + \dots \quad (6.2.34)$$

В общем случае члены порядка p^2 малы, и ими можно пренебречь, после чего можно воспользоваться соотношением (6.2.34) для химического потенциала реального газа $\mu_{\text{реал}}$ [(6.2.34) следует подставить в (6.2.31)]:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{реал}}(p, T) &= \mu_{\text{ид}}(p, T) + RT \ln \left(\frac{f}{p} \right) \\ &= \mu_{\text{ид}}(p, T) + B'(T)p + \dots\end{aligned}\quad (6.2.35)$$

Правую часть этого соотношения можно выразить через вириальный коэффициент B разложения (6.2.4), если в главном члене разложения положить $B = B'RT$. Итак,

$$\mu_{\text{реал}} = \mu_{\text{ид}}(p, T) + \frac{B}{RT}p + \dots \quad (6.2.36)$$

Соотношения (6.2.34) и (6.2.35) выражают химический потенциал реального газа через вириальные коэффициенты. Аналогичные вычисления можно было бы провести, исходя из уравнения Ван дер Ваальса.

Явные выражения можно также получить, используя соотношение $(\partial F / \partial N)_{T, V} = \mu(V, T)$. Уравнение Ван дер Ваальса позволяет представить химический потенциал как функцию молярной плотности $n = (N/V)$ и температуры T (упр. 6.9):

$$\mu(n, T) = (u_0 - 2an) + \left(\frac{C_V}{R} + \frac{1}{1 - nb} \right) RT - T \left[s_0 + C_V \ln T - R \ln \left(\frac{n}{1 - bn} \right) \right] \quad (6.2.37)$$

ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Наконец, для понимания природы химического равновесия реальных газов полезно вычислить химическое сродство этих систем, где молекулы газов вступают в химическую реакцию. Для реального газа сродство реакции $A = - \sum \nu_k \mu_k$ можно записать, используя соотношение (6.2.28) для химического потенциала:

$$A_{\text{реал}} = A_{\text{ид}} - \sum_k \nu_k \int_0^p (V_{k, \text{м, реал}} - V_{k, \text{м, ид}}) dp \quad (6.2.38)$$

Это выражение позволяет вычислить константы равновесия для реагирующих реальных газов. Поскольку парциальный молярный объем $V_{k, \text{м, ид}}$ для всех газов равен RT/p , то соотношение (6.2.38) можно представить в виде

$$A_{\text{реал}} = A_{\text{ид}} - \sum_k \nu_k \int_0^p \left(V_{k, \text{м, реал}} - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (6.2.39)$$

Приведенные выше величины позволяют описать всю термодинамику реальных газов, если параметры реальных газов, например постоянные Ван дер Ваальса или вириальные коэффициенты, известны.

6.3. Термодинамические величины и соотношения для чистых жидкостей и твердых тел

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Для чистых твердых тел и жидкостей, известных под общим названием *конденсированных фаз*, объем определяется размерами молекул и межмолекулярными силами; он слабо меняется в зависимости p и T . Так как размеры молекул и межмолекулярные силы весьма специфичны для каждой системы, универсального уравнения состояния не существует. Соотношение между V , T и p можно выразить через коэффициент объемного расширения α и изотермическую сжимаемость κ_T , определяемые по формулам (5.4.5) и (5.4.6). Если объем V рассматривать как функцию от p и T , т. е. как $V(p, T)$, то

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \alpha V dT - \kappa_T V dp \quad (6.3.1)$$

Для твердых тел и жидкостей величины α и κ_T малы. Для жидкостей $\alpha \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\kappa_T \approx 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$, для твердых тел $\alpha \approx 10^{-5} - 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\kappa_T \approx 10^{-6} - 10^{-7} \text{ атм}^{-1}$. (Для некоторых жидкостей и твердых тел эти величины приведены в табл. 6.1.) Кроме того, заметим, что на α и κ_T почти не влияют температурные изменения в интервале до $\sim 100 \text{ K}$ и изменения давления в интервале до $\sim 50 \text{ атм}$. Это позволяет, проинтегрировав уравнение (6.3.1), получить следующее уравнение состояния:

$$\begin{aligned} V(p, T) &= V(p_0, T_0) \exp[\alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)] \\ &\approx V(p_0, T_0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)] \end{aligned} \quad (6.3.2)$$

Таблица 6.1. Коэффициент объемного расширения α и изотермическая сжимаемость κ_T для некоторых жидкостей и твердых тел

Вещество	$\alpha, 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\kappa_T, 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$
Вода	2,1	49,6
Бензол	12,4	92,1
Ртуть	1,8	38,7
Этанол	11,2	76,8
Тетрахлорметан	12,4	90,5
Медь	0,501	0,735
Алмаз	0,030	0,187
Железо	0,354	0,597
Свинец	0,861	2,21

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И СООТНОШЕНИЯ

При термодинамическом подходе отличительная особенность твердых тел и жидкостей состоит в том, что μ , S и H очень мало зависят от давления p ,

и, следовательно, практически их можно считать функциями T при заданном N . Если энтропию рассматривать как функцию от p и T , то

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (6.3.3)$$

Первое слагаемое $(\partial S/\partial T)_p = NC_p/T$ связано с экспериментально измеряемой теплоемкостью C_p . Связь второго слагаемого с α можно установить следующим образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G(p, T)}{\partial T} \right)_p \right)_T = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G(p, T)}{\partial p} \right)_T \right)_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V\alpha \quad (6.3.4)$$

Сделав эти замечания, можно представить соотношение (6.3.3) в виде

$$dS = \frac{NC_p}{T} dT - \alpha V dp \quad (6.3.5)$$

Откуда после интегрирования получаем

$$S(p, T) = S(0, 0) + N \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - N \int_0^p \alpha V_m dp \quad (6.3.6)$$

где мы воспользовались тем, что $V = NV_m$. (То, что $S(0, 0)$ вполне определена, гарантируется теоремой Нернста.) Так как V_m и α слабо изменяются в зависимости от p , третий член в соотношении (6.3.6) можно приближенно заменить выражением $N\alpha V_m p$. При $p = 1$ –10 атм этот член мал по сравнению со вторым. Для воды $V_m = 18,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ и $\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. При $p = 10 \text{ бар} = 10 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $\alpha V_m p \approx 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$. В то же время $C_p \approx 75 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$. При $T \rightarrow 0$ C_p стремится к нулю и энтропия S принимает конечное значение; при $p = 1 \text{ атм}$ и $T = 298 \text{ К}$ молярная энтропия воды составляет $\sim 70 \text{ Дж}/\text{К}$. Таким образом, ясно, что третий член в (6.3.6), содержащий p , несуществен по сравнению со вторым. Так как такая ситуация обычно имеет место для твердых тел и жидкостей, можно записать

$$S(p, T) = S(0, 0) + N \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (6.3.7)$$

где C_p представлена в виде явной функции от T . Знание зависимости $C_p(T)$ позволяет получить энтропию для чистого твердого тела или жидкости. Заметим, что интеграл в (6.3.7) равен $\int_0^T d_e S$, так как $(NC_p dT/T) = dQ/T = d_e S$.

Химический потенциал конденсированных фаз может быть получен из уравнения Гиббса—Дюгема $d\mu = -S_m dT + V_m dp$ (5.2.4). Интегрируя это выражение, получаем

$$\begin{aligned} \mu(p, T) &= \mu(p_0, T_0) - \int_{T_0}^T S_m(T) dT + \int_{p_0}^p V_m dp \\ &= \mu(T) + V_m p \equiv \mu(T) + RT \ln a \end{aligned} \quad (6.3.8)$$

где предполагается, что $V_m = \text{const}$. И в этом случае также можно показать, что член, содержащий p , мал по сравнению с первым членом, который является функцией от T . Для воды при $p = 1$ атм $V_m p = 1,8$ Дж/моль, в то время как первый член ~ 280 кДж/моль. Если, следуя определению активности a , записать $V_m p = RT \ln a$, то станет ясно, что для жидкостей и твердых тел активность близка 1.

Аналогичным образом можно получить другие термодинамические величины, например энтальпию H и свободную энергию Гельмгольца F .

ТЕПЛОЕМКОСТИ

Ясно, что для вычисления энтропии и других термодинамических величин необходимо знать зависимости теплоемкостей вещества от температуры и давления. Детальное знакомство с теорией теплоемкостей (что потребовало бы основательных знаний по статистической механике) выходит за рамки нашей книги. Мы ограничимся лишь кратким изложением теории теплоемкостей твердого тела Петера Дебая — подхода, ведущего к приближенной общей теории. В жидкостях ситуация более сложная, так как в жидкости нет ни полного молекулярного беспорядка, как в газе, ни дальнего порядка, как в твердом теле.

По теории Дебая, теплоемкость C_V чистого твердого тела определяется формулой

$$C_V = 3RD(T, \theta) \quad (6.3.9)$$

где D — функция от отношения (T/θ) . Температура θ (называется *температурой Дебая — пер.*) зависит в основном от химического состава твердого тела и в весьма малой степени от давления. При увеличении отношения (T/θ) (т. е. когда $T \gg \theta$ — пер.) функция Дебая $D(T/\theta)$ стремится к единице, и для всех твердых тел $C_V = 3R$. То, что теплоемкости твердых тел стремятся к одному и тому же значению, было замечено задолго до Дебая; это явление получило название закона Дюлонга—Пти. При низких температурах, когда $(T/\theta) < 0,1$ (т. е. $T \ll \theta$), функция Дебая имеет вид:

$$D\left(\frac{T}{\theta}\right) \approx \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (6.3.10)$$

Таким образом, при низких температурах теплоемкости пропорциональны третьей степени температуры. Экспериментально было показано, что это верно для многих твердых тел. Если теплоемкость C_V известна, то теплоемкость C_p можно найти из общего соотношения $C_p - C_V = TV_m \alpha^2 / \kappa_T$. Более подробные сведения на эту тему можно найти в книге [1]. Термодинамику твердых тел и жидких смесей мы рассмотрим в гл. 8.

Литература

1. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics, 4th ed. — London: Longman, 1967, p. 542. (Русский перевод: Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966.)

Источники данных

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

Примеры

Пример 6.1. Покажите, что теплоемкость C_V для газа Ван дер Ваальса такая же, как для идеального газа.

Решение. Соотношение между теплоемкостями C_V для реального и идеального газов (6.2.9) имеет вид

$$C_{V,\text{реал}} = C_{V,\text{ид}} + \int_{\infty}^V T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV$$

Для 1 моля газа Ван дер Ваальса

$$p = \frac{RT}{(V-b)} - a \frac{1}{V^2}$$

Видно, что p — линейная функция от T , поэтому $(\partial^2 p / \partial T^2)_V = 0$ и интеграл в выражении, связывающем $C_{V,\text{реал}}$ и $C_{V,\text{ид}}$, равен нулю. Следовательно, $C_{V,\text{реал}} = C_{V,\text{ид}}$.

Пример 6.2. Вычислите полную внутреннюю энергию реального газа, пользуясь уравнением Бертло (6.2.2а).

Решение. Внутреннюю энергию реального газа можно вычислить, используя соотношение (6.2.7):

$$U_{\text{реал}}(T, V, N) = U_{\text{ид}}(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} \right)_V dV$$

Запишем уравнение Бертло (6.2.2а)

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$$

Преобразуем интеграл в записанном выше выражении для внутренней энергии $U_{\text{реал}}$:

$$\int_{\infty}^V T^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = - \int_{\infty}^V \frac{aN^2}{V^2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T^2} \right) dV = \int_{\infty}^V \frac{2aN^2}{T} \frac{1}{V^2} dV = - \frac{2aN^2}{TV}$$

$$\text{Следовательно, } U_{\text{реал}}(T, V, N) = U_{\text{ид}}(T, N) - \frac{2aN^2}{TV}.$$

Упражнения

6.1. Выведите следующие явные выражения для идеального газа:

а) $F(T, V, N) = U - TS$ как функция от T , V и N .

б) $G = U - TS + pV$ как функция от p , T и N .

в) Воспользуйтесь соотношением $\mu = (\partial F / \partial N)_{V, T}$ и выведите выражение для μ как функции от молярной плотности (N/V) и температуры T . Покажите также, что $\mu = \mu_0(T) + RT \ln p$, где $\mu_0(T)$ — функция от T .

6.2. а) Выведите общее выражение для энтропии смешения двух неидеальных газов с равными молярными плотностями (N/V) , если число молей каждого газа равно N_1 и N_2 и они первоначально занимают объемы V_1 и V_2 . Покажите также, что энтропию смешения можно записать в виде логарифмической функции $\Delta S_{\text{mix}} = -RN[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$, где x_1 и x_2 — концентрация газов в мольных долях, N — полное число молей.

б) Пользуясь формулой Стирлинга $\ln N! \approx N \ln N - N$, выведите (6.1.15) из (6.1.14).

6.3. Для азота N_2 критические параметры равны: $p_c = 33,5$ атм, $T_c = 126,3$ К и $V_{m,c} = 90,1 \cdot 10^{-3}$ л/моль. Пользуясь соотношениями (6.2.1а)–(6.2.3б), вычислите постоянные a и b для уравнений Ван дер Ваальса, Бертло и Дитеричи. Постройте для этих трех уравнений графики зависимости p – V_m в интервале $V_m = 0,1$ – 10 л при T : а) 300 К, б) 200 К и в) 100 К. Прокомментируйте различия между кривыми.

6.4. Пользуясь уравнением Ван дер Ваальса, запишите давление как функцию молярной плотности (N/V) . В предположении, что величина $b(N/V)$ мала, а также используя разложение

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 \dots$$

сходящееся при $x < 1$, выведите уравнение, аналогичное вириальному уравнению:

$$p = RT \frac{N}{V} \left[1 + B(T) \left(\frac{N}{V} \right) + C(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right]$$

Сравнив оба разложения в ряд для p , покажите, что постоянные Ван дер Ваальса a и b и вириальные коэффициенты $B(T)$ и $C(T)$ связаны соотношениями

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad \text{и} \quad C = b^2$$

6.5. Покажите, что уравнение Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} \right)_V$$

можно записать в другом виде

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

6.6. а) В предположении, что для CO_2 в приближении идеального газа внутренняя энергия определяется формулой $U = C_V NT$, где $C_V = 28,46$ Дж/К, вычислите разность ΔU между $U_{\text{ид}}$ и $U_{\text{ВдВ}}$ для $N = 1$, $T = 30$ К при $V = 0,5$ л. Сколько процентов составляет отклонение ΔU от $U_{\text{ид}}$?

б) Пользуясь пакетом программ Maple/Mathematica, постройте для 1 моля CO_2 трехмерную диаграмму отношения $(\Delta U/U_{\text{ид}})$ в диапазоне $V = 22,0 \div 0,50$ л при $T = 200 \div 500$ К.

6.7. Выведите (6.2.9) из (6.2.7), а также формулу для C_V реального газа:

$$C_{V,\text{реал}} = \left(\frac{\partial U_{\text{реал}}}{\partial T} \right)_V$$

6.8. Пользуясь уравнением Ван дер Ваальса, выведите для CO_2 :

а) формулу для фактора сжимаемости Z . При $T = 300$ К и $N = 1$ с помощью пакета программ Mathematica/Maple постройте зависимость Z от V в диапазоне $V = 22,0 \div 0,5$ л.

б) явное выражение для разности $(F_{\text{ВдВ}} - F_{\text{ид}})$ для 1 моля CO_2 как функции от T и V (если T измеряется в кельвинах, V — в литрах, то $(F_{\text{ВдВ}} - F_{\text{ид}})$ — в джоулях).

6.9. Используя соотношение

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}$$

покажите, что для газа Ван дер Ваальса справедливо:

$$\mu(n, T) = (u_0 - 2an) + \left[\frac{C_V}{R} + \frac{1}{1 - nb} \right] RT - T \left[s_0 + C_V \ln T - R \ln \left(\frac{n}{1 - bn} \right) \right]$$

где $n = (N/V)$.

6.10. Выведите (6.2.26) из (6.2.24) и (6.2.25).

7 ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Введение

Переход из жидкой фазы в твердую или из твердой в жидкую вызван выделением или поглощением теплоты. В XVIII в. Джозеф Блэк обнаружил, что такие превращения происходят при определенной температуре (им соответствует температура кипения или температура плавления) и что существует скрытая теплота, связанная с фазовыми превращениями. При подходящих условиях фазы вещества могут сосуществовать в состоянии теплового равновесия. Понять природу состояния теплового равновесия и то, как оно зависит от давления и температуры, можно, обратившись к началам термодинамики.

В точке, где происходит фазовый переход, некоторые термодинамические величины, например энтропия, изменяются скачком. На основе этих и других свойств фазовые переходы в различных материалах могут быть классифицированы как переходы I и II рода. В настоящее время исследования фазовых переходов выделились в обширную интересную область науки, причем в 1960–1970-е гг. здесь произошло несколько весьма важных событий. В этой главе изложены лишь некоторые из фундаментальных результатов. Более подробные сведения относительно фазовых переходов можно почерпнуть из книг, посвященных теории фазовых переходов [1–3].

7.1. Фазовое равновесие и фазовые диаграммы

Условия (температура и давление), при которых вещество существует в различных фазах (газ, жидкость или твердое тело), наглядно показывает **фазовая диаграмма**. Простая фазовая диаграмма представлена на рис. 7.1. При подходящих температуре и давлении две фазы могут сосуществовать в термодинамическом равновесии. Термодинамическое исследование фазового равновесия приводит ко многим интересным и полезным результатам, например позволяет установить, как температура кипения или температура замерзания жидкости зависит от приложенного давления.

Начнем с рассмотрения равновесия между жидкой и газообразной фазами (рис. 7.1, б). Рассматриваемая система закрыта и при фиксированной температуре состоит только из жидкости и пара, находящихся в равновесии. На рис. 7.2 изображены p - V -изотермы системы пар — жидкость. Область сосуществования жидкой фазы и пара соответствует горизонтальному участку BC изотермы. При $T > T_c$ этот горизонтальный участок исчезает; фазы пара и жидкости становятся тождественны. Горизонтальные участки каждой изотермы на рис. 7.2 соответствуют точкам на равновесной кривой BC фазовой диа-

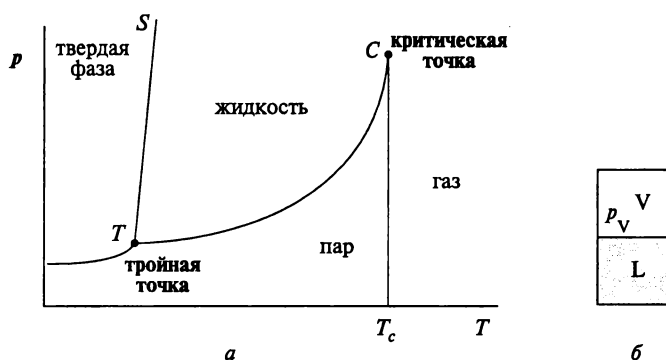


Рис. 7.1. a — фазовая диаграмма однокомпонентной системы включает равновесные p — T -кривые (во всех точках на этих кривых химические потенциалы равновесных фаз равны), тройную точку T и критическую точку C . T_c — критическая температура, выше которой газ невозможно перевести в жидкое состояние, увеличивая давление. b — жидкость в равновесии со своим паром.

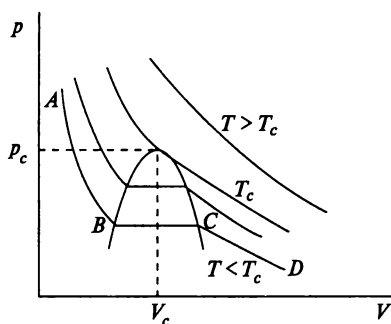


Рис. 7.2. Изотермы газа с критическим состоянием. T_c — критическая температура, выше которой газ невозможно перевести в жидкое состояние, увеличивая давление. На горизонтальном участке, например BC , жидкая фаза и пар сосуществуют.

граммы на рис. 7.1. Когда температура приближается к T_c , равновесие приближается к критическому состоянию C .

Рассмотрим теперь **гетерогенную систему**, в которой две фазы занимают разные объемы. При этих условиях жидкость необратимо превращается в пар или наоборот; процесс идет до тех пор, пока между двумя фазами не наступает равновесие. Обмен веществом между двумя фазами можно рассматривать как «химическую реакцию», уравнение которой условно запишем в виде¹⁾



¹⁾ Т. е. пар \rightleftharpoons жидкость. Принято обозначать: газ — G, пар — V, жидкую фазу — L, твердую — S. Обмен веществом между фазами при постоянстве температуры, давления и состава фаз называется фазовой реакцией. Фазовые реакции используют для количественного описания превращения фаз. — Прим. ред.

Пусть μ_k^V и μ_k^L — химические потенциалы вещества k в двух фазах. Индексы «V» и «L» означают паровую и жидкую фазы. В равновесии производство энтропии любым необратимым процессом должно обратиться в нуль. Отсюда следует, что химическое сродство, соответствующее фазовому переходу жидкость — пар, должно обратиться в нуль, т. е.

$$A = \mu_k^L(p, T) - \mu_k^V(p, T) = 0$$

$$\mu_k^L(p, T) = \mu_k^V(p, T) \quad (7.1.2)$$

где в явном виде указано, что оба химических потенциала — функции от давления и температуры. Давление паровой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью, называется *давлением насыщенного пара*. Из равенства химических потенциалов следует, что, когда жидкость находится в равновесии со своим паром, давление и температура не являются независимыми переменными, и поэтому на фазовой диаграмме и появляется **равновесная кривая TC** (рис. 7.1, а).

Ясно, что равенство химических потенциалов (7.1.2) должно выполняться между любыми двумя фазами, находящимися в равновесии. Если бы имелось P фаз, то выполнялось бы общее условие равновесия

$$\mu_k^1(p, T) = \mu_k^2(p, T) = \mu_k^3(p, T) = \dots \mu_k^P(p, T) \quad (7.1.3)$$

На рис. 7.1, а можно заметить еще одну интересную особенность: имеется **критическая точка C** , в которой заканчивается равновесная кривая TC (между жидкой и паровой фазами.) Если температура газа выше T_c , то газ невозможно сжимать (перевести в жидкость) путем увеличения давления: при увеличении давления плотность возрастает, но *переход* в конденсированную фазу *не происходит*. В отличие от этого случая для перехода между твердой и жидкой

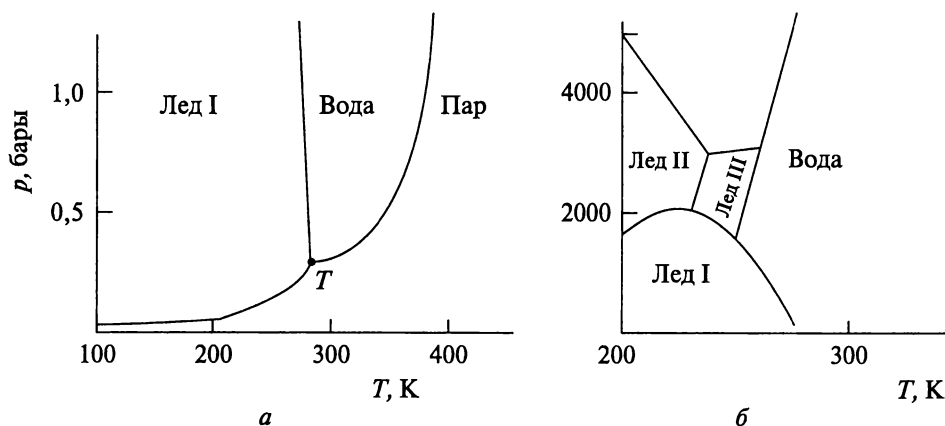


Рис. 7.3. Фазовая диаграмма воды при обычном (а) и высоком (б) давлениях (масштаб выбран условно). При высоких давлениях твердая фаза (лед) может существовать в различных модификациях (б). Тройная точка воды: $p = 0,006$ бар и $T = 273,16$ К; критическая точка: $p_c = 218$ бар, $T_c = 647,3$ К.

фазами не существует критической точки; это связано с тем, что твердая фаза обладает определенной кристаллической структурой, тогда как жидкая фаза такой структурой не обладает. Переход между твердой фазой и жидкостью всегда четко определен именно благодаря тому, что при этом происходит резкое изменение в геометрическом расположении частиц (атомов) с соблюдением законов симметрии.

Изменение в твердой фазе необязательно означает переход в жидкость. Твердое тело может существовать в различных фазах¹⁾. Термодинамически фазовый переход идентифицируется по резкому изменению свойств, например удельных теплоемкостей. На языке молекулярной теории фазовые переходы соответствуют различным расположениям атомов, т. е. различным кристаллическим структурам. Например, при очень высоких давлениях лед существует в различных структурах — все они различные твердые фазы воды. Фазовая диаграмма воды представлена на рис. 7.3.

УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА

Температура на равновесных кривых соответствует температуре перехода вещества из одной фазы в другую (при заданном давлении). Таким образом, если получено явное соотношение между давлением и температурой, определяющее равновесную кривую, то тем самым известно, как изменяется с давлением температура кипения или температура замерзания (плавления). Пользуясь условием равновесия (7.1.2), можно получить явное выражение для равновесной кривой. Пусть в системе две фазы 1 и 2. Из уравнения Гиббса — Дюгема $d\mu = -S_m dT + V_m dp$ можно вывести дифференциальное соотношение между давлением p и температурой T системы. Из (7.1.3) ясно, что для компонента k выполняется равенство $d\mu_k^1 = d\mu_k^2$, следовательно,

$$-S_{m1}dT + V_{m1}dp = -S_{m2}dT + V_{m2}dp \quad (7.1.4)$$

где молярные величины для двух фаз указаны индексами «1» и «2». Из (7.1.4) следует²⁾, что

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_{m1} - S_{m2})}{(V_{m1} - V_{m2})} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T(V_{m1} - V_{m2})} \quad (7.1.5)$$

Разность молярных энтропий между двумя фазами мы выразили через энтальпию фазового перехода $S_{m1} - S_{m2} = \Delta H_{\text{ф.п.}}/T$, где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ — молярная энталь-

¹⁾ Полиморфных модификациях. — *Прим. ред.*

²⁾ Поскольку теплота сублимации больше теплоты испарения, то, как следует из (7.1.5), в тройной точке производная dp/dT изменяется скачком и на зависимости $p = f(T)$ имеет место излом (рис. 7.1 и 7.3, а). — *Прим. ред.*

Таблица 7.1. Энтальпия плавления и испарения некоторых веществ при $p = 1$ бар ($= 10^5$ Па $= 0,987$ атм)^{а)}

Вещество	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж/моль}$	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/моль}$
He	0,95 ^{б)}	0,021	4,22	0,082
H ₂	14,01	0,12	20,28	0,46
O ₂	54,36	0,444	90,18	6,820
N ₂	63,15	0,719	77,35	5,586
Ar	83,81	1,188	87,29	6,51
CH ₄	90,68	0,941	111,7	8,18
C ₂ H ₅ OH	156	4,60	351,4	38,56
CS ₂	161,2	4,39	319,4	26,74
CH ₃ OH	175,3	3,16	337,2	35,27
NH ₃	195,4	5,652	239,7	23,35
CO ₂	217,0	8,33	194,6	25,23
Hg ₂	234,3	2,292	629,7	59,30
CCl ₄	250,3	2,5	350	30,0
H ₂ O	273,15	6,008	373,15	40,656
Ga	302,93	5,59	2676	270,3
Ag	1 235,08	11,3	2485	257,7
Cu	1 356,6	13,0	2840	306,7

^{а)} Вещества приведены в таблице в порядке увеличения температуры плавления; более полные данные см. [D, F, G].

^{б)} Под давлением.

пия фазового перехода (испарения, плавления или сублимации¹⁾) (табл. 7.1). Таким образом, получаем **уравнение Клапейрона**²⁾

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_m} \quad (7.1.6)$$

где ΔV_m — разность *молярных объемов* двух фаз. Температура T в этом уравнении есть температура фазового перехода, т. е. это может быть температура кипения, температура плавления и т. д. Уравнение Клапейрона показывает, как температура фазового перехода изменяется с давлением. При переходе из твердой фазы в жидкую происходит увеличение молярного объема; при увеличении давления температура замерзания повышается; если молярный объем уменьшается, то при увеличении давления температура замерзания понижается.

¹⁾ А также полиморфного превращения. — *Прим. ред.*

²⁾ Уравнение (7.1.6) называется уравнением Клапейрона — Клаузиуса. Вначале Клапейрон, анализируя экспериментальные данные, пришел к выводу, что $dp/dT = \text{const} \cdot \Delta H_{\text{ф.п.}}/\Delta V_m$. Чему равна константа в то время, Клапейрон не смог сказать ничего определенного, так как еще не была ясна эквивалентность теплоты и работы и для них использовали различные единицы. Впоследствии Клаузиус показал, что в величину константы входят механический эквивалент теплоты и абсолютная температура, а при соответствующем выборе единиц измерения оно может быть записано в виде (7.1.6). Уравнение (7.1.8) — частный случай (7.1.6); его также называют уравнением Клапейрона — Клаузиуса или Клаузиуса — Клапейрона. — *Прим. ред.*

УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА — КЛАПЕЙРОНА

Для фазового перехода жидкость — пар уравнение Клапейрона еще более упрощается. При этом переходе $V_{m,L} \ll V_{m,G}$. Следовательно, разность $(V_{m,G} - V_{m,L})$ можно аппроксимировать величиной $V_{m,G}$. Уравнение Клапейрона при этом упрощается и принимает следующий вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{TV_{m,G}} \quad (7.1.7)$$

В качестве первого приближения можно выбрать молярный объем идеального газа $V_{m,G} = RT/p$. Подставляя это выражение вместо $V_{m,G}$ и учитывая, что $dp/p = d(\ln p)$, получаем уравнение Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2} \quad (7.1.8)$$

Это уравнение применимо и к твердому веществу, находящемуся в равновесии со своим паром (например, при сублимации иода), так как молярный объем паровой фазы много больше молярного объема твердой фазы. Для твердой фазы, находящейся в равновесии со своим паром, $\Delta_v H$ заменяется $\Delta_{sub} H$. Иногда уравнение Клаузиуса — Клапейрона записывают в интегральном виде:

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7.1.9)$$

Как показано на рис. 7.4, уравнение (7.1.8) или (7.1.9) показывает, как изменяется с давлением температура кипения жидкости. Когда находящаяся под внешним давлением жидкость кипит, пузырьки, содержащие пар (который находится в равновесии с жидкостью), образуются при условии, если

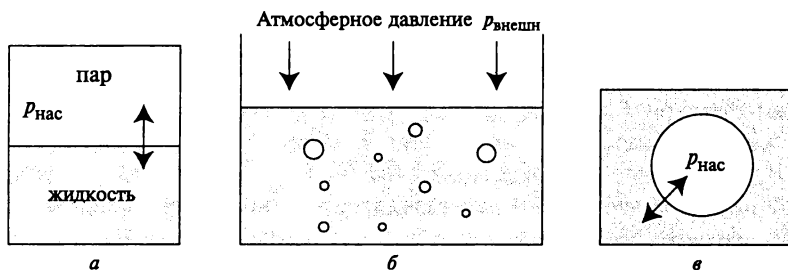


Рис. 7.4. Равновесие между жидкой фазой и паром. а — изолированная система, которая содержит жидкость в равновесии с паром; давление пара $p_{нас}$ называется давлением насыщенного пара. б — жидкость, находящуюся под давлением $p_{внешн}$ (обычно это атмосферное давление), нагревают, и пузырьки пара могут образоваться, только если $p_{нас} = p_{внешн}$; жидкость «закипает». в — пар внутри пузырька — насыщенный пар, находящийся в равновесии с жидкостью, как в случае изолированной системы (а).

$p \geq p_{\text{внешн}}$. Именно тогда жидкость и «закипает». Если же $p < p_{\text{внешн}}$, то пузырьки не могут образовываться — они «схлопываются». Температура, при которой $p = p_{\text{внешн}}$, называется температурой кипения $T_{\text{кип}}$ ¹⁾. Следовательно, в уравнениях (7.1.8) и (7.1.9) можно интерпретировать p как давление, под которым находится жидкость, а T — как температуру кипения. Из уравнений (7.1.8) и (7.1.9) следует, что при понижении давления $p_{\text{внешн}}$ температура кипения жидкости понижается.

7.2. Правило фаз Гиббса и теорема Дюгема

До сих пор мы рассматривали равновесие между двумя фазами одного вещества. Если же в равновесии находятся много веществ, или компонентов, и более чем две фазы, то химический потенциал каждого компонента в каждой из фаз должен быть одинаков (если данный компонент присутствует в этой фазе). В однофазной системе, где имеется, например, только газ, интенсивные переменные — давление и температура — могут изменяться независимо. Но когда в равновесии находятся две фазы, например пар и жидкость, p и T перестают быть независимыми. Так как химические потенциалы двух фаз должны быть равны, т. е. $\mu^1(p, T) = \mu^2(p, T)$, независима только одна из двух интенсивных переменных. В однокомпонентной системе при равновесии жидкость — пар p и T связаны соотношением (7.1.9). Число независимых интенсивных переменных связано с числом фаз, находящихся в равновесии, и числом компонентов в системе.

Независимые интенсивные переменные, определяющие состояние системы, называются **степенями свободы**²⁾. Гиббс обнаружил, что существует общее соотношение между числом степеней свободы f , числом фаз P и числом компонентов C ³⁾:

$$f = C - P + 2 \quad (7.2.1)$$

Убедиться в этом можно следующим образом. Пусть система находится при некоторой фиксированной температуре T . Тогда можно определить по уравнению состояния плотность, которая при этом будет выражена как число молей на единицу объема. Теперь, когда задана плотность, состав системы может быть определен в мольных долях. Таким образом, для каждой фазы давление p , температура T и число C мольных долей компонента x_k^i (верхний индекс i указывает фазу, а нижний индекс k — компонент) — те интенсивные переменные, с помощью которых может быть задано состояние системы. Всего в каждой фазе i содержится C компонентов, но число независимых переменных, указывающих этот состав, всего $C - 1$, так как $\sum_{k=1}^C x_k^i = 1$. Система, содержащая C компонентов и P фаз, определяется по составу всего $P(C - 1)$ независимыми переменными x_k^i . Поскольку состояние системы определяется

¹⁾ Если $p_{\text{внешн}} = 1$ атм, то $T_{\text{кип}}$ называют нормальной температурой кипения. — *Прим. ред.*

²⁾ Точнее термодинамическими степенями свободы, термодинамической вариантностью или просто вариантностью системы. Если $f = 0$, систему называют невариантной, при $f = 1$ — моновариантной, $f = 2$ — бивариантной. — *Прим. ред.*

³⁾ С математической точки зрения число переменных (f) равно числу уравнений ($C + 2$) минус число фаз (P). — *Прим. ред.*

еще давлением p и температурой T , то общее число независимых переменных составляет $P(C - 1) + 2$. Все P фаз компонента k находятся в равновесии, и соответствующие химические потенциалы во всех фазах должны быть равными:

$$\mu_k^1(p, T) = \mu_k^2(p, T) = \mu_k^3(p, T) = \dots = \mu_k^P(p, T) \quad (7.2.2)$$

где, как и прежде, верхний индекс указывает фазу, а нижний — компонент. Можно записать также равенства (7.2.2) для каждого компонента системы; они образуют систему из $(P - 1)$ уравнений. Для C компонентов имеем всего $C(P - 1)$ равенств между химическими потенциалами, которые уменьшают число независимых интенсивных переменных на $C(P - 1)$. Таким образом, общее число независимых степеней свободы составляет

$$f = P(C - 1) + 2 - C(P - 1) = C - P + 2$$

Если какой-то компонент a не существует в одной из фаз b , то соответствующая мольная доля $x_a^b = 0$, тем самым число независимых переменных уменьшается на единицу. Число ограничивающих условий (7.2.2) при этом также сокращается на единицу. Таким образом, число степеней свободы в целом не изменяется.

В качестве иллюстрации правила фаз Гиббса рассмотрим равновесие между твердой, жидкой и газообразной фазами чистого вещества, т. е. однокомпонентную систему. В этом случае $C = 1$ и $P = 3$, что дает $f = 0$. Следовательно, при таком равновесии свободных интенсивных переменных нет; известно только одно давление и одна температура, при которой три фазы могут сосуществовать. Это — так называемая **тройная точка** (рис. 7.1). В тройной точке H_2O $T = 273,16$ К и $p = 611$ Па = $6,11 \cdot 10^3$ бар. Эта единственная точка сосуществования трех фаз воды используется для создания температурной шкалы¹⁾.

Если различные компоненты системы к тому же химически реагируют, участвуя в R независимых реакциях, то наряду с равенствами (7.2.2) следует записать R равенств, которые учитывают химическое равновесие, т. е. каждое химическое сродство R реакций при химическом равновесии равно нулю.

$$A_1 = A_2 = A_3 = \dots = A_R = 0 \quad (7.2.3)$$

Следовательно, число степеней свободы уменьшается в этом случае еще на R , и получаем

$$f = C - R - P + 2 \quad (7.2.4)$$

В более старых формулировках правила фаз вместо разности $(C - R)$ используется термин «число независимых компонентов». В таких реакциях, как $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + 2\text{C}$, количества веществ B и C определяются тем, какое количество

¹⁾ В международной практической температурной шкале (МПТШ) основной, но не единственной реперной точкой является тройная точка воды. Принято, что температура тройной точки $273,16$ К представляет собой точное значение, которое не должно изменяться с усовершенствованием экспериментальных методов измерения. Кроме того, используется большое количество вторичных реперных точек, температуры в которых могут постоянно уточняться. Например, температура тройной точки водорода $13,8 \pm 0,01$ К, температура плавления золота $1337,58 \pm 0,20$ К. Промежуточные температуры определяются с помощью эмпирических шкал. — *Прим. ред.*

вещества А превратилось в вещества В и С. В этом случае мольные доли веществ В и С связаны между собой соотношением $x_C = 2x_B$. Это дополнительное ограничение, которое зависит от начального состава системы, уменьшает число степеней свободы еще на единицу.

Помимо правила фаз, открытого Гиббсом, существует еще одно общее замечание, сделанное Пьером Дюгемом в его книге «*Traité élémentaire de Mécanique Chimique*» («Элементарный курс химической динамики») и получившее название **теоремы Дюгема**. Оно гласит:

При любом числе фаз, компонентов и химических реакций, если начальное число молей N_k всех компоненты задано, равновесное состояние закрытой системы полностью определяется двумя независимыми переменными.

Теорему Дюгема можно доказать. Состояние всей системы определяется давлением p , температурой T и числом молей N_k^i , где верхний индекс указывает одну из P фаз, а нижний — один из C компонентов; т. е. всего имеется CP молей в P фазах. Таким образом, общее число переменных равно $CP + 2$. Учитывая ограничения на эти переменные, для фазового равновесия каждого из компонентов k получаем равенства

$$\mu_k^1 = \mu_k^2 = \mu_k^3 = \dots = \mu_k^P \quad (7.2.5)$$

т. е. всего $(P - 1)$ соотношений для каждого компонента или $C(P - 1)$ соотношений для системы. Кроме того, так как суммарное число молей каждого компонента N_k во всех фазах задано, для каждого из k компонентов выполняется соотношение $\sum_{i=1}^P N_k^i = N_{\Sigma k}$ (таких соотношений всего C). Таким образом, общее число ограничений равно $C(P - 1) + C$ и общее число независимых уравнений $CP + 2 - C(P - 1) - C = 2$.

Этот вывод остается в силе и в том случае, если включить в рассмотрение химические реакции, так как каждая реакция α добавляет новую независимую переменную ξ_α (степень полноты реакции) и одновременно налагает ограничение, учитывающее химическое равновесие в этой реакции: $A_\alpha = 0$. Таким образом, в сумме число независимых переменных не изменяется.

Сравним правило фаз Гиббса и теорему Дюгема. Правило фаз Гиббса определяет полное число независимых интенсивных переменных. Теорема Дюгема определяет полное число независимых интенсивных и экстенсивных переменных в закрытой системе¹⁾.

¹⁾ Для учета изменений интенсивных и экстенсивных переменных в гетерогенных системах вводится полная вариантность F — величина, не зависящая от числа фаз; $F = C + 2$. Связано это с тем, что с изменением числа фаз одновременно и на столько же изменяется число переменных и число связей между ними. Полную вариантность системы используют для описания фазовых реакций. Последние представляют собой изменение состояний системы, при которых температура, давление и составы фаз остаются постоянными, но происходит перераспределение массы фаз при сохранении общей массы каждого компонента. Примерами фазовых реакций могут быть, например, эвтектическая кристаллизация или перегонка азеотропа.

Если на экстенсивные переменные наложены i ограничений, то $F = C + 2 - i$. В закрытой системе отсутствует обмен веществом с окружающей средой, т. е. $\sum \delta n_i = 0$, $i = 1, 2, \dots, C$. Поэтому $i = C$ и $F = 2$. Таким образом, получаем утверждения теоремы Дюгема как частный случай выражения для полной инвариантности. Двумя изменяющимися экстенсивными величинами в фазовых переходах первого рода будут объем и энтропия. — *Прим. ред.*

7.3. Двухкомпонентные и трехкомпонентные системы

На рис. 7.1 показана фазовая диаграмма однокомпонентной системы. Фазовые диаграммы двух- и трехкомпонентных систем имеют более сложный вид. В этом разделе мы рассмотрим примеры двух- и трехкомпонентных систем.

ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА ИЗ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ, НАХОДЯЩИХСЯ В РАВНОВЕСИИ СО СВОИМ ПАРОМ

Пусть дана смесь двух жидкостей, т. е. система состоит из двух компонентов А и В, находящихся в равновесии со своим паром. Такая система содержит две фазы и два компонента. Согласно правилу фаз Гиббса, такая система имеет две степени свободы. В качестве этих степеней свободы можно выбрать давление p и мольную долю x_A компонента А. Таким образом, если система находится при постоянном давлении, то каждому составу, определенному мольной долей x_A , соответствует температура T , при которой две фазы находятся в равновесии. Например, если приложенное к системе давление составляет 0,5 бар, то жидкость находится в равновесии со своим паром только при определенной температуре T .

Если приложенное давление равно атмосферному, то получаем температуру кипения данного вещества. На рис. 7.5 кривая *I* показывает температуру кипения как функцию от состава смеси (мольной доли x_A); температуры кипения компонентов А и В обозначены T_A и T_B . Кривая *II* показывает состав пара при каждой температуре кипения. При кипении жидкой смеси состава M пар имеет состав, соответствующий точке N . Если этот пар собрать и превратить в жидкость (сконденсировать), то температура кипения полученной жидкости соответствует точке O . Таким образом, при многократном повторении этого процесса конденсат обогащается компонентом В (более летучим компонентом).

АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ

Зависимость температуры кипения от состава жидкой и паровой фаз, как это показано на рис. 7.5, выполняется не для всех двухкомпонентных смесей. Для

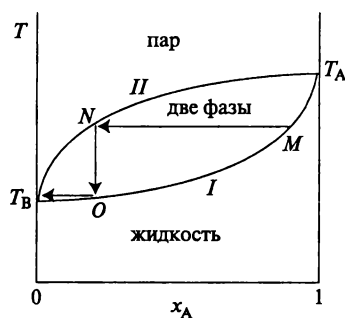


Рис. 7.5. Температура кипения смеси двух жидкостей (например, смесь бензола и толуола) как функция состава.

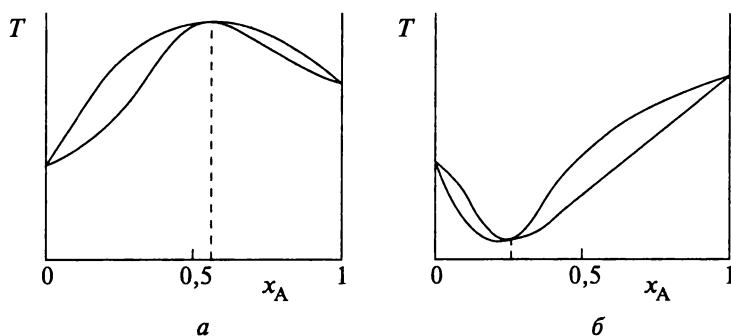


Рис. 7.6. Температура кипения как функция состава жидкой и паровой фаз бинарной смеси с азеотропом. Азеотропная смесь соответствует точке, в которой пар и жидкая фаза имеют один и тот же состав, а температура кипения такой смеси проходит через максимум (а) или минимум (б).

многих жидких смесей зависимость температуры кипения от мольной доли x_A имеет другой вид (рис. 7.6). В этом случае существует состав смеси x_A , при котором жидкость и пар над ней имеют одинаковый состав. Такие системы называются **азеотропными смесями (азеотропами)**¹⁾. Компоненты азеотропных смесей невозможно разделить с помощью перегонки (дистилляции). Пусть, например, для случая, представленного на рис. 7.6, а, состав жидкости находится слева от максимума. Если такую смесь доводят до кипения и пар конденсируют, то получают новую жидкую смесь, обогащенную компонентом В, а остаток после отгонки части исходной жидкой смеси обогащается компонентом А, т. е. состав остатка смещается к азеотропному составу. Таким образом, многократное повторение операций испарения и конденсации приводят к получению чистого компонента В и азеотропной смеси, а не чистого компонента А и чистого компонента В, как это было в случае испарения двухкомпонентной смеси без азеотропа (рис. 7.5). Предоставляем читателю в качестве упражнения проанализировать в этом отношении рис. 7.6, б. Азеотропный состав и соответствующие температуры кипения для двухкомпонентных смесей приведены в литературе [F]. Обратите внимание на то, что температура кипения азеотропной смеси соответствует экстремуму (максимуму или минимуму) на зависимости $T - x$. Такой ход кривых обусловлен термодинамическими при-

¹⁾ Азеотропный — дословно нераздельно кипящий; поэтому растворы, которые при заданных температуре или давлении в состоянии равновесия имеют различные составы жидкости и пара во всем интервале концентраций, называются **зеотропными**, т. е. раздельно кипящими. Первые бинарные азеотропы открыл Дальтон в 1810 г. Он заметил, что в конце перегонки водных растворов соляной и азотной кислот температура кипения и состав дистиллята остаются неизменными. Долгое время считали, что азеотропные растворы встречаются редко. Оствальд в учебнике по общей химии, изданном в 1887 г., чтобы подчеркнуть необычность явления, назвал азеотропные смеси «исключительными растворами». На самом деле азеотропия — весьма распространенное явление: по современным данным около 50% жидких систем азеотропны. Положение азеотропной точки меняется с изменением температуры или давления тем в большей степени, чем сильнее различаются парциальные молярные теплоты испарения, что следует из законов Вревского. Возможна ситуация, когда азеотропная точка «выйдет» за край фазовой диаграммы и азеотропный раствор станет зеотропным. — Прим. ред.

Таблица 7.2. Примеры азеотропных смесей А + В^{а)}

Компонент В	Температура кипения, °С		
	компонент В (чистое вещество)	азеотропная смесь	Состав, % (масс.)
Компонент А: вода H ₂ O ($T_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$, $p = 1$ бар)			
Хлористый водород HCl	−85	108,58	20,22
Азотная кислота HNO ₃	86	120,7	67,7
Этанол C ₂ H ₅ OH	78,32	78,17	96
Компонент А: ацетон (CH ₃) ₂ CO ($T_{\text{кип}} = 56,15^\circ\text{C}$, $p = 1$ бар)			
Циклогексан C ₆ H ₁₂	80,75	53,0	32,5
Метилацетат CH ₃ COOCH ₃	57,0	55,8	51,7
n-Гексан C ₆ H ₁₄	68,95	49,8	41
Компонент А: метанол CH ₃ OH ($T_{\text{кип}} = 64,7^\circ\text{C}$, $p = 1$ бар)			
Ацетон (CH ₃) ₂ CO	56,15	55,5	88
Бензол C ₆ H ₆	80,1	57,5	60,9
Циклогексан C ₆ H ₁₂	80,75	53,9	63,9

^{а)} Более полные данные по азеотропным смесям приведены в источнике данных [F].

чинами, которые в общем виде были указаны Гиббсом, а позднее Коноваловым и Дюгемом. Явление, о котором идет речь, получило название **закона Гиббса — Коновалова** [4]:

При постоянном давлении в процессе равновесной эволюции двухкомпонентной системы температура сосуществования жидкости и пара проходит через экстремум, когда состав обеих фаз одинаков.

Мы не будем обсуждать здесь закон Гиббса — Коновалова. Более подробно с этим можно ознакомиться по учебнику [4]. Азеотропные смеси образуют важный класс растворов, термодинамические свойства которых мы рассмотрим более подробно в гл.8. Некоторые примеры азеотропных смесей приведены в табл. 7.2.

РАСТВОРЫ В РАВНОВЕСИИ С ЧИСТЫМИ ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ: ЭВТЕКТИКА

В качестве следующего примера рассмотрим равновесие твердая фаза–жидкость в двухкомпонентной системе, содержащей компоненты А и В, которые смешиваются, когда находятся в жидком состоянии, но не смешиваются в твердом состоянии. Всего в рассматриваемой системе три фазы: жидкая фаза А + В, твердая фаза А и твердая фаза В.

Чтобы разобраться, какие равновесия могут осуществиться в такой системе, рассмотрим отдельно равновесия в каждой из двухфазных систем: твердая фаза одного из компонентов А или В — жидкая фаза. После этого уже перейдем

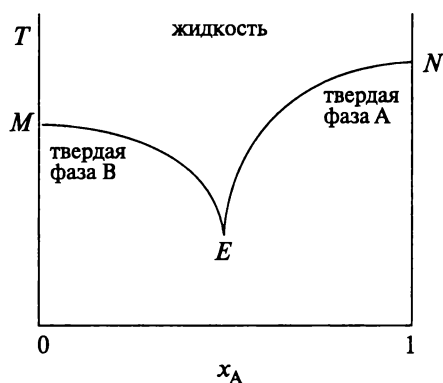


Рис. 7.7. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с тремя фазами. Система имеет только одну степень свободы. При фиксированном давлении три фазы — жидкость, твердая фаза А и твердая фаза В — находятся в равновесии в **эвтектической точке** E . Кривая ME определяет равновесие между твердой фазой В и жидкостью, а кривая NE — равновесие между твердой фазой А и жидкостью. Точка пересечения E определяет равновесный состав и температуру, при которой все три фазы находятся в равновесии.

к случаю трех фаз. Согласно правилу фаз Гиббса, в случае двух компонентов и двух фаз число степеней свободы равно двум. В качестве этих двух степеней свободы можно выбрать давление и состав. Например, если мольная доля x_A и давление заданы, то равновесная температура также задана. Если давление поддерживается при определенном значении (например, атмосферное давление), то получаем равновесную кривую, связывающую T и x_A . Две кривые, соответствующие твердой фазе А в равновесии с жидкостью и твердой фазе В в равновесии с жидкостью, представлены на рис. 7.7. На этой диаграмме вдоль кривой EN твердая фаза А находится в равновесии с жидкой фазой; вдоль кривой EM твердая фаза В находится в равновесии с жидкой фазой. Точка пересечения E этих двух кривых называется **эвтектической точкой**¹⁾, а соответствующий состав и температура — **эвтектическим составом** и **эвтектической температурой**.

Теперь рассмотрим сосуществование трех фаз (жидкая фаза А + В, твердая фаза А и твердая фаза В). Согласно правилу фаз Гиббса, такая система имеет только одну степень свободы. Выберем в качестве этой степени свободы давление. Если давление сохранять постоянным, то существует только одна точка (T, x_A) , где могут существовать в равновесии три фазы одновременно. Это и есть эвтектическая точка, т. е. точка, в которой химические потенциалы твердой фазы А, твердой фазы В и жидкой фазы А + В равны. Так как химические потенциалы твердых фаз и жидкостей слабо зависят от температуры, эвтектический состав и эвтектическая температура также меняются не особенно сильно.

¹⁾ Эвтектическая — дословно легко плавящаяся. — *Прим. ред.*

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Гиббс предложил изображать состав трехкомпонентного раствора точками внутри равностороннего треугольника, сторона которого принята за 1. Рассмотрим систему, содержащую три компонента А, В и С. Как показано на рис. 7.8, точке P соответствует состав (в мольных долях) x_A , x_B и x_C . Для того чтобы определить этот состав, надо провести из точки P прямые, параллельные сторонам равностороннего треугольника. Длины этих отрезков соответствуют мольным долям x_A , x_B и x_C . Предоставляем читателю в качестве упражнения доказать, что построение Гиббса обеспечивает равенство $x_A + x_B + x_C = 1$. При таком представлении состава трехкомпонентной смеси справедливы три утверждения:

1. Вершины А, В и С соответствуют чистым веществам.
2. Прямые, параллельные стороне треугольника, соответствуют серии трехкомпонентных систем, в которых содержание одного компонента (т. е. одна из мольных долей) остается постоянным.
3. Прямые, проведенные через вершину треугольника к противоположной стороне, соответствуют серии систем, в которых отношение мольных долей двух компонентов остается постоянным.

Изменения какого-нибудь свойства трехкомпонентного раствора можно представить с помощью трехмерного графика, в основании которого лежит треугольная диаграмма составов (рис. 7.8), а высота соответствует изображаемому свойству.

В качестве примера рассмотрим систему А – В – С, образующую две фазы: раствор, содержащий А, В и С, и твердую фазу компонента В в равновесии с раствором. Итак, в системе три компонента и две фазы, следовательно, сис-

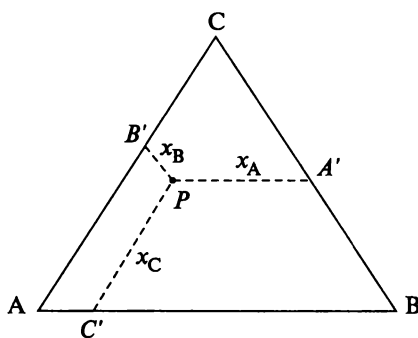


Рис. 7.8. Составы тройной системы, состоящей из компонентов А, В и С, могут быть представлены с помощью треугольной диаграммы, где $x_A + x_B + x_C = 1$. Диаграмма имеет вид равностороннего треугольника, сторона которого принята за 1. Составы изображаются точками внутри треугольника. Например, точка P указывает состав в мольных долях компонентов, что соответствует длинам отрезков, параллельных сторонам треугольника. В качестве упражнения можно показать, что для любой точки P : $PA' + PB' + PC' = 1$.

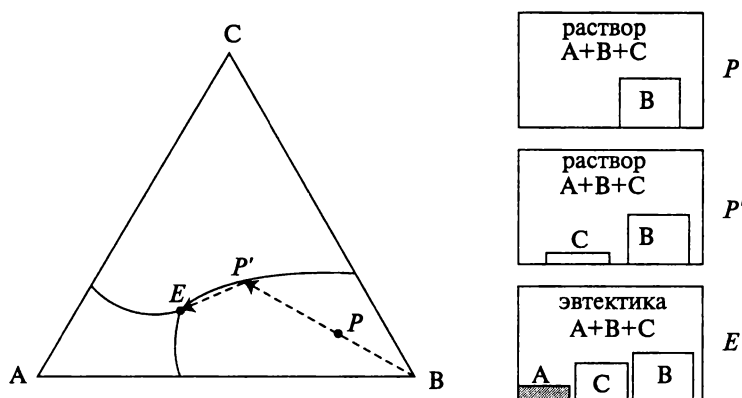


Рис. 7.9. Фазовая диаграмма тройной системы, показывающая, как меняется состав раствора при охлаждении системы. В точке P система состоит из двух фаз — раствора ($A + B + C$) в равновесии с твердой фазой B . При понижении температуры состав раствора смещается по линии PP' . В точке P' начинает кристаллизироваться компонент C , и состав раствора смещается по кривой $P'E$ до тех пор, пока не достигает тройной эвтектической точки E , в которой все компоненты начинают кристаллизоваться.

тема обладает тремя степенями свободы, в качестве которых можно выбрать давление, x_A и x_B . На рис. 7.9 точке P соответствует состав раствора при температуре T . При понижении температуры отношение x_A/x_B сохраняется, а компонент B все больше переходит в твердую фазу. Это означает (см. третье утверждение), что точка P , которая указывает состав раствора, должна менять свое положение вдоль прямой BP в направлении, указанном стрелкой. При понижении температуры система достигает точки P' , в которой компонент C начинает кристаллизоваться. Система при этом состоит из двух твердых фаз и одной жидкой (раствор), т. е. обладает двумя степенями свободы. Состав системы теперь ограничен линией $P'E$. При дальнейшем понижении температуры компонент A также начинает кристаллизоваться в точке E , которая соответствует эвтектической температуре. Система при этом обладает лишь одной степенью свободы. При эвтектической температуре и эвтектическом составе все три компонента кристаллизуются в эвтектических пропорциях.

7.4. Построение Максвелла и правило рычага

Читатель, должно быть, заметил, что изотермы, получаемые из уравнения состояния, например из уравнения Ван дер Ваальса, не совпадают с изотермами на рис. 7.2 в той части кривой, которая горизонтальна, т. е. там, где сосуществуют жидкая и паровая фазы. Горизонтальный участок кривой соответствует состоянию, которое физически реализуется при сжатии газа при температуре ниже критической. Используя условие равенства химических потенциалов жидкой и твердой фаз в состоянии равновесия, Максвелл сумел определить положение горизонтального участка кривой.

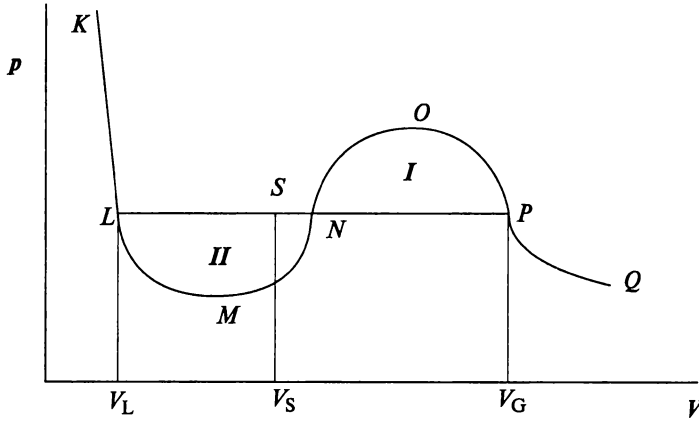


Рис. 7.10. Построение Максвелла определяет физически реализуемую горизонтальную линию LP относительно теоретической изотермы, задаваемой уравнением состояния, например уравнением Ван дер Ваальса. В состоянии равновесия химические потенциалы в точках L и P должны быть равны. Как показано в тексте, из этого следует, что площадь I должна быть равна площади II , определяемой положением LP .

Рассмотрим изотерму Ван дер Ваальса при $T < T_c$ (рис. 7.10). Предположим, что объем газа монотонно убывает, начиная с точки Q . Пусть P — точка, в которой при соответствующем давлении химические потенциалы жидкой и паровой фаз равны. В этой точке пар начнет конденсироваться, а объем уменьшаться без изменения давления. Объем продолжает уменьшаться до тех пор, пока весь пар не перейдет в жидкость в точке L . Если между точками P и L объем сохраняется постоянным, то жидкая и паровая фазы сосуществуют. На отрезке PL химические потенциалы жидкости и пара равны. Следовательно, полное изменение химического потенциала вдоль кривой $LMNOP$ равно нулю:

$$\int_{LMNOP} d\mu = 0 \quad (7.4.1)$$

Так как химический потенциал — функция от T и p , а путь интегрирования — изотерма, из уравнения Гиббса — Дюгема следует, что $d\mu = V_m dp$. Используя это соотношение, можно записать интеграл (7.4.1) в виде

$$\int_P^O V_m dp + \int_O^N V_m dp + \int_N^M V_m dp + \int_M^L V_m dp = 0 \quad (7.4.2)$$

Так как $\int_O^N V_m dp = -\int_N^O V_m dp$, сумма первых двух интегралов равна площади I на рис. 7.10. Аналогично, так как $\int_N^M V_m dp = -\int_M^N V_m dp$, сумма вторых двух интегралов равна взятой со знаком минус площади II . Таким образом, соотношение (7.4.2) можно интерпретировать как

$$(\text{площадь } I) - (\text{площадь } II) = 0 \quad (7.4.3)$$

Это условие определяет горизонтальную прямую, на которой химические потенциалы жидкости и пара равны, т. е. физически реализуемую прямую. Способ ее проведения известен под названием **построения** или конструкции **Максвелла**.

В точке P система полностью находится в паровой фазе объема V_G ; в точке L — в жидкой фазе объема V_L . В любой точке S на прямой LP , если количество вещества (мольная доля) в паровой фазе равно x , то полный объем V_S системы равен

$$V_S = xV_G + (1 + x)V_L \quad (7.4.4)$$

откуда

$$x = \frac{V_S - V_L}{V_G - V_L} = \frac{SL}{LP} \quad (7.4.5)$$

Исходя из соотношения (7.4.5), нетрудно показать, что мольная доля x вещества в паровой фазе и мольная доля $(1 - x)$ в жидкой фазе удовлетворяют соотношению

$$(SP)x = (SL)(1 - x) \quad (7.4.6)$$

Соотношение (7.4.6) называется **правилом рычага** по аналогии с рычагом в механике: если рычаг имеет точку опоры S и находится в равновесии, причем к одному концу его приложен груз x , а к другому — груз $(1 - x)$, то $x : (1 - x)$ как длина плечей рычага.

7.5. Фазовые переходы

Фазовые переходы связаны со многими интересными и общими термодинамическими свойствами. Выше показано, что некоторые из этих свойств позволяют классифицировать фазовые переходы как фазовые переходы первого и второго рода. С учетом термодинамической устойчивости и принципов экстремумов, рассмотренных в гл. 5, большой интерес представляет термодинамическое поведение в окрестности критических точек. Классическая теория фазовых переходов была развита Львом Давидовичем Ландау. Однако проведенные в 1960-х гг. эксперименты показали, что предсказания этой теории не оправдываются. Современная теория фазовых переходов была создана в 1960–70-е гг. В основу ее легли работы Ч. Домба, М. Фишера, Л. Каданова, Дж. С. Рашбрука, Л. Уидома, К. Вилсона и других. В этом разделе мы лишь рассмотрим в общих чертах основные выводы термодинамики фазовых переходов. Подробное изложение современной теории фазовых переходов, использующей тонкие математические понятия теории ренорм-группы, выходит за рамки нашей книги. Для более глубокого ознакомления с этим обширным и увлекательным разделом физики мы отсылаем читателя к литературе [1–3].

ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Когда происходит переход из жидкого состояния в твердое или из жидкого состояния в пар, энтропия претерпевает скачкообразное изменение. Это от-

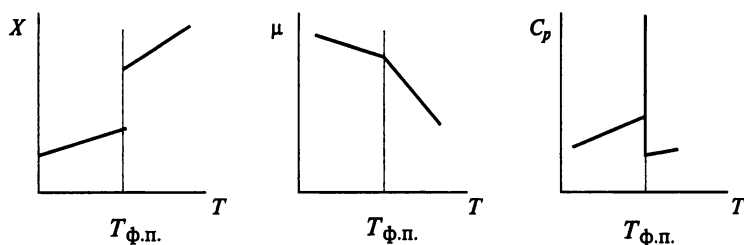


Рис. 7.11. Изменение термодинамических потенциалов в фазовом переходе первого рода при температуре $T_{\text{ф.п.}}$. Термодинамический потенциал X , например S_m или V_m , претерпевает разрыв.¹⁾

четливо видно (рис. 7.11), если построить график зависимости молярной энтропии $S_m = -(\partial G_m / \partial T)_p$ как функции температуры T при фиксированных V и N . Аналогичное утверждение верно и относительно других производных от G_m , например $V_m = (\partial G / \partial p)_T$. Химический потенциал при фазовых переходах изменяется непрерывно, но его производная претерпевает разрыв. При температуре фазового перехода из-за скрытой теплоты удельные теплоемкости ($C_p = \Delta Q / \Delta T$) обладают «особенностью», или «сингулярностью», в том смысле, что они обращаются в бесконечность (ΔQ — подведенная теплота); температура не изменяется, т. е. $\Delta T = 0$. Переходы такого типа называются **фазовыми переходами первого рода**.

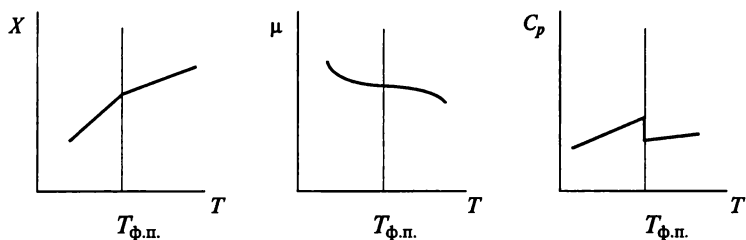


Рис. 7.12. Изменение термодинамических потенциалов в фазовом переходе второго рода при температуре $T_{\text{ф.п.}}$. Термодинамический потенциал X , например S_m или V_m , имеет производную, которая претерпевает разрыв.

Характерные особенности **фазовых переходов второго рода** представлены на рис. 7.12. В этом случае изменения термодинамических величин не столь значительны: изменения молярной энтропии S_m и молярного объема V_m непрерывны, но их производные претерпевают разрывы. Аналогично, претерпевает разрыв вторая производная химического потенциала. В зависимости от

¹⁾ Строго говоря, термодинамические потенциалы — результаты преобразования Лежандра фундаментального уравнения Гиббса в энергетическом выражении. Проще, термодинамические потенциалы — характеристистические функции, имеющие размерность энергии. Поэтому энтропию или объем нельзя назвать термодинамическими потенциалами. — *Прим. ред.*

порядка производных, претерпевающих разрыв, фазовые переходы классифицируются как переходы первого и второго рода¹⁾.

ПОВЕДЕНИЕ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Как уже говорилось, классическая теория фазовых переходов была развита Львом Давидовичем Ландау для объяснения сосуществования фаз и существования критической точки, в которой различие между фазами исчезает. Теория Ландау объясняет критическое поведение, используя минимумы свободной энергии Гиббса. Согласно этой теории (рис. 7.13), в области сосуществования фаз при заданных p и T свободная энергия Гиббса как функция объема V имеет два минимума. При приближении к критической точке эти минимумы сливаются в один широкий минимум. Классическая теория Ландау делает несколько предсказаний относительно поведения систем в окрестности критической точки. Эксперименты не подтвердили эти предсказания. Ниже мы перечислим некоторые расхождения между теорией и экспериментом на примере фазового перехода жидкость — пар, но экспериментальные данные получены для многих аналогичных переходов. Кроме того, все предсказания классической теории можно проверить, используя, например, уравнение состояния Ван дер Ваальса.

- Теория предсказывает, что для перехода жидкость—пар при приближении к критической температуре снизу ($T < T_c$)

$$V_{m,G} - V_{m,L} \propto (T_c - T)^\beta, \quad \beta = 1/2 \quad (7.5.1)$$

Эксперименты показали, что $\beta \neq 0, 5$, β находится в диапазоне 0,3–0,4.

- Теория предсказывает, что при приближении к критическому давлению p_c сверху вдоль критической изотермы

$$V_{m,G} - V_{m,L} \propto (p - p_c)^{1/\delta}, \quad \delta = 3 \quad (7.5.2)$$

Эксперименты дают значения δ в интервале 4, 0–5, 0.

¹⁾ Представление о фазовых переходах второго рода было введено в 1933 г. П. С. Эренфестом. Для них уравнение Клапейрона — Клаузиуса принимает вид **неопределенности типа 0/0**. Эренфест раскрыл эту неопределенность и получил два уравнения, в которых производная dp/dT связана с теплоемкостью, коэффициентами термического расширения и сжатия, т. е. с величинами, которые изменяются скачком.

При структурном подходе к проблеме говорят, что в результате фазовых переходов, как правило, происходит изменение симметрии системы, которое характеризуется так называемым параметром порядка. Последний обычно выбирают таким образом, чтобы он был равен нулю по одну сторону фазового перехода. Например, для ферромагнетика параметром порядка служит спонтанная намагниченность, для сегнетоэлектрика — спонтанная электрическая поляризация, для сплавов — доля упорядочившихся атомов. В системах жидкость — жидкость или жидкость — пар симметрия не изменяется. В этом случае за параметр порядка условно принимают разность плотностей сосуществующих фаз. Деление фазовых переходов на два рода несколько условно, так как, например, в жидкокристаллических системах известны фазовые переходы первого рода, очень близкие к фазовым переходам второго рода. Это переходы с малым скачком параметра порядка и малыми теплотами при сильно развитых флуктуациях.

Точка на фазовой диаграмме, в которой линии перехода первого рода превращаются в линии перехода второго рода, называется **трикритической точкой**. Такая точка обнаружена в растворах ^3He – ^4He на линии перехода в сверхтекучее состояние, на линии перехода нематический жидкий кристалл — смектический жидкий кристалл и в других системах. — Прим. ред.

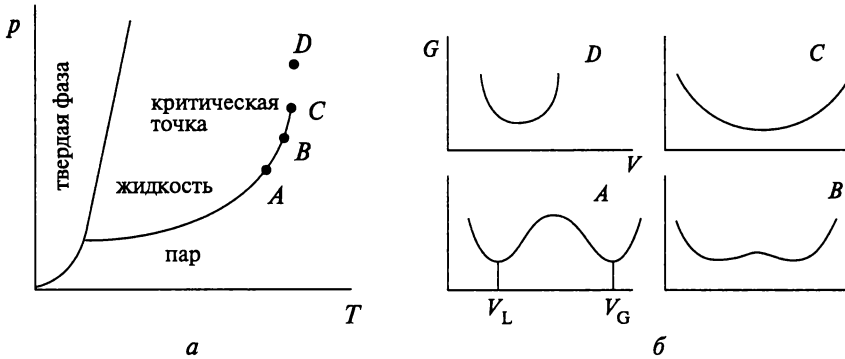


Рис. 7.13. Классическая теория фазовых переходов основана на форме кривой свободной энергии Гиббса. Свободная энергия Гиббса, связанная с точками A, B, C и D на фазовой диаграмме (a), показана на рис. б. Когда система переходит от A к D, форма кривой для свободной энергии Гиббса меняется от кривой с двумя минимумами к кривой с одним минимумом.

- Когда газ сжимается, при фазовом переходе (горизонтальный участок p - V -изотермы) изотермическая сжимаемость κ_T , как нетрудно видеть, обращается в бесконечность. Выше критической температуры, так как газ не переходит в жидкость, расхождений нет. Согласно классической теории, когда приближение к критической температуре происходит сверху, κ_T должна обращаться в бесконечность по закону:

$$\kappa_T \propto (T - T_c)^{-\gamma}, \quad \gamma = 1 \quad (7.5.3)$$

Экспериментальные значения γ заключены в интервале 1, 2–1, 4.

- Как было показано в предыдущей главе, значения C_V для реального и идеального газов совпадают, если давление — линейная функция температуры. Это означает, что C_V не зависит от T ; C_V не обращается в бесконечность (хотя C_p обращается в бесконечность). Таким образом, согласно классической теории, если

$$C_V \propto (T - T_c)^{-\alpha}, \quad \text{то} \quad \alpha = 0 \quad (7.5.4)$$

Экспериментальные значения α находятся в интервале $-0, 2$ – $0, 3$.

Несостоятельность классической теории Ландау привела к пересмотру критического поведения. Выяснилось, что основная причина расхождений между теорией Ландау и экспериментом обусловлена ролью флуктуаций. В окрестности критической точки из-за пологости свободной энергии Гиббса в системе возникают большие дальнедействующие флуктуации. Кеннету Вилсону удалось успешно включить в теорию флуктуации, используя методы теории ренорм-группы. Современная теория критического поведения не только предсказывает экспериментальные значения показателей α , β , γ и δ более успешно,

чем классическая теория, но и устанавливает взаимосвязь между этими показателями, например

$$\beta = \frac{2 - \alpha}{1 + \delta} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{(\alpha - 2)(1 - \delta)}{(1 + \delta)} \quad (7.5.5)$$

Так как подробное изложение теории ренорм-группы выходит за рамки нашей книги, мы решили ограничиться лишь кратким перечислением недостатков классической теории и достижений современной теории.

Литература

1. *Stanley H. E.* Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. — N.Y.: Oxford University Press, 1971.
2. *Ma S.-K.* Modern Theory of Critical Phenomena. — N.Y.: Addison-Wesley, 1976. (Русский перевод: *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. — М.: Мир, 1980.)
3. *Pfeuty P., Toulouse G.* Introduction to the Renormalization Group and Critical Phenomena. — N.Y.: John Wiley, 1977.
4. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics, 4th ed. — London: Longman, 1967, p. 542. (Русский перевод: *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966.)

Источники данных

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

Примеры

Пример 7.1. Химическая реакция разложения CCl_4 происходит при комнатной температуре, но идет очень медленно. Чтобы увеличить ее скорость до желаемого уровня, температуру необходимо повысить до 80°C . Температура кипения CCl_4 при $p = 1,00$ атм равна 77°C . Необходимо увеличить давление так, чтобы CCl_4 не кипел при 77°C . Используя данные, приведенные в табл. 7.1, вычислите давление, при котором CCl_4 кипит при 85°C .

Решение. Из уравнения Клаузиуса — Клапейрона получаем

$$\ln p - \ln(1,00 \text{ атм}) = \frac{30,0 \cdot 10^3}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{350} - \frac{1}{358} \right) = 0,230$$

$$p = (1,00 \text{ атм})e^{0,23} = 1,26 \text{ атм}$$

Пример 7.2. Система состоит из двух несмешивающихся жидкостей (например, CCl_4 и CH_3OH). Сколько фаз существует в такой системе?

Решение. В системе образуется три слоя: жидкость с высоким содержанием CCl_4 , жидкость с высоким содержанием CH_3OH и пар (CCl_4 и CH_3OH). Таким образом, в этой системе существуют три фазы.

Пример 7.3. Определите число степеней свободы двухкомпонентной жидкой смеси, находящейся в равновесии со своим паром.

Решение. Для этого случая $C = 2$, $P = 2$. Следовательно, число степеней свободы $f = 2 - 2 + 2 = 2$. В качестве этих двух степеней свободы можно выбрать T и мольную долю x_1 одного из компонентов. Давление системы (паровой фазы в равновесии с жидкостью) полностью определяется переменными x_1 и T .

Пример 7.4. Сколько степеней свободы имеет водный раствор слабой кислоты CH_3COOH ?

Решение. Кислота в растворе диссоциирует:



Число компонентов равно $C = 4$ (вода, CH_3COOH , CH_3COO^- и H^+). Число фаз равно $P = 1$. В системе происходит одна равновесная химическая реакция, поэтому $R = 1$. Но поскольку концентрации CH_3COO^- и H^+ равны, число степеней свободы уменьшается на единицу. Следовательно, $f = C - R - P + 2 - 1 = 4 - 1 - 1 + 2 - 1 = 3$.

Упражнения

7.1. Теплота испарения гексана составляет 30,8 кДж/моль. Температура кипения гексана при давлении 1,00 атм равна 68,9°C. Какова температура кипения гексана при $p = 0,50$ атм?

7.2. Атмосферное давление с высотой уменьшается. На высоте h над уровнем моря атмосферное давление приближенно определяется барометрической формулой $P = P_0 e^{-Mgh/RT}$, где $M = 0,0289$ кг/моль, $g = 9,81$ м/с². Какова температура кипения воды на высоте 4,5 км, если энтальпию испарения воды принять равной $\Delta_v H = 40,6$ кДж/моль?

7.3. При атмосферном давлении CO_2 переходит из твердого состояния в газообразное, т. е. происходит сублимация. Тройная точка CO_2 имеет $T = 216,58 \text{ K}$ и $p = 518,0 \text{ кПа}$. Как следует получить жидкий CO_2 ?

7.4. Какое максимальное число фаз может находиться в равновесии в двухкомпонентной системе?

7.5. Определите число степеней свободы для следующих систем:

- а) твердого CO_2 в равновесии с газом CO_2 ;
- б) водного раствора фруктозы;
- в) $\text{Fe (тв.)} + \text{H}_2\text{O (г.)} \rightleftharpoons \text{Fe (тв.)} + \text{H}_2 \text{ (г.)}$

7.6. Какой вид имеют диаграммы состав $(x_A) - T$ (рис. 7.6) для азеотропных смесей, представленных в табл. 7.2.

7.7. Покажите, что для любой точки P на рис. 7.8: $PA + PB + PC = 1$.

7.8. Пользуясь треугольной диаграммой составов трехкомпонентного раствора, покажите, что вдоль прямой, соединяющей вершину треугольника с противоположной стороной, отношение двух мольных долей остается постоянным при изменении мольной доли третьего компонента.

7.9. Отметьте на треугольной диаграмме следующие составы:

- а) $x_A = 0,2$; $x_B = 0,4$; $x_C = 0,4$;
- б) $x_A = 0,5$; $x_B = 0$; $x_C = 0,5$;
- в) $x_A = 0,3$; $x_B = 0,2$; $x_C = 0,5$;
- г) $x_A = 0$; $x_B = 0$; $x_C = 1,0$.

7.10. Выведите правило рычага (7.4.6) из соотношения (7.4.5).

7.11. Если уравнение Ван дер Ваальса записать в приведенных переменных p_r , V_r и T_r , то критическое давление, критическая температура и критический объем — все эти критические параметры равны единице. Рассмотрим небольшие отклонения от критической точки $p_r = 1 + \delta p$ и $V_r = 1 + \delta V$ на критической изотерме. Покажите, что δV пропорционально $(\delta p)^{1/3}$. Это соответствует предсказанию классической теории (7.5.2).

8 РАСТВОРЫ

8.1. Идеальные и неидеальные растворы

Термодинамика позволяет понять многие свойства растворов, например, как изменяются в зависимости от состава температура кипения и температура замерзания раствора, как изменяется с температурой растворимость вещества и как осмотическое давление зависит от температуры.

Начнем с вывода формулы для химического потенциала раствора. Общее выражение для химического потенциала вещества имеет вид: $\mu(p, T) = \mu^0(p_0, T) + RT \ln a$, где a — активность, μ^0 — химический потенциал стандартного состояния, в котором $a = 1$. Для смеси идеальных газов химический потенциал компонента k можно выразить через мольную долю x_k : $\mu_k(p, T, x_k) = \mu_k^0(p, T) + RT \ln x_k$ (6.1.9). Свойства многих разбавленных растворов можно описать с помощью химического потенциала такого же вида. Это приводит к следующему определению **идеального раствора** как раствора, для которого

$$\mu_k(p, T, x_k) = \mu_k^0(p, T) + RT \ln x_k \quad (8.1.1)$$

где $\mu_k^0(p, T)$ — химический потенциал стандартного состояния, который не зависит от x_k . Следует подчеркнуть, что сходство между смесями идеальных газов и идеальными растворами исчерпывается зависимостью химического потенциала от мольной доли; что же касается зависимости от давления, то она носит совершенно иной характер, как показывает общее выражение для химического потенциала жидкости (6.3.8).

В соотношении (8.1.1), если мольная доля «растворителя» x_S почти равна единице (в случае разбавленных растворов), то в качестве химического потен-

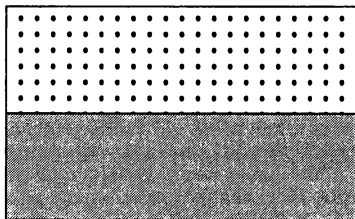


Рис. 8.1. Равновесие между раствором и его паром.

циала растворителя в стандартном состоянии можно выбрать $\mu_k^*(p, T)$ — химический потенциал чистого растворителя. Для других компонентов $x_k \ll 1$, и при таком малом содержании соотношение (8.1.1) остается в силе в узком диапазоне; однако в общем случае состояние сравнения отлично от $\mu_k^*(p, T)$. Растворы, для которых соотношение (8.1.1) выполняется при всех значениях x_k , называются **совершенными растворами**¹⁾. При $x_k = 1$, так как $\mu_k(p, T) = \mu_k^*(p, T)$, для совершенных растворов получаем

$$\mu_k(p, T, x_k) = \mu_k^*(p, T) + RT \ln x_k \quad \text{для всех } x_k \quad (8.1.2)$$

Активность неидеальных растворов $a_k = \gamma_k x_k$, где γ_k — **коэффициент активности**, введенный Г. Н. Льюисом. Таким образом, химический потенциал неидеального раствора можно представить в виде

$$\begin{aligned} \mu_k(p, T, x_k) &= \mu_k^0(p, T) + RT \ln a_k \\ &= \mu_k^0(p, T) + RT \ln \gamma_k x_k \end{aligned} \quad (8.1.3)$$

При $x_k \rightarrow 1$ коэффициент активности $\gamma_k \rightarrow 1$.

Рассмотрим теперь условия, при которых реализуется идеальный раствор. Выберем для этого многокомпонентный раствор с мольными долями x_i в равновесии со своим паром (рис. 8.1). В состоянии равновесия химическое сродство превращения жидкой фазы в газообразную равно нулю для каждого компонента i , т. е. химические потенциалы каждого компонента в жидкой и газообразной

¹⁾В 1890 г. И. Ф. Шредер предложил рассматривать растворы, подчиняющиеся закону Рауля при всех концентрациях, как некоторый стандарт. В дальнейшем такие растворы получили название идеальных, или совершенных, растворов. Подчинение закону Рауля эквивалентно тому, что химический потенциал компонента раствора такой же, как и химический потенциал компонента смеси идеальных газов.

С термодинамической точки зрения раствор является идеальным (совершенным), если при его образовании не происходит энергетических изменений, а изменяется только энтропия компонентов на величину $\Delta S_i = -R \ln x_i$. Это важное обстоятельство дает возможность выразить химический потенциал компонента, не зная уравнение состояния. Напомним, что выражение для химического потенциала идеального газа можно получить, только используя уравнение состояния.

На основе модельных представлений идеальный (совершенный) раствор можно определить как совокупность компонентов, в которой поведение каждой молекулы не зависит от состава. Так, для бинарного раствора это утверждение означает, что должны быть одинаковыми потенциалы парного взаимодействия молекул ψ_{11} , ψ_{22} и ψ_{12} , поскольку в этом случае смешение жидкостей не сопровождается энергетическими изменениями.

В отечественной литературе (см. дополнительную литературу) не делают различий между идеальным и совершенным раствором и поэтому последний термин не используют. И. Р. Пригожин в предыдущих монографиях, как и в данной книге, использует термин «совершенный раствор» в вышеописанном смысле. Идеальными растворами здесь называются растворы, для которых выражение (8.1.2) справедливо лишь в ограниченном интервале концентраций. Ограниченный интервал концентраций всегда включает предельное разбавление, поэтому в нашей литературе такие растворы называются предельно или бесконечно разбавленными.

В термодинамической теории бесконечно разбавленных (идеальных, по терминологии данной книги) растворов используют закон Рауля для давления пара растворителя, закон Генри для давления пара растворенных веществ, закон Вант-Гоффа для осмотического давления. При построении теории один из этих законов рассматривается как экспериментальный факт, а другие выводятся с помощью методов термодинамики (см. сноску на с. 203).

Можно признать, что термин «бесконечно» или «предельно» разбавленный раствор не вполне удачен, поскольку многие разбавленные, а иногда даже концентрированные растворы с достаточной степенью точности подчиняются законам бесконечно разбавленных растворов. — *Прим. ред.*

фазах равны. Если для компонента в газовой фазе воспользоваться приближением идеального газа, то

$$\mu_{i,ж}^0(p_0, T) + RT \ln a_i = \mu_{i,г}^0(p_0, T) + RT \ln(p_i/p_0) \quad (8.1.4)$$

где индексы «ж» и «г» относятся к жидкой и газообразной фазам. Физический смысл активности a_i можно понимать следующим образом. Рассмотрим чистую жидкость в равновесии со своим паром. В этом случае $p_i = p_i^*$ — давление пара чистой жидкости, находящейся в равновесии со своим паром. Так как для чистой жидкости $a_i \approx 1$, имеем: $\ln a_i \approx 0$. Следовательно, соотношение (8.1.4) можно представить в виде

$$\mu_{i,ж}^0(p_0, T) = \mu_{i,г}^0(p_0, T) + RT \ln(p_i^*/p_0) \quad (8.1.5)$$

После вычитания (8.1.5) из (8.1.4) получаем

$$\boxed{RT \ln a_i = RT \ln(p_i/p_i^*)} \quad \text{или} \quad \boxed{a_i = \frac{p_i}{p_i^*}} \quad (8.1.6)$$

т. е. *активность равна отношению парциального давления пара компонента над раствором к давлению пара чистой жидкости*. Активность компонента можно определить, измеряя давление пара раствора и чистой жидкости.

Для идеального раствора соотношение (8.1.4) принимает вид

$$\mu_{i,ж}^0(p, T) + RT \ln x_i = \mu_{i,г}^0(p_0, T) + RT \ln(p_i/p_0) \quad (8.1.7)$$

Отсюда следует, что парциальное давление в паровой фазе и мольную долю компонента в растворе можно связать простым соотношением

$$\boxed{p_i = K_i x_i} \quad (8.1.8)$$

где

$$K_i(p, T) = p_0 \exp\{[\mu_{i,ж}^0(T, p) - \mu_{i,г}^0(T, p_0)]/RT\} \quad (8.1.9)$$

Как упоминалось выше, в общем случае $K_i(p, T)$ есть функция от p и T , но поскольку химический потенциал жидкости $\mu_{i,ж}^0$ слабо зависит от p , то $K_i(p, T)$ есть функция только от T и имеет размерность давления. Для любого компонента при $x_i = 1$ должно выполняться соотношение $K(p^*, T) = p^*$, т. е. K равно давлению пара чистого вещества (рис. 8.2). (Это согласуется с (8.1.9) при $p = p_0 = p^*$, когда в показателе экспоненты $\mu_{ж}^0(T, p^*) - \mu_{г}^0(T, p^*) = 0$, так как химические потенциалы пара и жидкости равны.) При заданной температуре T , если для какого-то компонента S $x_S \approx 1$, т. е. речь идет о растворителе, то (так как K_i слабо меняется с давлением) можно записать

$$\boxed{p_S = p_S^* x_S} \quad (8.1.10)$$

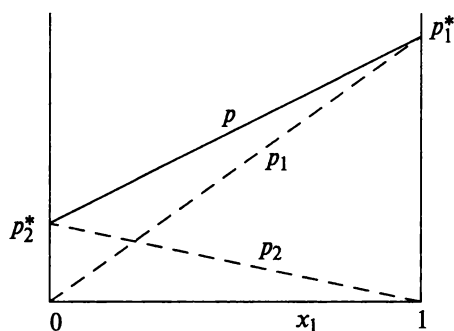


Рис. 8.2. Диаграмма давления пара совершенного бинарного раствора, для которого соотношение (8.1.1) выполняется во всем диапазоне мольных долей x_1 . p_1^* и p_2^* — давления паров чистых веществ; p_1 и p_2 — парциальные давления двух компонентов смеси, p — полное давление пара.

Эксперименты, приведенные Франсуа Мари Раулем (1830–1901) в 1870-х годах, показали, что, если мольная доля растворителя близка к единице, т. е. для разбавленных растворов, соотношение (8.1.10) выполняется. Это соотношение получило название **закона Рауля**. Используя закон Рауля и полагая $p_0 = p^*$, химический потенциал паровой фазы растворителя $\mu_{S,r} = \mu_{S,r}(p_0, T) + RT \ln(p_S/p_0)$ можно связать с его мольной долей в растворе

$$\mu_{S,r}(p, T, x_1) = \mu_{S,r}(p^*, T) + RT \ln x_S \quad (8.1.11)$$

Для компонента раствора, содержание которого мало, т. е. $x_k \ll 1$, соотношение (8.1.10) перестает выполняться, но (8.1.8) остается в силе. Это — **закон**

Таблица 8.1. Константы Генри K для атмосферных газов (25°C)^{a)}

Газ	$K, 10^4$ атм	Содержание в атмосфере, млн ⁻¹ (об.)
N ₂ (г.)	8,5	780 840
O ₂ (г.)	4,3	209 460
Ar (г.)	4,0	9 340
CO ₂ (г.)	0,16	350
CO (г.)	5,7	—
He (г.)	13,1	5,2
H ₂ (г.)	7,8	0,5
CH ₄ (г.)	4,1	1,7
C ₂ H ₂ (г.)	0,13	—

^{a)} Константы Генри для органических соединений приведены в [F].

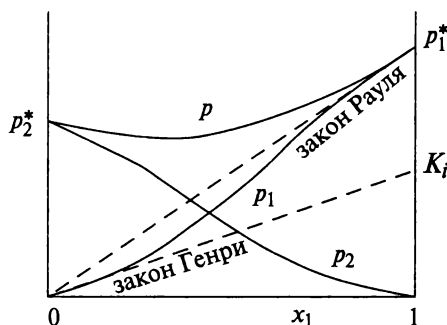


Рис. 8.3. Диаграмма давления пара бинарного раствора. При малых мольных долях или близких к единице система подчиняется идеальным законам. При незначительном содержании компонента выполняется закон Генри; если содержание компонента велико, — закон Рауля. p_1^* и p_2^* — давления пара чистых веществ; p_1 и p_2 — парциальные давления компонентов смеси, p — полное давление пара. Отклонение экспериментальных величин от величин парциального давления, рассчитанных по законам Генри или Рауля, можно использовать для расчета коэффициентов активности.

Генри, названный в честь Уильяма Генри (1774–1836), изучавшего растворимости газов [1]:

$$p_i = K_i x_i \quad (x_i \ll 1) \quad (8.1.12)$$

K_i называется константой Генри. Константы Генри для некоторых газов представлены в табл. 8.1. В области, где выполняется закон Генри, константа K_i не равна давлению пара чистого вещества. Зависимость K_i от мольной доли представлена на рис. 8.3. (Кроме того, там, где выполняется закон Генри, стандартный химический потенциал μ_i^0 , вообще говоря, не совпадает с химическим потенциалом чистого вещества.) Только для совершенного раствора выполняется равенство $K_i = p_i^*$ при $x_i \ll 1$, но такие растворы встречаются очень редко¹⁾. Многие разбавленные растворы подчиняются закону Рауля и закону Генри²⁾.

¹⁾ К совершенным растворам относятся растворы многих оптических антиподов (*d*-хлор-яблочная кислота — *l*-хлоряблочная кислота), стереоизомеров, структурных изомеров (*орто*-ксилол — *пара*-ксилол), некоторых соседей в гомологических рядах.

Классическим примером совершенных растворов являются системы, содержащие различные изотопы одного и того же элемента (H_2O – D_2O). Следует отметить, что для изотопов легких элементов при низких температурах наблюдаются значительные отклонения от идеальности. Так, жидкие растворы H_2 – D_2 , H_2 – HD , He^3 – He^4 не подчиняются закону Рауля. — *Прим. ред.*

²⁾ Это подчинение не является независимым. Если $(k-1)$ растворенных веществ в некотором интервале концентраций подчиняются закону Генри, то при тех же концентрациях для растворителя выполняется закон Рауля. Действительно, при $p, T = \text{const}$ уравнение Гиббса–Дюгема имеет вид $\sum_1^k x_i d \ln p_i = 0$. Выделим растворитель, а к растворенным веществам применим закон Генри: $x_1 d \ln p_1 + \sum_2^k x_i d \ln K_i x_i = 0$.

Легко видеть, что второй член равен $\sum_2^k dx_i = -dx_1$. Тогда $x_1 d \ln p_1 = dx_1$, или $d \ln p_1 = d \ln x_1$. Интегрируя, освобождаясь от логарифмов и учитывая, что при $x_1 = 1$ $p_1 = p_1^*$, получим уравнение (8.1.10). — *Прим. ред.*

Для неразбавленного раствора **неидеальное** поведение описывается с помощью коэффициентов активности γ_i , которые входят в формулу химического потенциала:

$$\mu_i(p, T, x_i) = \mu_i^0(p, T) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (8.1.13)$$

Отклонение от закона Рауля или закона Генри позволяет определить γ_i . Для неидеальных растворов в качестве альтернативы коэффициенту активности вводится **осмотический коэффициент** ϕ_i

$$\mu_i(p, T, x_i) = \mu_i^0(p, T) + \phi_i RT \ln x_i \quad (8.1.14)$$

Как показано в следующем разделе, осмотический коэффициент фактически определяется отношением осмотического давления реального раствора к осмотическому давлению идеального раствора. Из (8.1.13) и (8.1.14) нетрудно вывести, что

$$\phi_i - 1 = \frac{\ln \gamma_i}{\ln x_i} \quad (8.1.15)$$

8.2. Коллигативные свойства

Используя химический потенциал идеальных растворов, можно вывести несколько свойств идеальных растворов, которые зависят от *полного числа частиц растворенного вещества*¹⁾, а не от химической природы растворенного вещества. Такие свойства получили название **коллигативных свойств**.

ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ И ЗАМЕРЗАНИЯ

Соотношение (8.1.11) можно использовать для вывода формул повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов (рис. 8.4). Как отмечено в гл. 7, жидкость кипит, когда давление пара равно атмосферному или приложенному внешнему давлению, т. е. $p = p_{\text{внеш}}$. Пусть T^* — температура кипения чистого растворителя, T — температура кипения раствора, x_2 — мольная доля растворителя, x_1 — мольная доля растворенного вещества. Будем считать растворенное вещество нелетучим, т. е. газовую фазу раствора состоящей из чистого растворителя. В состоянии равновесия химические потенциалы жидкой и газовой фаз растворителя равны, т. е.

$$\mu_{2,г}^*(p_{\text{внеш}}, T) = \mu_{2,ж}(p_{\text{внеш}}, T, x_2) \quad (8.2.1)$$

Используя (8.1.11), преобразуем это соотношение к виду:

$$\mu_{2,г}^*(p_{\text{внеш}}, T) = \mu_{2,ж}^*(T) + RT \ln x_2 \quad (8.2.2)$$

где мы учли, что соотношение $\mu_{2,ж}^*(T) = \mu_{2,г}^*(p^*, T)$ выполняется для жидкой фазы, находящейся в равновесии со своим паром.

¹⁾ Например, 0,2 М раствор NaCl из-за диссоциации NaCl на Na^+ и Cl^- имеет коллигативную концентрацию 0,4 М.

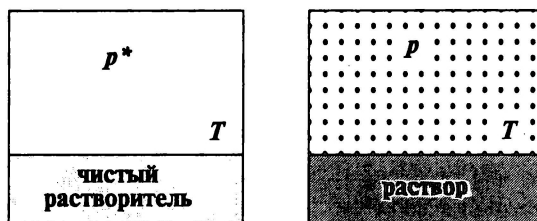


Рис. 8.4. Давление пара раствора нелетучего растворенного вещества ниже, чем давление пара чистого растворителя. Следовательно, с увеличением концентрации растворенного вещества температура кипения раствора повышается.

Так как химический потенциал чистого вещества равен молярной свободной энергии Гиббса, $\mu = G_m$, получаем

$$\frac{\mu_{2,г}^*(p_{\text{внеш}}, T) - \mu_{2,ж}^*(T)}{RT} = \frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\Delta H_m - T\Delta S_m}{RT} = \ln x_2 \quad (8.2.3)$$

где Δ — разность соответствующих величин для жидкой и газовой фаз. ΔH_m , как правило, не очень сильно изменяется с температурой, поэтому $\Delta H_m(T) = \Delta H_m(T^*) = \Delta_v H$. Кроме того, $\Delta S_m = \Delta_v H/T^*$ и $x_2 = (1 - x_1)$, где $x_1 \ll 1$ — мольная доля растворенного вещества. С учетом этих замечаний соотношение (8.2.3) можно записать в виде

$$\ln(1 - x_1) = \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (8.2.4)$$

Если разность температур $T - T^* = \Delta T$ мала, то нетрудно показать, что разность обратных температур $1/T$ и $1/T^*$ можно приближенно заменить на $(-\Delta T/T^{*2})$. Кроме того, так как $\ln(1 - x_1) \approx -x_1$ при $x_1 \ll 1$, (8.2.4) можно аппроксимировать

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_v H} x_1 \quad (8.2.5)$$

т. е. таким образом установлена связь между изменением температуры кипения и мольной долей растворенного вещества. Аналогичным образом, рассматривая чистое твердое вещество в равновесии с раствором, можно вывести следующее соотношение для понижения температуры замерзания ΔT как функции от энтальпии плавления $\Delta_m H$, мольной доли x_1 растворенного вещества и температуры замерзания T^* чистого растворителя:

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_m H} x_1 \quad (8.2.6)$$

Изменения температур кипения и замерзания часто связывают с концентрацией растворенного вещества, выраженной через **моляльность** (число молей растворенного вещества на килограмм растворителя) вместо мольных долей.

Таблица 8.2. Эбулиоскопические и криоскопические постоянные

Соединение	$E_{\text{кип}},$ °С·кг/моль	$T_{\text{кип}},$ °С	$E_{\text{пл}},$ °С·кг/моль	$T_{\text{пл}},$ °С
Уксусная кислота CH_3COOH	3,07	118	3,90	16,7
Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1,71	56,3	2,40	−95
Бензол C_6H_6	2,53	80,10	5,12	5,53
Сероуглерод (дисульфид углерода) CS_2	2,37	46,5	3,8	−111,9
Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) CCl_4	4,95	76,7	30	−23
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	5,26	211	6,90	5,8
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	3,04	181,84	7,27	40,92
Вода H_2O	0,51	100,0	1,86	0,0

Источник: *Kaye G. W. C., Laby T. H. (eds.). Tables of Physical and Chemical Constants.* — London: Longman, 1986.

Для разбавленных растворов перейти от концентрации в мольных долях x_1 к концентрации в моляльностях m_1 легко. Если M_S — молекулярная масса растворителя, то

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \approx \frac{N_1}{N_2} = M_S \left(\frac{N_1}{M_S N_2} \right) = M_S m_1$$

Соотношения (8.2.5) и (8.2.6) часто записывают в виде

$$\Delta T = E(m_1 + m_2 + \dots m_S) \quad (8.2.7)$$

где моляльности всех сортов частиц указаны в явном виде. E называется **эбулиоскопической постоянной** $E_{\text{кип}}$ для изменений температуры кипения и **криоскопической постоянной** $E_{\text{пл}}$ для изменений температуры замерзания. Эбулиоскопические и криоскопические постоянные для некоторых жидкостей приведены в табл. 8.2.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Если раствор и чистый растворитель разделены полупроницаемой мембраной (рис. 8.5, а), через которую могут проходить молекулы растворителя и не могут молекулы растворенного вещества, то растворитель переходит в объем раствора до тех пор, пока не установится равновесие. Это явление называется **осмосом** и было открыто в середине XVIII в. Количественное исследование осмоса выполнил ботаник Пфедфер в 1877 г. А первый Нобелевский лауреат по химии Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852–1911; премия 1901 г. за вклад в термодинамику и химию) вывел простое уравнение [1], аналогичное уравнению состояния идеального газа, которым можно воспользоваться для описания экспериментальных данных.

Как показано на рис. 8.5, в том случае, когда мембрана, разделяющая раствор и чистый растворитель, непроницаема для растворенного вещества, хи-



Якоб Вант-Гофф (1852–1911). (Публикуется с разрешения Emilio Segré Visual Archives of the American Institute of Physics.)

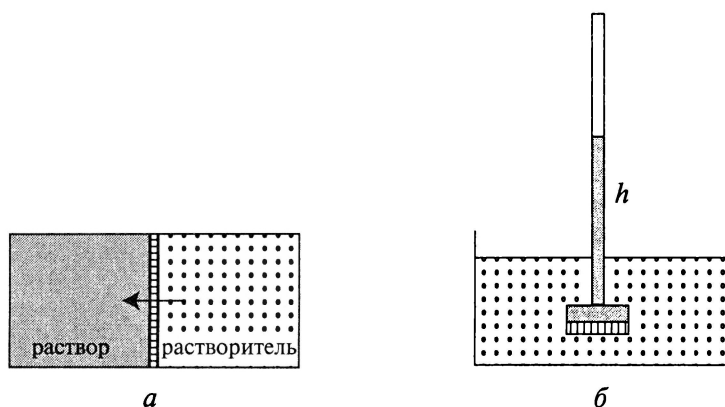


Рис. 8.5. Осмос: чистый растворитель переходит через полупроницаемую мембрану в объем раствора до тех пор, пока химические потенциалы в этих двух объемах не станут равными. *a* — система разделена на две части полупроницаемой перегородкой; *б* — опыт, демонстрирующий явление осмоса и развиваемое при этом осмотическое давление.

мические потенциалы не равны. Химическое сродство определяется соотношением

$$A = \mu^*(p, T) - \mu(p', T, x_2) \quad (8.2.8)$$

где x_2 — мольная доля растворителя¹⁾, p' — давление раствора и p — давление чистого растворителя. Отличное от нуля сродство служит движущей силой для потока растворителя в часть системы, заполненную раствором. Равновесие достигается, когда химические потенциалы становятся равными и сродство обращается в нуль. Соотношение (8.1.1) для идеального раствора позволяет записать сродство рассматриваемой системы в виде

$$A = \mu^*(p, T) - \mu^*(p', T) - RT \ln x_2 \quad (8.2.9)$$

где $\mu^0 = \mu^*$ — химический потенциал чистого растворителя.

Особенно простую форму выражение для сродства принимает при $p = p'$:

$$A = -RT \ln x_2 \quad (8.2.10)$$

Поток растворителя, вызванный отличным от нуля сродством, создает разность давлений между растворителем и раствором. Поток течет до тех пор, пока сродство не обращается в нуль. Разность давлений, которую мы обозначим π , называется **осмотическим давлением**²⁾. Можно поставить простой опыт: в сосуд с растворителем опускают стеклянную трубку с раствором, закрытую полупроницаемой мембраной (рис. 8.5, б). Уровень жидкости в трубке с раствором в момент достижения равновесия поднимается на высоту h над уровнем чистого растворителя (если их уровни в начальный момент были равны — *пер.*). Избыточное давление в растворе составляет $\pi = h\rho g$, где ρ — плотность раствора, g — ускорение силы тяжести. Из соотношения (8.2.9) следует, что в равновесии

$$A = 0 = \mu^*(p, T) - \mu^*(p + \pi, T) - RT \ln x_2 \quad (8.2.11)$$

При постоянной температуре изменение химического потенциала можно считать по формуле $d\mu = (\partial\mu/\partial p)_T dp = V_m dp$, где V_m — парциальный молярный объем. Так как парциальный молярный объем жидкости очень мало изменяется с давлением, можно предположить, что он постоянен, и обозначить его V_m^* . Это позволяет записать

$$\begin{aligned} \mu^*(p + \pi, T) &\approx \mu^*(p, T) + \int_0^\pi V_m^* dp \\ &= \mu^*(p, T) + V_m^* \pi \end{aligned} \quad (8.2.12)$$

¹⁾ Обычно в термодинамической литературе первым компонентом считается растворитель, а вторым и последующими — растворенные вещества, что позволяет сохранить их непрерывную нумерацию в многокомпонентных растворах. — *Прим. ред.*

²⁾ Если к раствору приложить давление, превышающее осмотическое, то через мембрану пойдет растворитель. Такой процесс называется **обратным осмосом**, он широко используется для деминерализации воды, т. е. снижения в воде общего содержания или удаления из нее ионов, неприемлемых в тех или иных конкретных условиях. — *Прим. ред.*

где V_m^* — парциальный молярный объем чистого растворителя. (Более точное приближение мы получили бы, взяв среднее значение V_m^* в диапазоне давлений от 0 до π .) Кроме того, для разбавленных растворов $\ln x_2 = \ln(1 - x_1) \approx -x_1$. Если N_1 — число молей растворенного вещества и N_2 — число молей растворителя, то, поскольку $N_2 \gg N_1$, получаем: $x_1 = N_1/(N_2 + N_1) \approx N_1/N_2$. Следовательно, $\ln x_2 \approx -N_1/N_2$. С учетом соотношений (8.2.12) и $\ln x_2 \approx -N_1/N_2$ можно преобразовать формулу (8.2.11) к виду

$$RT \frac{N_1}{N_2} = V_m^* \pi, \quad RT N_1 = N_2 V_m^* \pi = V \pi \quad (8.2.13)$$

где $V = N_2 V_m^*$ — величина, близкая к объему раствора (поправка на объем растворенного вещества пренебрежимо мала). Соотношение (8.2.13) показывает, что осмотическое давление π удовлетворяет уравнению, аналогичному уравнению состояния идеального газа

$$\pi = \frac{N_{\text{раствор. в-во}} RT}{V_{\text{р-р}}} = [S] RT \quad (8.2.14)$$

где $[S]$ — концентрация раствора в молях на литр (молярная концентрация). Это — **уравнение Вант-Гоффа** для осмотического давления. Дело обстоит так, будто идеальный газ состоит из частиц растворенного вещества, занимающих объем, равный объему раствора¹⁾. Измеряя осмотическое давление, можно определить концентрацию раствора (число молей растворенного вещества), а если масса растворенного вещества известна, то можно найти его молекулярную массу. Изменение осмотического давления используется для определения молекулярных масс больших биомолекул²⁾, для которых удается подобрать полупроницаемые мембраны.

В табл. 8.3 приведены экспериментально измеренные осмотические давления и теоретически рассчитанные (по уравнению Вант-Гоффа (8.2.14)) для водного раствора сахарозы. Вплоть до концентраций $\sim 0,2$ моль/л уравнение Вант-Гоффа хорошо согласуется с экспериментальными данными. Отклонение от уравнения Вант-Гоффа не обязательно обусловлено отклонением от идеальности. При выводе уравнения Вант-Гоффа мы исходили из предположения о том, что раствор разбавленный. Используя соотношения (8.1.11) и (8.1.12), трудно показать, что осмотическое давление можно представить в виде

$$\pi_{\text{ид}} = \frac{-RT \ln x_2}{V_m^*} \quad (8.2.15)$$

где x_2 — мольная доля растворителя. Мы указали в явном виде, что формула (8.2.15) пригодна для вычисления осмотического давления идеальных растворов. Эта формула была выведена Я. Ван Лааром в 1894 г.

¹⁾ Аналогия с идеальным газом случайна, в ней не следует искать физического смысла. — *Прим. ред.*

²⁾ Диапазон измеряемых молекулярных масс с помощью осмоса составляет 10^3 – 10^6 Д. — *Прим. ред.*

Таблица 8.3. Осмотическое давление π (атм) водных растворов сахарозы при различных температурах^{a)}

$T = 273 \text{ K}$			$T = 333 \text{ K}$		
Концентрация, моль/л	Эксперимент	Теория	Концентрация, моль/л	Эксперимент	Теория
0,029 22	0,65	0,655	0,098	2,72	2,68
0,058 43	1,27	1,330	0,1923	5,44	5,25
0,1315	2,91	2,95	0,3701	10,87	10,11
0,2739	6,23	6,14	0,533	16,54	14,65
0,5328	14,21	11,95	0,6855	22,33	18,8
0,8766	26,80	19,70	0,8273	28,37	22,7

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

Для неидеальных растворов вместо коэффициента активности γ используется осмотический коэффициент ϕ , который определяется, как и в (8.1.14), из соотношения

$$\mu(p, T, x_2) = \mu^*(p, T) + \phi RT \ln x_2 \quad (8.2.16)$$

где μ^* — химический потенциал чистого растворителя. В состоянии равновесия, когда сродство обращается в нуль и осмотическое давление равно π , получаем соотношение

$$\mu^*(p, T) = \mu^*(p + \pi, T) + \phi RT \ln x_2 \quad (8.2.17)$$

Следуя той же процедуре, которая описана выше, приходим к выражению для осмотического давления неидеального раствора:

$$\pi = \frac{-\phi RT \ln x_2}{V_m^*} \quad (8.2.18)$$

Соотношение (8.2.18) было предложено Доннаном и Гуггенгеймом в 1932 г. Из соотношений (8.2.15) и (8.2.18) следует, что $\phi = \pi/\pi_{ид}$; отсюда и название — осмотический коэффициент. Сродство также можно выразить через осмотическое давление. Когда давления раствора и чистого растворителя равны, сродство удовлетворяет соотношению $A = \mu^*(p, T) - \mu^*(p, T) - \phi RT \ln x_2 = -\phi RT \ln x_2$. Подставляя это выражение в (8.2.18), получаем

$$\pi = \frac{A}{V_m^*} \quad \text{при} \quad p_{р-р} = p_{раств. в-во} \quad (8.2.19)$$

Другой подход к неидеальным растворам аналогичен описанию реальных газов с помощью вириального разложения. В этом случае осмотическое давление можно представить в виде разложения в ряд

$$\pi = [S]RT\{1 + B(T)[S] + \dots\} \quad (8.2.20)$$

где $B(T)$ — некоторая постоянная, зависящая от температуры. Экспериментальные данные по осмотическому давлению полимерных растворов (например, раствора поливинилхлорида в циклогексане) обнаруживают идеальный ход зависимости $\pi/[S]$ от $[S]$. Кроме того, при повышении температуры постоянная $B(T)$ меняет знак от отрицательных значений к положительным. Температура, при которой $B(T)$ обращается в нуль, называется **θ -температурой**¹⁾. Пусть концентрация выражена в граммах на литр; обозначим ее $[C]$. Тогда (8.2.20) можно представить в виде

$$\pi = \frac{[C]RT}{M_S} \left\{ 1 + B(T) \frac{[C]}{M_S} \right\} \quad (8.2.21)$$

где M_S — молекулярная масса растворенного вещества. Как видно из этого соотношения, график зависимости $\pi/[C]$ от $[C]$ имеет вид прямой, отсекающей на оси ординат отрезок RT/M_S . Зная длину этого отрезка, можно определить молекулярную массу. Угловой коэффициент, равный (BRT/M_S^2) , позволяет находить «вириальный коэффициент» B .

8.3. Растворимость и условия термодинамического равновесия

Способность твердого вещества растворяться в том или ином растворителе зависит от температуры. Под **растворимостью** понимают концентрацию, при которой твердое вещество, подлежащее растворению, находится в равновесии с раствором, т. е. концентрацию насыщенного раствора. Термодинамика дает количественное соотношение между растворимостью и температурой. При рассмотрении растворимости твердых веществ необходимо различать ионные и неионные растворы. Ионное твердое вещество, например NaCl , растворяясь в полярном растворителе, например в воде, дает в растворе ионы, в данном случае Na^+ и Cl^- . Ионы — это активные, реакционноспособные частицы даже в разбавленном растворе; активности ионов невозможно хорошо аппроксимировать, указав их концентрацию в мольных долях. Для неионных растворов, например раствора сахара в воде или нафталина в ацетоне, активность частиц в разбавленном растворе может быть заменена на концентрацию в мольных долях.

НЕИОННЫЕ РАСТВОРЫ

Для разбавленных неионных растворов можно предположить идеальность и воспользоваться соотношением (8.1.1) для химического потенциала, чтобы проанализировать условия термодинамического равновесия. Растворы с более высокой концентрацией требуют более детальной теории [2]. Напомним, что, как

¹⁾ Термин « θ -температура» использовал Дебай в теории низкотемпературной теплоемкости. Его ученик Флори в честь своего учителя ввел этот термин в теорию растворов полимеров. При θ -температуре взаимодействие полимер-полимер и полимер-растворитель взаимно компенсируются, поэтому полимерный клубок в растворе не коллапсирует и не набухает. Аналогичный результат можно достичь при другой температуре подбором соответствующего растворителя. Его тогда называют θ -растворителем. — *Прим. ред.*

и в случае жидкостей, химический потенциал твердых веществ очень слабо изменяется с давлением и может рассматриваться как функция только температуры. Если $\mu_S^*(T)$ — химический потенциал чистого твердого вещества, находящегося в равновесии с жидкостью, то из соотношения (8.1.1) следует, что

$$\mu_S^*(T) = \mu_1(T) = \mu_1^*(T) + RT \ln x_1 \quad (8.3.1)$$

где μ_1 — химический потенциал растворенного вещества в фазе раствора (жидкой фазе), μ_1^* — химический потенциал чистого растворенного вещества в жидкой фазе и x_1 — мольная доля растворенного вещества. Если $\Delta_m G(T) = \mu_1^* - \mu_S^*$ — молярная свободная энергия Гиббса плавления при температуре T , то соотношение (8.3.1) можно представить в виде

$$\ln x_1 = -\frac{1}{R} \frac{\Delta_m G}{T} \quad (8.3.2)$$

В такой записи температурная зависимость растворимости носит неявный характер, так как $\Delta_m G$ — функция T . Соотношение (8.3.2) можно выразить через энтальпию плавления $\Delta_m H$ и далее, дифференцируя по T и используя уравнение Гиббса—Гельмгольца (5.2.14) $(d/dT)(\Delta G/T) = -\Delta H/T^2$, получим¹⁾

$$\boxed{\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{1}{R} \frac{\Delta_m H}{T^2}} \quad (8.3.3)$$

Так как $\Delta_m H$ не очень сильно изменяется с температурой, проинтегрировав соотношение (8.3.3), можно получить более явную зависимость растворимости от температуры.

ИОННЫЕ РАСТВОРЫ

В ионных растворах, называемых также **электролитами**, в основном действуют электростатические силы, которые могут быть очень существенны. Чтобы получить представление о возможной величине электростатических сил, возникающих в ионных растворах, полезно вычислить силу отталкивания двух медных кубиков с ребром 1 см, в которых один из миллиона атомов Cu ионизован и присутствует как ион Cu^+ , если расстояние между кубиками равно 10 см (упр. 8.13). Оказывается, что этой силы достаточно, чтобы поднять груз массой $16 \cdot 10^6$ кг! Из-за столь больших электростатических сил положительные и отрицательные ионы в растворе пространственно не разделены: они агрегированы так, чтобы суммарный заряд в любом макроскопическом объеме был почти равен нулю, т. е. макрообъем раствора электронейтрален. Растворы, а на самом деле и большинство веществ, в высокой степени сохраняют *электронейтральность*. Следовательно, если c_k — концентрация (моль/л) положительных и отрицательных ионов с *зарядовыми числами* (числом элементарных электрических зарядов²⁾ z_k , то полный заряд, который несут ионы в единице объема,

¹⁾ Уравнение (8.3.3) называется уравнением Шрёдера. — Прим. ред.

²⁾ Один элементарный электрический заряд равен заряду электрона — Прим. пер.

составляет $Fz_k c_k$, где $F = eN_A$ — число Фарадея, равное произведению заряда электрона $e = 1,609 \cdot 10^{-19}$ Кл и числа Авогардо N_A . Электронейтральность означает равенство нулю суммарного заряда:

$$\sum_k Fz_k c_k = 0 \quad (8.3.4)$$

Рассмотрим раствор малорастворимого в воде электролита AgCl , который находится в равновесии с твердым AgCl , т. е. рассмотрим насыщенный раствор:



В равновесном состоянии

$$\mu_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \quad (8.3.6)$$

В ионных системах, так как положительные и отрицательные ионы всегда существуют парами, физически невозможно измерить химические потенциалы индивидуальных ионов μ_{Ag^+} и μ_{Cl^-} ; можно измерить только суммарный химический потенциал раствора. Аналогичная проблема возникает и для энтальпии и свободной энергии Гиббса образования. Для ионов эти две величины определены относительно нового состояния сравнения, связанного с ионами H^+ , как описано в разд. Д.8.1. Можно определить **средний химический потенциал**

$$\mu_{\pm} = \frac{1}{2}(\mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}) \quad (8.3.7)$$

что позволяет записать соотношение (8.3.6) в виде

$$\mu_{\text{AgCl}} = 2\mu_{\pm} \quad (8.3.8)$$

Тогда в общем случае нейтральное вещество W распадается на положительные и отрицательные ионы A^{z+} и B^{z-} (с зарядовыми числами z^+ и z^-)



где ν^+ и ν^- — стехиометрические коэффициенты. Средний химический потенциал в этом случае определяется как

$$\mu_{\pm} = \frac{(\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-)}{\nu_+ + \nu_-} = \frac{\mu_{\text{соль}}}{\nu_+ + \nu_-}$$

$$\mu_{\text{соль}} \equiv \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (8.3.10)$$

где μ_+ — химический потенциал положительного иона A^{z+} и μ_- — химический потенциал отрицательного иона B^{z-} .

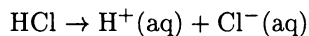
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.8.1. Энтальпия и свободная энергия Гиббса образования ионов

В ионных растворах ионы образуются попарно, поэтому нельзя определить отдельно энтальпии образования положительного или отрицательного иона. Точно так же не имеет смысла и такая величина, как теплота образования ионов в стандартном состоянии. Таблицы энтальпии образования ионов составляют, принимая, по определению, при всех температурах $\Delta_f H = 0$ (H^+) равной нулю. Таким образом:

$$\Delta_f H^0 [H^+(aq)] = 0 \quad \text{при всех температурах}$$

Приняв такое определение, можно получить $\Delta_f H^0$ для всех других ионов. Например, чтобы получить теплоту образования иона $Cl^-(aq)$ при температуре T , измеряют энтальпию растворения HCl в воде. Таким образом, $\Delta_f H^0 [Cl^-(aq)]$ есть теплота растворения при температуре T :



Табулированные значения энтальпии основаны на этом соглашении. Аналогично, для свободной энергии Гиббса

$$\Delta_f G^0 [H^+(aq)] = 0 \quad \text{при всех температурах}$$

Для ионных систем принято использовать моляльную концентрационную шкалу (моль/кг растворителя). Преимущество этой шкалы в том, что добавление в раствор другого вещества не изменяет моляльность данного растворенного вещества. Для образования ионов в воде при $T = 298,15$ К $\Delta_f G^0$ и $\Delta_f H^0$ табулированы для стандартного раствора с концентрацией 1 моль/кг.

Коэффициенты активности γ электролитов определяют относительно идеальных растворов. Например, для $AgCl$ средний химический потенциал можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mu_{\pm} &= \frac{1}{2} \left(\mu_{Ag^+}^0 + RT \ln(\gamma_{Ag^+} x_{Ag^+}) + \mu_{Cl^-}^0 + RT \ln(\gamma_{Cl^-} x_{Cl^-}) \right) \\ &= \mu_{\pm}^0 + RT \ln \sqrt{\gamma_{Ag^+} \gamma_{Cl^-} x_{Ag^+} x_{Cl^-}} \end{aligned} \quad (8.3.11)$$

где $\mu_{\pm}^0 = \frac{1}{2} (\mu_{Ag^+}^0 + \mu_{Cl^-}^0)$. Поскольку коэффициенты активности нельзя изменить для положительных и отрицательных ионов отдельно, средний коэффициент активности определяется соотношением

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{Ag^+} \gamma_{Cl^-})^{1/2} \quad (8.3.12)$$

В более общем случае (8.3.9) **средний коэффициент активности иона** определяется как

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)} \quad (8.3.13)$$

где γ_+ и γ_- — коэффициенты активности положительного и отрицательного ионов.

Химические потенциалы разбавленных растворов можно определить, выражая концентрацию в моляльностях m_k (число молей растворенного вещества на 1 кг растворителя) или молярностях c_k (число молей растворенного вещества на 1 л раствора), а не только в мольных долях x_k . В электрохимии обычно используют моляльную шкалу m_k . Для разбавленных растворов, так как $x_k = (N_k/N_S)$, можно использовать следующие формулы перехода от одной концентрационной шкалы к другой:

$$x_k = m_k M_S \quad \text{и} \quad x_k = V_{m,S} c_k \quad (8.3.14)$$

где M_S — молярная масса растворителя в килограммах, а $V_{m,S}$ — молярный объем растворителя в литрах. Запишем формулы для химического потенциала, когда концентрация раствора выражена в различных шкалах¹⁾:

$$\mu_k^x = \mu_k^{x^0} + RT \ln \gamma_k x_k \quad (8.3.15)$$

$$\mu_k^m = \mu_k^{x^0} + RT \ln M_S + RT \ln \gamma_k m_k = \mu_k^{m^0} + RT \ln (\gamma_k m_k / m^0) \quad (8.3.16)$$

$$\mu_k^c = \mu_k^{x^0} + RT \ln V_{m,S} + RT \ln \gamma_k c_k = \mu_k^{c^0} + RT \ln (\gamma_k c_k / c^0) \quad (8.3.17)$$

Определение химических потенциалов $\mu_k^{m^0}$ и $\mu_k^{c^0}$ в этих концентрационных шкалах не вызывает затруднений. Активность в моляльной шкале записывается в безразмерном виде как $a_k = \gamma_k m_k / m^0$, где m^0 — концентрация стандартного раствора, равная 1 моль на 1 кг растворителя. Аналогично, для молярной шкалы: $a_k = \gamma_k c_k / c^0$, где $c^0 = 1$ моль/л раствора. Для электролитов средний химический потенциал μ_{\pm} обычно принято выражать в моляльной шкале; для ионов обычно табулированы $\Delta_f G^0$ и $\Delta_f H^0$ в водном растворе при $T = 298,15$ К по стандартному идеальному раствору с концентрацией 1 моль/кг.

Если, как обычно, используется моляльная шкала концентраций, то равновесие в растворе AgCl можно описать соотношением (см. (8.3.8)):

$$\mu_{\text{AgCl}}^0 + RT \ln a_{\text{AgCl}} = 2\mu_{\pm}^{m^0} + RT \ln \left(\frac{\gamma_{\pm}^2 m_{\text{Ag}^+} m_{\text{Cl}^-}}{(m^0)^2} \right) \quad (8.3.18)$$

Активность твердого вещества близка единице, т. е. $a_{\text{AgCl}} \approx 1$. Это позволяет записать выражение для константы равновесия растворимости в моляльной шкале:

$$K_m(T) \equiv \frac{\gamma_{\pm}^2 m_{\text{Ag}^+} m_{\text{Cl}^-}}{(m^0)^2} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = \exp \left[\frac{\mu_{\text{AgCl}}^0 - 2\mu_{\pm}^{m^0}}{RT} \right] \quad (8.3.19)$$

Для электролитов эта константа равновесия называется также **произведением растворимости Пр**. Для малорастворимых электролитов, например для AgCl , даже насыщенный раствор остается сильно разбавленным и $\gamma_{\pm} \approx 1$.

¹⁾ Значение коэффициента активности зависит от выбора стандартного состояния и способа выражения концентрации. Обычно $a_i = f_i^* x_i = f_i c_i = \gamma_i m_i$, где f_i^* — рациональный, f_i — молярный, γ_i — моляльный (практический) коэффициенты активности. — *Прим. ред.*

В этих растворах произведение растворимости хорошо аппроксимируется произведением концентраций:

$$\text{Пр} \approx m_{\text{Ag}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} \quad (8.3.20)$$

где неявно включена m^0 , которая равна 1.

Активность, ионная сила и растворимость

Теория ионных растворов, развитая Петером Дебаем и Эрихом Хюккелем в 1923 г., позволяет получить выражение для активности. Ограничимся лишь тем, что сформулируем основной результат этой теории, которая хорошо работает в случае разбавленных растворов электролитов. Активность ионов зависит от ионной силы I раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 m_k \quad (8.3.21)$$

Коэффициент активности иона k в моляльной шкале задается формулой

$$\lg \gamma_k = -A z_k^2 \sqrt{I} \quad (8.3.22)$$

где

$$A = \frac{N_A^2}{2,3026} \left(\frac{2\pi\rho_s}{R^3 T^3} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{3/2} \quad (8.3.23)$$

где N_A — число Авогардо, ρ_s — плотность растворителя, e — заряд электрона, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2/(\text{Н} \cdot \text{м}^2)$ — диэлектрическая проницаемость вакуума и ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость растворителя (для воды $\epsilon_r = 78,54$). Для водных растворов электролитов при $T = 298,15 \text{ К}$ находим: $A = 0,509 \text{ кг}^{1/2}/\text{моль}^{1/2}$. Таким образом, при 25°С активность ионов в разбавленных растворах может быть с хорошей точностью аппроксимирована выражением

$$\lg(\gamma_k) = -0,509 z_k^2 \sqrt{I} \quad (8.3.24)$$

Теория Дебая—Хюккеля устанавливает влияние ионной силы на растворимость вещества. Например, рассмотрим растворимость AgCl . Если $m_{\text{Ag}^+} = m_{\text{Cl}^-} = S$ (где S — растворимость), то можно записать выражение для константы равновесия K_m

$$K_m(T) \equiv \gamma_{\pm}^2 m_{\text{Ag}^+} m_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm}^2 S^2 \quad (8.3.25)$$

Ионная сила раствора зависит не только от концентрации ионов Ag^+ и Cl^- , но и от концентрации всех остальных ионов. Например, добавление азотной кислоты HNO_3 , которая дополнительно образует в системе ионы H^+ и NO_3^- , влияет на коэффициенты активности. Но константа равновесия K_m , которая является функцией только от T (8.3.19), остается постоянной, если температура T постоянна. В результате добавления HNO_3 концентрация раствора m ,

т. е. растворимость вещества (здесь AgCl) в моляльной шкале концентраций, изменяется с ионной силой I . Если m_{HNO_3} — концентрация азотной кислоты (которая в растворе полностью диссоциирует на ионы), то ионную силу можно представить в виде

$$I = \frac{1}{2}(m_{\text{Ag}^+} + m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{H}^+} + m_{\text{NO}_3^-}) = S + m_{\text{HNO}_3} \quad (8.3.26)$$

Подставляя в выражение (8.3.25) для константы равновесия формулы (8.3.12) для γ_{\pm} AgCl и (8.3.24), получаем следующую взаимосвязь между растворимостью S хлорида серебра AgCl и концентрацией HNO_3 :

$$\lg S = \frac{1}{2} \lg K_m(T) + 0,509\sqrt{S + m_{\text{HNO}_3}} \quad (8.3.27)$$

Если $S \ll m_{\text{HNO}_3}$, то формулу (8.3.27) можно аппроксимировать:

$$\lg S = \frac{1}{2} \lg K_m(T) + 0,509\sqrt{m_{\text{HNO}_3}} \quad (8.3.28)$$

Таким образом, график зависимости $\lg S$ от $\sqrt{m_{\text{HNO}_3}}$ должен иметь форму прямой, что подтверждается экспериментом. Более того, пользуясь этим графиком, можно определить константу равновесия K_m и коэффициенты активности.

8.4. Функция смешения и избыточные функции

СОВЕРШЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Совершенным называется такой раствор, для которого при всех концентрациях x_k (в мольных долях) химический потенциал определяется формулой $\mu_k(p, T, x_k) = \mu_k^*(p, T) + RT \ln x_k$. Молярная свободная энергия Гиббса такого раствора определяется выражением

$$G_m = \sum_k x_k \mu_k = \sum_k x_k \mu_k^* + RT \sum_k x_k \ln x_k \quad (8.4.1)$$

Если все компоненты можно было бы рассматривать отдельно, полная свободная энергия Гиббса всех компонентов была бы равна сумме $G_m = \sum_k x_k G_{m,k}^* = \sum_k x_k \mu_k^*$, где мы воспользовались тем, что для чистого вещества молярная свободная энергия Гиббса $G_{m,k}^*$ компонента k равна химическому потенциалу μ_k^* . Следовательно, изменение (уменьшение) молярной свободной энергии Гиббса смеси компонентов в растворе составит

$$\Delta G_{mix} = RT \sum_k x_k \ln x_k \quad (8.4.2)$$

и

$$G_m = \sum_k x_k G_{m,k}^* + \Delta G_{mix} \quad (8.4.3)$$

Так как молярная энтропия $S_m = -(\partial G_m / \partial T)_p$, из (8.4.2) и (8.4.3) следует, что

$$S_m = \sum_k x_k S_{m,k}^* + \Delta S_{mix} \quad (8.4.4)$$

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_k x_k \ln x_k \quad (8.4.5)$$

где ΔS_{mix} — молярная энтропия смешения. Это показывает, что при образовании совершенного раствора из чистых компонентов при фиксированной температуре уменьшение свободной энергии Гиббса G составляет $\Delta G_{mix} = T \Delta S_{mix}$. Так как $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, то при образовании совершенного раствора при фиксированной температуре $\Delta H = 0$. В этом можно убедиться непосредственно, заметив, что уравнение Гиббса—Гельмгольца (5.2.13) может быть использовано для вычисления энтальпии. Если G задается соотношениями (8.4.2) и (8.4.3), то

$$H_m = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G_m}{T} \right) = \sum_k x_k H_{m,k}^* \quad (8.4.6)$$

Итак, энтальпия раствора совпадает с энтальпией чистых компонентов; *энтальпия совершенного раствора не изменяется при смешении*. Аналогично, заметив, что $V_m = (\partial G_m / \partial p)_T$, нетрудно убедиться (упр. 8.16) в том, что молярный объем не изменяется при смешении, т. е. $\Delta V_{mix} = 0$. Кроме того, так как $\Delta U = \Delta H - p \Delta V$, то $\Delta U_{mix} = 0$. Таким образом, для совершенного раствора *молярные параметры* смешения (смеси) определяются следующим образом:

$$\Delta G_{mix} = RT \sum_k x_k \ln x_k \quad (8.4.7)$$

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_k x_k \ln x_k \quad (8.4.8)$$

$$\Delta H_{mix} = 0 \quad (8.4.9)$$

$$\Delta V_{mix} = 0 \quad (8.4.10)$$

$$\Delta U_{mix} = 0 \quad (8.4.11)$$

В совершенном растворе необратимый процесс смешения компонентов при постоянных p и T обусловлен только возрастанием энтропии; теплота при смешении не выделяется и не поглощается.

ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Разбавленные растворы можно считать идеальными в узком интервале молярных долей x_i . В этом случае молярная энтальпия H_m и молярный объем V_m могут быть линейными функциями парциальных молярных энтальпий $H_{m,i}$ и парциальных молярных объемов $V_{m,i}$

$$H_m = \sum_i x_i H_{m,i} \quad \text{и} \quad V_m = \sum_i x_i V_{m,i} \quad (8.4.12)$$

Но парциальные молярные энтальпии $H_{m,i}$ могут отличаться от молярных энтальпий чистых веществ, если соответствующие молярные доли малы. То же самое можно сказать и о парциальных молярных объемах. Но если x_i близки к единице, то $H_{m,i}$ почти равна молярной энтальпии чистого вещества. Разбавленный раствор, для которого выполняются условия (8.4.12), ведет себя как идеальный, но может обладать ненулевой энтальпией смешения. Чтобы убедиться в этом более явно, рассмотрим разбавленный бинарный раствор ($x_1 \gg x_2$), для которого $H_{m,1}^*$ и $H_{m,2}^*$ — молярные энтальпии двух чистых компонентов. До смешения компонентов молярная энтальпия системы определяется выражением

$$H_m^* = x_1 H_{m,1}^* + x_2 H_{m,2}^* \quad (8.4.13)$$

После смешения для главного компонента (для которого $x_1 \approx 1$) $H_{m,1}^* = H_{m,1}$; тогда молярная энтальпия определяется выражением

$$H_m = x_1 H_{m,1}^* + x_2 H_{m,2} \quad (8.4.14)$$

Молярная энтальпия смешения равна разности энтальпий (8.4.14) и (8.4.13):

$$\Delta H_{mix} = H_m - H_m^* = x_2 (H_{m,2} - H_{m,2}^*) \quad (8.4.15)$$

Таким образом, идеальные растворы могут иметь ненулевую энтальпию смешения. Аналогичное утверждение верно и относительно объема смешения.

ИЗБЫТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ

Для неидеальных растворов молярная свободная энергия Гиббса смешения определяется соотношением

$$\Delta G_{mix} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i \quad (8.4.16)$$

Разность между свободными энергиями Гиббса смешения идеального и неидеального растворов называется **избыточной свободной энергией Гиббса**, которую мы обозначим ΔG_E . Из (8.4.7) и (8.4.16) следует, что

$$\Delta G_E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (8.4.17)$$

Другие избыточные функции, например избыточную энтропию и избыточную энтальпию, можно получить из ΔG_E :

$$\Delta S_E = - \left(\frac{\partial \Delta G_E}{\partial T} \right)_p = -RT \sum_i x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} - R \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (8.4.18)$$

$$\Delta H_E = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta G_E}{T} \right)$$

Эти избыточные функции можно получить экспериментально, измеряя давление пара и теплоту смешения (рис. 8.6).

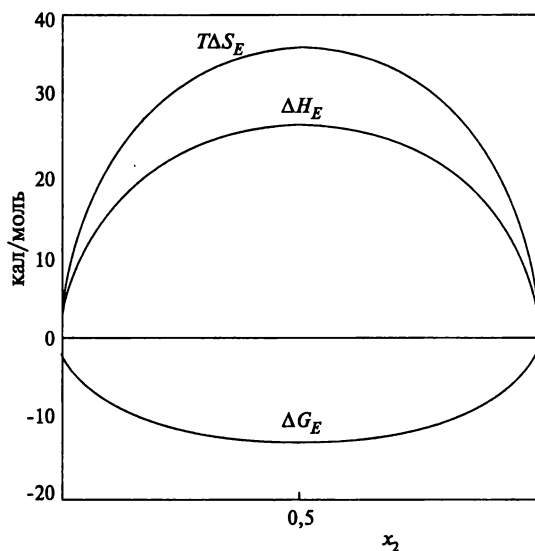


Рис. 8.6. Избыточные термодинамические функции для раствора *n*-гептана (компонент 1) и *n*-гексадекана (компонент 2) при 20°С в зависимости от мольной доли x_2 *n*-гексадекана.

РЕГУЛЯРНЫЕ И АТЕРМИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ

Неидеальные растворы подразделяются на два предельных случая. В одном предельном случае так называемых **регулярных растворов** $\Delta G_E \approx \Delta H_E$, т. е. основное отклонение от идеальности обусловлено избыточной энтальпией смешения. Так как $\Delta G_E = \Delta H_E - T\Delta S_E$, то для регулярных растворов $\Delta S_E \approx 0$. Кроме того, так как $\Delta S_E = -(\partial \Delta G_E / \partial T)_p$, из (8.4.18) следует, что коэффициенты активности определяются соотношением

$$\ln \gamma_i \propto \frac{1}{T} \quad (8.4.19)$$

Для специального класса растворов, называемых регулярными бинарными растворами, активности можно аппроксимировать функциями $\ln \gamma_k = \alpha x_k^2 / RT$.

Другой предельный случай неидеальных растворов возникает, когда $\Delta G_E \approx -T\Delta S_E$, т. е. когда отклонение от идеальности в основном обусловлено избыточной энтропией смешения; $\Delta H_E \approx 0$. Подставляя (8.4.17) в

$$\Delta H_E = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta G_E}{T} \right)$$

находим, что $\ln \gamma_i$ не зависит от T . Такие растворы называются **атермическими растворами**.

Растворы, в которых молекулы компонентов почти одинаковы по размерам, но отличаются по интенсивности межмолекулярного взаимодействия, обычно

ведут себя, как регулярные растворы. Если же молекулы компонентов сильно отличаются по размерам, но не очень существенно отличаются по интенсивности межмолекулярного взаимодействия, как в случае мономеров и полимеров, то такие растворы ведут себя, как атермические растворы.

8.5. Азеотропия

Применим теперь идеи, развитые в этой главе, к азеотропным смесям, о которых мы говорили в гл. 7. Для азеотропной смеси, находящейся в равновесии со своим паром, составы жидкой и паровой фаз одинаковы и при фиксированном давлении жидкая смесь азеотропна при определенном составе, который называется **азеотропным**¹⁾. Под **азеотропным превращением** мы понимаем такое, при котором обмен веществом между двумя фазами происходит без изменения состава. В этом отношении азеотропное превращение аналогично испарению чистого вещества, что позволяет находить коэффициенты активности азеотропных смесей по аналогии с тем, как мы находим их для чистого вещества.

Рассмотрим двухкомпонентную азеотропную смесь. Как было показано в разд. 8.1, можно записать химические потенциалы компонентов в виде $\mu_k(T, p, x_k) = \mu_k^0(T, p) + RT \ln \gamma_k x_k$, где коэффициент активности γ_k служит мерой отклонения от идеальности. Если $\gamma_{k,ж}$ и $\gamma_{k,г}$ — коэффициенты активности компонента k в жидкой и газовой фазах, то для азеотропной смеси можно показать (упр. 8.17), что

$$\ln \left(\frac{\gamma_{k,г}}{\gamma_{k,ж}} \right) = \int_{T^*}^T \frac{\Delta_v H_k}{RT^2} dT - \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p \Delta V_{m,k}^* dp \quad (8.5.1)$$

где $\Delta_v H_k$ — теплота испарения компонента k , $\Delta V_{m,k}^*$ — разность молярного объема чистого компонента в жидкой и паровой фазах, а T^* — температура кипения чистого компонента при фиксированном давлении p^* . Если азеотропная смесь находится при фиксированном давлении, например $p = p^* = 1$ атм, то, поскольку $\Delta_v H$, вообще говоря, не изменяется с T , получаем

$$\ln \left(\frac{\gamma_{k,г}}{\gamma_{k,ж}} \right) = \frac{-\Delta_v H_k}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (8.5.2)$$

¹⁾Термодинамика не накладывает ограничений на число азеотропных точек в системе. В основном известны бинарные растворы с одной азеотропной точкой. В системе $C_6H_6-C_6F_6$ экспериментально обнаружены две азеотропные точки (Caw W. J., Swinton F. L. Nature, 1966, v. 212, № 1, p. 283). Азеотропия не всегда связана с неидеальностью. В растворе изотопических молекул с изменением температуры возможна ситуация, при которой давления паров чистых компонентов равны. Тогда состав пара и жидкости оказывается одинаковым во всем интервале концентраций, т. е. система имеет бесчисленное множество азеотропных точек. Впервые это было обнаружено в системе H_2O-D_2O (Riesenfeld E. H., Chang T. H. Z. Phys. Chem., 1936, 33, № 1, S. 120). До 225°C более летучим компонентом является H_2O , при 225°C наступает инверсия селективности и состав пара не отличается от состава жидкости, выше 225°C более летучим компонентом становится D_2O . Аналогичные явления были обнаружены и в других растворах изотопических молекул, например в системе $H_2O^{16}-H_2O^{18}$ азеотропная температура 179°C, в системе $N^{14}H_3-N^{15}H_3$ 25°C. — Прим. ред.

В приближении идеального газа коэффициент активности паровой фазы равен единице, $\gamma_{г.,k} = 1$. Это позволяет получить явное выражение для коэффициента активности жидкой фазы:

$$\ln \gamma_{ж.,k} = \frac{\Delta_v H_k}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (8.5.3)$$

Полученное выражение позволяет вычислить коэффициент активности для любого компонента азеотропной смеси и придать этому коэффициенту простой физический смысл. Более подробные сведения об азеотропных смесях читатель найдет в книге [3].

Литература

1. *Laidler K. J.* The World of Physical Chemistry. — Oxford: Oxford University Press, 1993.
2. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics, 4th ed. — London: Longman, 1967. (Русский перевод: *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966.)
3. *Prigogine I.* Molecular Theory of Solutions. — New York: Interscience Publishers, 1957. (Русский перевод: *Пригожин И.* Молекулярная теория растворов. — М.: Металлургия, 1990, 360 с.)

Дополнительная литература¹⁾

Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. — М., 1976, 296 с.
Герасимов Я. И., Гейдерих В. А. Термодинамика растворов. — М., 1980.
Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. — Л., 1983, 265 с.
Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. — Л., 1987.
Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. — М.: МГУ, 1987, 246 с.

Источники данных

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

¹⁾ Представлено Е. П. Агеевым.

Примеры

Пример 8.1. В океане вплоть до глубины ~ 100 м концентрация O_2 составляет $0,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Сравните это значение с расчетным по закону Генри в предположении, что атмосферный кислород находится в равновесии с кислородом, растворенным в морской воде.

Решение. Парциальное давление p_{O_2} в атмосфере составляет $\sim 0,2$ атм. Константу Генри можно взять из табл. 8.1. Тогда можно найти концентрацию кислорода x_{O_2} , растворенного в морской воде:

$$p_{O_2} = K_{O_2} x_{O_2}$$

$$x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_{O_2}} = \frac{0,21 \text{ атм}}{4,3 \cdot 10^4 \text{ атм}} = 4,8 \cdot 10^{-6}$$

т. е. $4,6 \cdot 10^{-6}$ молей O_2 /моль H_2O . В 1 л H_2O содержится 55,55 моль, поэтому концентрацию O_2 можно выразить в молях на литр:

$$c_{O_2} = 4,6 \cdot 10^{-6} \cdot 55,55 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

что почти совпадает с концентрацией O_2 , приведенной в условии.

Пример 8.2. В водном растворе NH_3 при $25,0^\circ C$ концентрация NH_3 составляет 0,05 мольных долей. Вычислите для такого раствора в предположении идеальности парциальное давление водяного пара. Чему равны активность a воды и ее коэффициент активности γ , если давление пара равно 3,40 кПа?

Решение. Пусть p^* — давление пара чистой воды при $25,0^\circ C$, тогда по закону Рауля (8.1.10) давление пара раствора аммиака определяется по формуле $p = x_{H_2O} p^* = 0,95 p^*$. Давление p^* можно найти следующим образом. Так как вода кипит при 373,0 К, если давление $p = 1$ атм ($= 101,3$ кПа), давление пара при 373,0 К составляет 101,3 кПа. По уравнению Клаузиуса—Клапейрона можно вычислить давление пара при $25^\circ C$ (298,0 К):

$$\ln p_1 - \ln p_2 = \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$p_2 = 1$ атм, $T_2 = 373,0$ К, $T_1 = 298,0$ К, $\Delta_v H = 40,66$ кДж/моль (табл. 7.1), тогда можно рассчитать давление пара p_1 (в атмосферах):

$$\ln p_1 = -3,299$$

$$p_1 = \exp(-3,299) = 0,0369 \text{ атм} = 101,3 \cdot 0,0369 \text{ кПа}$$

$$= 3,73 \text{ кПа} = p^*$$

Таким образом, давление пара p^* чистой воды при $25^\circ C$ составляет 3,73 кПа. Для раствора аммиака с содержанием воды 0,95 мольных долей по закону Рауля

$$p = 0,95 \cdot 3,73 \text{ кПа} = 3,54 \text{ кПа}$$

Для идеального раствора активность a совпадает с концентрацией x_1 (в мольных долях). В общем случае активность равна $a = p/p^*$ (8.1.6). Следовательно, если измеренное давление пара равно 3,40 кПа, то активность равна

$$a_1 = 3,40/3,73 = 0,909$$

Коэффициент активности определяется из соотношения $a_k = \gamma_k x_k$, т. е. $\gamma_1 = a_1/x_1 = 0,909/0,95 = 0,96$.

Пример 8.3. Живые клетки содержат воду и многие ионы. Осмотическое давление соответствует осмотическому давлению раствора NaCl с концентрацией $\sim 0,15$ моль/л. Вычислите осмотическое давление при $T = 27^\circ\text{C}$.

Решение. Осмотическое давление зависит от суммарной (коллигативной) ионной концентрации, т. е. от числа частиц на единицу объема. Так как NaCl диссоциирует на ионы Na^+ и Cl^- , коллигативная молярная концентрация 0,15 М раствора NaCl составляет 0,30 моль/л. Осмотическое давление π вычисляем по уравнению Вант-Гоффа (8.2.14):

$$\pi = RT[S] = 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм/л} \cdot 300,0 \text{ К} \cdot 0,30 = 7,40 \text{ атм}$$

Если живую клетку поместить в воду, то внутрь клетки из-за осмоса поступит дополнительное количество воды, давление внутри клетки повысится и составит $\sim 7,4$ атм. Таким образом клеточные стенки должны быть достаточно прочными, чтобы выдержать такое давление.

Пример 8.4. При $p = 1$ атм азеотропная смесь $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{CCl}_4$ кипит при 338,1 К. Теплота испарения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 38,56 кДж/моль, температура кипения 351,4 К. Вычислите коэффициент активности этанола в этой азеотропной смеси.

Решение. Вычислить коэффициент активности можно непосредственно по формуле (8.5.3), положив $\Delta_v H = 38,56$ кДж, $T = 338,1$ К и $T^* = 351,4$ К.

$$\ln(\gamma_{ж.,k}) = \frac{38,56 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{338,1} - \frac{1}{351,4} \right) = 0,519, \quad \gamma_{ж.,k} = 1,68$$

Упражнения

8.1. Выведите соотношение (8.1.8) из (8.1.7).

8.2. 14,0 г NaOH растворены в 84,0 г H_2O , раствор имеет плотность $1,114 \cdot 10^3$ кг/м³. Какова концентрация полученного раствора: а) в мольных долях; б) моляльная; в) молярная?

8.3. Состав атмосферы приведен в табл. 8.1.

а) Рассчитайте парциальные давления N_2 , O_2 и CO_2 .

б) Используя константы Генри, вычислите концентрации N_2 , O_2 и CO_2 в озерной воде.

8.4. Выведите соотношение (8.2.5) из (8.2.4) для малых изменений температур кипения раствора.

8.5. а) Растворимость N_2 (г.) в воде приблизительно такая же, как в сыворотке крови. Рассчитайте концентрацию (в моль/л) N_2 в крови.

б) Плотность морской воды составляет 1,01 г/мл. Чему равно давление на глубине 100 м? Какова может быть концентрация (в моль/л) N_2 в сыворотке крови на такой глубине? Если ныряльщик поднимается слишком быстро, избыточный N_2 может образовать пузырьки в крови, вызывая болевые ощущения, паралич и расстройство дыхания.

8.6. Исходя из закона Рауля, определите температуру кипения 0,5 М раствора сахара. Прodelайте то же самое для NaCl, обратив внимание на то, что при растворении этого вещества возникает вдвое большее число частиц (ионов), чем число частиц в случае молекулярного неионного соединения. Закон Рауля основан на коллигативных свойствах и передает зависимость от числа частиц в растворе.

8.7. Этиленгликоль $HO-CH_2-CH_2-OH$ используется в качестве антифриза (температура кипения $197^\circ C$, температура замерзания $-17,4^\circ C$).

а) Используя табулированные значения плотности $[F]$ (можно обратиться и к другим источникам), выведите общую формулу для температуры замерзания смеси, содержащей X мл этиленгликоля в 1,00 л воды ($X = 0 \div 50$ мл).

б) Ожидается, что температура может опуститься до $-17,4^\circ C$. Какое минимальное количество (в мл) этиленгликоля должно содержаться в охлаждающей жидкости?

в) Какова температура кипения охлаждающей жидкости, содержащей 300 мл этиленгликоля в 1 л воды?

8.8. Рассчитайте температуру кипения раствора 20,0 г мочевины $(NH_2)_2CO$ в 1,25 кг нитробензола? Воспользуйтесь данными табл. 8.2.

8.9. Таблетка неизвестного вещества массой 1,89 г растворена в 50 мл ацетона. При этом температура кипения изменилась на $0,64^\circ C$. Найдите молярную массу неизвестного вещества. Плотность ацетона равна 0,7851 г/мл, постоянную $E_{кип}$ можно взять из табл. 8.2.

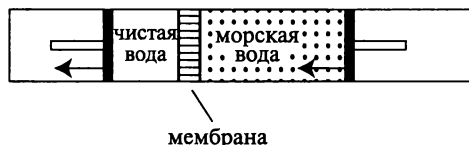
8.10. Приготовлен раствор 4,00 г гемоглобина в 100 мл воды и измерено его осмотическое давление, которое оказалось равным 0,0130 атм при 280 К. а) Оцените молекулярную массу гемоглобина. б) Рассчитайте осмотическое давление при растворении в 100 мл воды 4,00 г NaCl. (Молекулярные массы некоторых белков: феррицитохром с 12744; миоглобин 16951; лизоцим 14314; иммуноглобулин G 156000; миозин 570000.)

8.11. Содержание некоторых ионов в морской воде приведено ниже:

	Cl^-	Na^+	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	HCO_3^-
Концентрация, моль/л	0,55	0,46	0,028	0,054	0,010	0,010	0,0023

В морской воде присутствуют и другие ионы, но в гораздо более низких концентрациях. Оцените осмотическое давление морской воды.

8.12. Содержание NaCl в морской воде составляет $\sim 0,5$ моль/л. В процессе обратного осмоса морская вода под давлением проходит через полупроницаемую мембрану, через которую не могут проходить ионы — таким образом получают пресную воду¹⁾. Приложенное давление должно быть больше осмотического давления.



а) Какое минимальное давление необходимо для обратного осмоса при 25°C ? Какую работу необходимо совершить для получения 1,0 л пресной воды из морской воды?

б) Пусть 1 кВт · ч электроэнергии стоит $\sim 0,15$ долл. США. Какова стоимость энергии, необходимой для опреснения 100 л морской воды с помощью обратного осмоса, если к.п.д. этого процесса составляет 50%?

в) Какой другой процесс можно предложить для опреснения морской воды?

8.13. Пусть даны два медных кубика со стороной 1 см. Предположим, что в каждом кубике из миллиона атомов Cu один ионизирован до Cu^+ . Рассчитайте по закону Кулона силу взаимодействия между двумя кубиками, если расстояние между ними составляет 10 см.

8.14. Рассчитайте ионную силу и коэффициенты активности ионов в 0,02 М растворе CaCl_2 .

8.15. Произведение растворимости AgCl составляет $1,77 \cdot 10^{-10}$. Найдите концентрацию ионов Ag^+ в насыщенном (т. е. в равновесии с твердой фазой) растворе AgCl .

8.16. Покажите, что для совершенного раствора изменения молярного объема смеси $\Delta V_{\text{mix}} = 0$.

8.17. Рассмотрим двухкомпонентную смесь с азеотропом. Химические потенциалы, например, компонента 2 в газовой и жидкой фазах можно записать в виде

$$\begin{aligned}\mu_{2,\text{г}}(T, p, x) &= \mu_{2,\text{г}}^*(T, p) + RT \ln(\gamma_{2,\text{г}} x_2) \\ \mu_{2,\text{ж}}(T, p, x) &= \mu_{2,\text{ж}}^*(T, p) + RT \ln(\gamma_{2,\text{ж}} x_2)\end{aligned}$$

где μ^* — химический потенциал чистого вещества. Обратите внимание на то, что молярные доли этого компонента в обеих фазах одинаковы. Пользуясь соотношением (5.3.7), выведите соотношение (8.5.1).

¹⁾ Опреснение — деминерализация, направленная на получение питьевой воды. При этом, если солевой состав не отвечает определенным требованиям, он может быть скорректирован добавками необходимых компонентов. — *Прим. ред.*

9 ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

9.1. Превращения вещества

Превращения вещества происходят в химических и ядерных реакциях, а также в реакциях между элементарными частицами. Здесь именно в таком более широком смысле и пойдет речь о химических превращениях. Хотя корни термодинамики уходят в наш повседневный опыт, она охватывает необычайно широкий круг явлений от простейших, например плавление льда, до состояния вещества в первые минуты после Большого Взрыва и излучения, заполняющего ныне всю Вселенную.

Начнем с рассмотрения превращения вещества, происходящего при различных температурах. В разд. Д.9.1 описаны превращения вещества, происходящие при различных температурах в широком диапазоне, от чудовищной температуры в первые несколько минут после Большого Взрыва [1] до земных и межзвездных температур. Все эти превращения, или реакции, можно связать с химическим сродством реакции и равновесием, характеризуемым обращением в нуль соответствующего сродства.

В современном состоянии Вселенной лишь очень малая часть энергии находится в форме протонов, нейтронов и электронов, из которых состоит обычное вещество во всех галактиках. Остальная энергия приходится на долю теплового излучения при температуре около 2,8 К и частиц, называемых нейтрино, которые чрезвычайно слабо реагируют с другими частицами. То небольшое количество вещества, которое существует в виде звезд и галактик, не находится в термодинамическом равновесии. Химическое сродство реакций, происходящих ныне в недрах звезд, отлично от нуля. Ядерные реакции, идущие в недрах звезд, производят все известные химические элементы из водорода [2–4]. Следовательно, наблюдаемые свойства вещества, например распространенность элементов в звездах и планетах, не могут быть объяснены на основе теории химического равновесия. Для понимания распространенности элементов необходимо знание скоростей реакций и истории звезды или планеты.

Однако стоит системе достичь термодинамического равновесия, как ее история утрачивает всякое значение. Независимо от того, каким путем достигнуто равновесие, состояние равновесия описывается общими законами. В этой главе мы сначала рассмотрим природу химических реакций, которые вынуждают систему двигаться к равновесию.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.9.1. Превращения вещества при различных температурах

Температура $>10^{10}$ К. Столь высокой была температура в первые несколько минут после Большого Взрыва. При такой температуре тепловое движение протонов и нейтронов столь интенсивно, что даже огромные ядерные силы не могут удержать эти частицы вместе. Электрон-позитронные пары рождаются и гибнут спонтанно и находятся в тепловом равновесии с излучением. (Температурный порог рождения электрон-позитронной пары составляет $\sim 6 \cdot 10^9$ К.)

Диапазон температур от 10^9 до 10^7 К. При температуре $\sim 10^9$ К начинается образование атомных ядер и происходят термоядерные реакции. Температура $\sim 10^9$ К может реализоваться в недрах некоторых звезд и сверхновых, где из Н и He синтезируются более тяжелые химические элементы. *Энергия связи на нуклон* (протон или нейтрон) равна $(1,0 \div 1,5) \cdot 10^{-12}$ Дж $\approx (6,0 \div 9,0) \cdot 10^6$ эВ, что соответствует $(6,0 \div 9,0) \cdot 10^8$ кДж/моль.

Диапазон температур от 10^6 до 10^4 К. В этом диапазоне электроны связываются с ядрами, образуя атомы, но силы, действующие между атомами, недостаточно велики для того, чтобы образовались стабильные молекулы. При температуре $\sim 1,5 \cdot 10^5$ К атомы водорода начинают ионизироваться; энергия ионизации 13,6 эВ = 1310 кДж/моль. Для полной ионизации более тяжелых атомов требуются более высокие энергии. Например, чтобы полностью ионизировать атом углерода, необходима энергия 490 эВ = 47187 кДж/моль.* Атомы углерода при $T \approx 5 \cdot 10^6$ К полностью диссоциируют на электроны и ядра. В этом диапазоне температур вещество существует в виде свободных электронов и ядер. Такое состояние вещества называется *плазмой*.

Диапазон температур от 10 до 10^4 К. В этом диапазоне происходят химические реакции. Энергии химической связи по порядку величины составляют 10^2 кДж/моль. Энергия связи С—Н равна ~ 412 кДж/моль. При температуре $\sim 5 \cdot 10^4$ К происходит разрыв химических связей. Межмолекулярные силы, такие, как водородные связи, имеют порядок 10 кДж/моль. Энтальпия испарения воды, которая расходуется на разрыв водородных связей, равна ~ 40 кДж/моль.

* $1 \text{ эВ/моль} = 96,3 \text{ кДж/моль}$; $T = (\text{Энергия, Дж/моль})/R = \text{энергия, Дж/К.}^{1)}$

¹⁾ Энергия 1 эВ/моль, выраженная в Дж/моль, численно должна совпадать с константой Фарадея F , так как $1 \text{ эВ/моль} = \text{заряд электрона (Кл)} \times \text{число Авогадро (моль}^{-1}) \times \text{вольт (В)} = F \left(\frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \right) \cdot 1 \text{ В}$, а $\frac{\text{Кл} \cdot \text{В}}{\text{моль}} = \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$. Константа Фарадея 96484,56 Кл/моль, поэтому $1 \text{ эВ} \approx 96,5 \text{ кДж/моль}$. — *Прим. ред.*

9.2. Скорости химических реакций

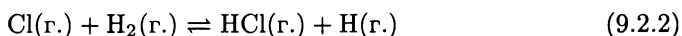
При изучении химических реакций и их приближения к равновесию следует явно рассмотреть производство энтропии в ходе реакций. Иначе говоря, имеем задачу получить явные формулы для производства энтропии (dS_i/dt) как функции скоростей реакций. Включение скоростей реакций выводит нас за рамки классической термодинамики равновесных состояний в том виде, в каком ее сформулировали Гиббс и другие исследователи.

Термодинамика, вообще говоря, не может определять скорости реакций (которые зависят от многих факторов, например от наличия катализаторов), но, как мы увидим в последующих главах, вблизи термодинамического равновесия, в так называемом «линейном режиме», термодинамическим формализмом можно воспользоваться для того, чтобы показать, что скорости химических реакций линейно связаны с химическим сродством. Но общая проблема определения скоростей химических реакций стала предметом самостоятельного исследования. Эта область химической науки получила название *химической кинетики*. В этом разделе мы рассмотрим некоторые наиболее существенные аспекты химической кинетики.

Мы уже знаем (4.1.17), что производство энтропии, обусловленное химической реакцией, можно записать в виде

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} \quad (9.2.1)$$

где ξ — степень полноты реакции, введенная в разд. 2.5, A — сродство. Производная от ξ по времени связана со скоростью реакции. Точное определение скорости реакции дано в разд. Д.9.2. Для простой реакции¹⁾



Химическое сродство A и степень полноты реакции ξ определяются соотношениями

$$A = \mu_{\text{Cl}} + \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{H}} \quad (9.2.3)$$

$$d\xi = \frac{dN_{\text{Cl}}}{-1} = \frac{dN_{\text{H}_2}}{-1} = \frac{dN_{\text{HCl}}}{1} = \frac{dN_{\text{H}}}{1} \quad (9.2.4)$$

Скорость прямой реакции, как показано в разд. Д.9.2, равна $k_1[\text{Cl}][\text{H}_2]$, где в квадратных скобках указаны концентрации реагентов, а k_1 — константа скорости прямой реакции, зависящая от температуры. Аналогично, скорость обратной реакции равна $k_2[\text{Cl}][\text{H}_2]$. Производная по времени от ξ есть *суммарная скорость изменения*, обусловленного прямой и обратной реакциями. Так как скорости реакций обычно представляют в виде функций от концентраций, более удобно ввести суммарную скорость реакции на единицу объема. Тогда **производительность реакции** мы определяем следующим образом:

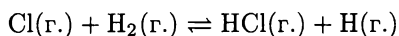
$$\text{Производительность реакции } v = \frac{d\xi}{V dt} = k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_2[\text{HCl}][\text{H}] \quad (9.2.5)$$

¹⁾ Подробный анализ этой реакции см. [Science, **273**, 1519, 1996].

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.9.2. Скорость реакции и производительность реакции

По определению, скорость реакции равна числу актов реакции за секунду в единичном объеме. Обычно ее выражают в моль/(л·с)¹⁾. Протекание химических реакций зависит от столкновений. В большинстве случаев лишь очень небольшая доля столкновений оказывается результативной, т. е. приводит к химической реакции. Поскольку число столкновений на единицу объема пропорционально концентрации реагентов, для любых реагентов скорость реакции пропорциональна произведению концентраций. **Скорость реакции** характеризуется количеством исчезающего в реакции реагента или количеством появляющегося продукта. Например, для реакции



скорость прямой реакции $R_1 = k_1[\text{Cl}][\text{H}_2]$, а скорость обратной реакции $R_2 = k_2[\text{HCl}][\text{H}]$, где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций, $[\text{H}]$ и т. д. — соответствующие концентрации. Прямая и обратная реакции происходят одновременно. Для термодинамического анализа полезно ввести другое определение скорости реакции, которую удобнее называть **производительностью** реакции, так как эта величина характеризует превращение реагентов в продукты реакции:

$$\begin{aligned} & \text{Производительность реакции } v = \\ & = \text{скорость прямой реакции} - \text{скорость обратной реакции} = \\ & = k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_2[\text{HCl}][\text{H}] = R_1 - R_2 \end{aligned}$$

В гомогенной системе производительность v реакции можно выразить через степень полноты реакции:

$$v = \frac{d\xi}{Vdt} = R_1 - R_2$$

где V — объем системы. На практике для контроля за протеканием реакции используют изменение какого-нибудь свойства системы (например, показателя преломления или оптической плотности)²⁾, что в конечном счете позволяет оценить степень полноты реакции ξ .

¹⁾ Определение понятия скорости химической реакции, применимое в том числе и к открытым системам, можно дать для простой (элементарной) реакции. Скоростью химической реакции называется число элементарных актов, которые реализуются в единицу времени в единице реакционного пространства. Под элементарным актом понимают превращение частиц, в котором преодолевается только один энергетический барьер. Однако это определение нельзя признать безупречным по следующим причинам: во-первых, в квантовой химии под элементарным актом понимают взаимодействие частиц, не только преодолевающих один энергетический барьер, но и находящихся в определенном квантовом состоянии; во-вторых, отсутствуют указания на способ измерения скорости химической реакции; в-третьих, вне поля зрения остались безактивационные процессы. В феноменологической кинетике скоростью произвольной химической реакции формально называют изменение числа молей, превращающихся в единицу времени в единице реакционного пространства (для гомофазных реакций — объема). В этом случае единицей измерения скорости также будет моль/(л·с). — *Прим. ред.*

²⁾ Справедливо для реакций первого порядка. — *Прим. ред.*

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.9.3. Уравнение Аррениуса и теория переходного состояния



Согласно уравнению Аррениуса, константу скорости химической реакции можно выразить с помощью экспоненциальной функции от температуры T :

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

Эта формула отражает тот факт, что реагенты могут превратиться в продукты реакции только в том случае, если при столкновениях реагентов они имеют энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера. Как показано на графике, превращение реагентов в продукты схематически можно изобразить в виде зависимости энергии молекул, участвующих в реакции, от «координаты реакции».¹⁾

Согласно теории переходного состояния, реагенты X и Y образуют **переходное состояние** $(XY)^{\#}$, после чего переходное состояние необратимо превращается в продукты. Разность в энтальпии и энтропии между свободными молекулами X и Y и переходным состоянием принято обозначать соответственно $\Delta H^{\#}$ и $\Delta S^{\#}$. Теория переходного состояния (развитая на основе принципов статистической механики) привела к новой формуле для скорости реакции

$$k = \kappa(kT/h) \exp [-(\Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#})/RT] = \kappa(kT/h) \exp(-\Delta G^{\#}/RT)$$

где $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка, κ — характеристический для реакции множитель, близкий 1. *Катализатор увеличивает скорость реакции, изменяя переходное состояние таким образом, что разность $(\Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#}) = \Delta G^{\#}$ уменьшается.*

¹⁾ Координата реакции — совокупность межатомных расстояний, отвечающих минимальной потенциальной энергии реакционной системы. — *Прим. ред.*

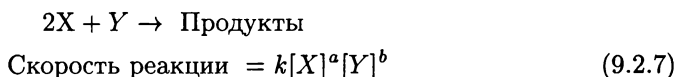
Заметим, что соотношение (9.2.5) следует из (9.2.4) и определения скоростей прямой и обратной реакций. Например, в гомогенной системе скорость изменения концентрации Cl равна $(1/V)dN_{Cl}/dt = -k_1[Cl][H_2] + k_2[HCl][H]$. В общем

виде, если R_1 и R_2 — скорости прямой и обратной реакций, то

$$\text{Производительность реакции } v = \frac{d\xi}{V dt} = R_1 - R_2 \quad (9.2.6)$$

Производительность реакции имеет размерность моль/(л · с).

В приведенном выше примере скорость реакции непосредственно связана со стехиометрией реакции (стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции), но так бывает не всегда. В общем случае для реакции типа



где k — константа скорости, которая зависит от температуры, а показатели степени a и b не обязательно целые числа. Говорят, что реакция (9.2.7) имеет *порядок a по реагенту $[X]$ и порядок b по $[Y]$* . Сумма порядков реакции по реагентам ($a + b$) называется **общим порядком реакции**. Уравнение скорости реакций могут иметь и более сложный вид, так как суммарная реакция может быть результатом протекания многих промежуточных реакций, скорости которых могут существенно различаться, что зависит также от присутствия катализатора. Если все промежуточные реакции известны, то каждая носит название **элементарной реакции** (стадии, акта). Скорости элементарных реакций весьма просто выразить через стехиометрические коэффициенты. Например, при условии, что уравнение (9.2.7) соответствует элементарной реакции, скорость этой реакции запишется в виде $k[X]^2[Y]$.

Во многих случаях температурная зависимость константы скорости определяется **уравнением Аррениуса**¹⁾

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (9.2.8)$$

Сванте Аррениус (1859–1927) предложил его в 1889 г. и показал, что оно применимо ко многим химическим реакциям [5, 6]. Коэффициент k_0 называется предэкспоненциальным множителем, E_a — **энергия активации**. Для прямой реакции (9.2.2) $k_0 = 7,9 \cdot 10^{10}$ л/(моль · с) и $E_a = 23$ кДж/моль. Установлено, что при больших вариациях температуры уравнение Аррениуса неточно описывает изменение константы скорости, тем не менее для многих реакций оно остается весьма полезным.

Более современная теория на основе статистической механики и квантовой теории была развита в 1930-х годах Вигнером, Пельцером, Эйрингом, Поляни и Эвансом. Согласно этой теории, реакция осуществляется через **переходное состояние** (см. разд. Д.9.3). Понятие переходного состояния приводит к следующему выражению для константы скорости:

$$k = \kappa(kT/h) \exp[-(\Delta H^\# - T\Delta S^\#)/RT] = \kappa(kT/h) \exp(-\Delta G^\#/RT) \quad (9.2.9)$$

¹⁾ Интересные сведения по приложениям уравнения Аррениуса к исследованию кинетики неравновесных процессов содержатся в книге [Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика: Пер. с англ. — М.: Мир, 2000.] — Прим. ред.

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка, $\Delta H^\#$ — энтальпия и $\Delta S^\#$ — энтропия переходного состояния (см. разд. Д.9.3). Коэффициент κ мал (порядка 1)¹⁾, его значение специфично для реакции. Катализатор увеличивает скорость реакции, изменяя переходное состояние так, что разность $(\Delta H^\# - T\Delta S^\#) = \Delta G^\ddagger$ уменьшается.

ФОРМУЛЫ ДЛЯ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ,
ВКЛЮЧАЮЩИЕ СТЕПЕНЬ ПОЛНОТЫ РЕАКЦИЙ

Скорости реакций обычно определяются эмпирически. Механизм реакции требует детального знания всех элементарных реакций. Установление его — результат длительного и тщательного исследования. Если формулы для скоростей реакций известны, то изменения концентраций со временем могут быть получены путем интегрирования уравнений для скоростей реакций, имеющих, вообще говоря, вид системы дифференциальных уравнений. Например, если элементарная реакция имеет вид



то концентрации удовлетворяют следующим дифференциальным уравнениям:

$$-\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d[X]}{dt} = -k_1[X] + k_2[Y]^2 \quad (9.2.11)$$

$$2\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d[Y]}{dt} = 2k_1[X] - 2k_2[Y]^2 \quad (9.2.12)$$

Не ограничивая общность, можно предположить, что $V = 1$, и упростить уравнения. Уравнения (9.2.11) и (9.2.12) не независимы. Действительно, для каждой независимой реакции существует только одна независимая переменная ξ . Если $[X]_0$ и $[Y]_0$ — соответствующие концентрации при $t = 0$, то, полагая $\xi(0) = 0$ и используя соотношения $d\xi = -d[X]$ и $2d\xi = d[Y]$, мы приходим к зависимостям $[X] = [X]_0 - \xi$ и $[Y] = [Y]_0 + 2\xi$. Подставляя их в (9.2.11), получаем уравнение

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1([X]_0 - \xi) - k_2([Y]_0 + 2\xi)^2 \quad (9.2.13)$$

В это уравнение начальные концентрации $[X]_0$ и $[Y]_0$ входят явно, и $\xi(0) = 0$ при любых начальных концентрациях. Решение уравнения (9.2.13) дает зависимость $\xi(t)$, и далее можно получить производство энтропии (разд. 9.5). Дифференциальные уравнения, аналогичные (9.2.13), и более сложные системы дифференциальных уравнений могут быть решены на компьютере с помощью таких пакетов программ, как Mathematica или Maple. Примеры программ из пакета Mathematica приведены в приложении 9.1.

Если необходимо рассматривать одновременно несколько реакций, то для каждой независимой реакции следует ввести свою переменную ξ_k , а всю систему описывать системой дифференциальных уравнений. Аналитические решения таких уравнений удается находить только в простых случаях. Что же касается сложных реакций, то решения уравнений могут быть найдены для них численно с помощью компьютера.

¹⁾ Коэффициент κ называется трансмиссионным коэффициентом. Обычно он несильно отличается от единицы, но для неадиабатических реакций $\kappa \ll 1$. — Прим. ред.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.9.4. Элементарные реакции

Чтобы получить явные аналитические выражения для концентраций реагентов и продуктов как функций времени, необходимо решать дифференциальные уравнения, например (9.2.11) и (9.2.12). Вообще говоря, найти решение удастся только в случае простых реакций. Для более сложных случаев получить численные решения можно, используя компьютер. Ниже приведен пример решения такой задачи для двух простых реакций; при этом удалось получить явные выражения для концентраций как функций от времени.

Реакция первого порядка. Для реакции разложения $X \rightarrow \text{Продукты}$, в которой скорость обратной реакции настолько мала, что ею можно пренебречь, получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_1[X]$$

Нетрудно увидеть, что решение этого уравнения имеет вид

$$[X](t) = [X]_0 e^{-k_1 t}$$

где $[X]_0$ — концентрация при $t = 0$. Это хорошо известная экспоненциальная формула радиоактивного распада; за любой отрезок времени концентрация $[X]$ убывает строго закономерно. В частности, время, за которое любая начальная концентрация $[X]_0$ убывает в 2 раза, называется **периодом полураспада**, обычно обозначаемым $T_{1/2}$. Период полураспада можно вычислить из выражения $\exp[-k_1 T_{1/2}] = 1/2$, т. е.

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,6931}{k_1}$$

Реакция второго порядка. Для реакции $2X \rightarrow \text{Продукты}$, если скоростью обратной реакции можно пренебречь, уравнение для скорости реакции имеет вид

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_1[X]^2$$

Решение этого уравнения мы получим путем интегрирования

$$\int_{[X]_0}^{[X]} \frac{d[X]}{[X]^2} = - \int_0^t k_1 dt$$

$$\frac{1}{[X]} - \frac{1}{[X]_0} = k_1 t$$

Если начальная концентрация $[X]_0$ при $t = 0$ задана, то это соотношение позволяет найти $[X]$ для любого времени t .

СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ И АКТИВНОСТИ

Скорости реакций обычно принято выражать через концентрации, однако можно использовать также активности. Действительно, как показано в последующих разделах, взаимосвязь между химическим сродством и скоростями реакций можно легко установить, если скорости реакций выражены через активности. Для элементарной реакции



скорость прямой реакции R_1 и скорость обратной реакции R_2 можно представить в виде

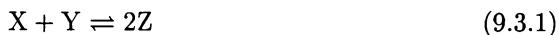
$$R_1 = k_1 a_X a_Y \quad \text{и} \quad R_2 = k_2 a_W^2 \quad (9.2.15)$$

Константы скорости k_1 и k_2 в (9.2.15) имеют размерности моль/(л · с); их численные значения и размерности отличаются от соответствующих значений и размерностей в случае, когда константы скорости R_1 и R_2 выражены через концентрации (упр. 9.8).

Из экспериментов нам известно, что скорости реакций зависят от активностей; они не определяются только концентрациями. Например, при фиксированных концентрациях реагентов, как хорошо известно, скорости ионных реакций могут изменяться при изменении ионной силы раствора (обычно это явление называется солевыми эффектами). Такое изменение скорости реакции обусловлено изменением активностей. Обычно скорости реакций принято выражать через концентрации, а эффекты изменения активностей включать в формулы для констант скорости. Таким образом, константы скорости рассматриваются как функции ионной силы, если скорости выражены через концентрации. Если же скорости выражены через активности, то константы скоростей не зависят от ионной силы; изменение скоростей из-за изменений ионной силы в этом случае происходит потому, что активности зависят от ионной силы.

9.3. Химическое равновесие и закон действующих масс

Обсудим подробно химическое равновесие. В состоянии химического равновесия давление и температура имеют постоянные значения; кроме того, химическое сродство и соответствующие скорости реакций обращаются в нуль. Для такой реакции, как



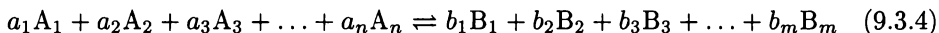
в состоянии химического равновесия справедливо

$$A = (\mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z) = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d\xi}{dt} = 0 \quad (9.3.2)$$

или

$$\mu_X + \mu_Y = 2\mu_Z \quad (9.3.3)$$

Из условия равенства нулю «термодинамической силы», т. е. химического сродства A , следует, что соответствующий «термодинамический поток», т. е. скорость реакции $d\xi/dt$, также равен нулю. Условие $A = 0$ означает, что в состоянии химического равновесия «стехиометрические суммы» химических потенциалов реагентов и продуктов равны (9.3.3). Этот результат нетрудно обобщить на произвольную химическую реакцию вида



где a_1, a_2, \dots, a_n — стехиометрические коэффициенты реагентов A_k ; b_1, b_2, \dots, b_m — стехиометрические коэффициенты продуктов B_k . Соответствующее условие химического равновесия имеет вид

$$a_1 \mu_{A1} + a_2 \mu_{A2} + a_3 \mu_{A3} + \dots + a_n \mu_{An} = b_1 \mu_{B1} + b_2 \mu_{B2} + b_3 \mu_{B3} + \dots + b_m \mu_{Bm} \quad (9.3.5)$$

Такие равенства химических потенциалов справедливы для изменений фазового состава, химических и ядерных реакций, а также реакций между элементарными частицами. Подобно тому как разность (градиент) температур порождает поток теплоты, пока изменение температуры не обратится в нуль, ненулевое химическое сродство порождает химическую реакцию, пока химическое сродство не обратится в нуль.

Чтобы понять физический смысл математических условий типа (9.3.3) или (9.3.5), выразим химический потенциал через экспериментально измеряемые величины. Из соотношения (5.3.5) следует, что химический потенциал можно представить в виде

$$\mu_k(p, T) = \mu_{k0}(T) + RT \ln a_k \quad (9.3.6)$$

где a_k — активность и $\mu_{k0} = \Delta_f G^0[k]$ — стандартная молярная свободная энергия Гиббса образования (см. разд. Д.5.1), которая приводится в таблицах и банках термодинамических данных. Для газов, жидкостей и твердых веществ имеем следующие явные выражения:

- Идеальный газ: $a_k = (p_k/p_0)$, где p_k — парциальное давление.
- Реальные газы: выражения для активности можно вывести, используя соотношение (6.2.31), как показано в разд. 6.2.
- Чистые твердые вещества и жидкости: $a_k \approx 1$.
- Растворы: $a_k \approx \gamma_k x_k$, где γ_k — коэффициент активности, x_k — концентрация растворенного компонента в мольных долях.

Для идеальных растворов $\gamma_k = 1$. Для неидеальных растворов γ_k получают различными способами в зависимости от типа раствора. Химический потенциал может быть также выражен через концентрации с помощью надлежащим образом определенных μ_{k0} .

Теперь можно воспользоваться соотношением (9.3.6) для объяснения условия равновесия (9.3.3):

$$\mu_{x0}(T) + RT \ln a_{x,eq} + \mu_{y0}(T) + RT \ln a_{y,eq} = 2[\mu_{z0}(T) + RT \ln(a_{z,eq})] \quad (9.3.7)$$

где тот факт, что взяты равновесные активности, отображен в нижнем индексе. Соотношение (9.3.7) можно представить в другом виде

$$\frac{a_{z,eq}^2}{a_{x,eq}a_{y,eq}} = \exp \left[\frac{\mu_{x0}(T) + \mu_{y0}(T) - 2\mu_{z0}(T)}{RT} \right] \equiv K(T) \quad (9.3.8)$$

Определенная таким образом величина $K(T)$ называется **константой равновесия**. Как видно из (9.3.8), $K(T)$ — функция только температуры T , и это — важный термодинамический результат. Формула (9.3.8) есть математическая запись **закона действующих масс**. Используя молярные свободные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0[k] = \mu_{k0}$, **свободную энергию Гиббса реакции** $\Delta_r G$ удобно определить как

$$\Delta_r G^0 = 2\Delta_f G^0[Z] - \Delta_f G^0[X] - \Delta_f G^0[Y] \quad (9.3.9)$$

В этом случае константу равновесия можно представить в виде

$$\begin{aligned} K(T) &= \exp[-\Delta_r G^0/RT] \\ &= \exp[-(\Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0)/RT] \end{aligned} \quad (9.3.10)$$

где $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ — энтальпия и энтропия реакции. Активности в (9.3.8) можно выразить через парциальные давления p_k или мольные доли x_k . Если бы (9.3.1) была идеальной газовой реакцией, то $a_k = p_k/p_0$. При $p_0 = 1$ бар константа равновесия принимает вид

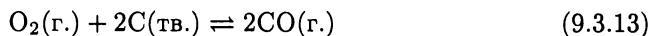
$$\frac{p_{z,eq}^2}{p_{x,eq}p_{y,eq}} = K_p(T) = \exp[-\Delta_r G^0/RT] \quad (9.3.11)$$

Независимо от начальных парциальных давлений, химическая реакция (9.3.1) необратимо движется к состоянию равновесия, в котором парциальные давления удовлетворяют соотношению (9.3.11). Это — одна из форм *закона действующих масс*; K_p — *константа равновесия*, выраженная через парциальные давления. В смеси идеальных газов, так как $p_k = (N_k/V)RT = [k]RT$ (газовая постоянная R выражена в бар · л/(моль · К)), закон действующих масс можно также выразить через концентрации реагентов и продуктов:

$$\frac{[Z]_{eq}^2}{[X]_{eq}[Y]_{eq}} = K_c(T) \quad (9.3.12)$$

где K_c — константа равновесия, выраженная через концентрации. В общем случае для реакции вида $aX + bY \rightleftharpoons cZ$ нетрудно показать, что $K_c = (RT)^\alpha K_p$, где $\alpha = a + b - c$ (упр. 9.11). В частном случае (9.3.1) показатель α оказывается равным нулю.

Если бы один из реагентов был чистой жидкостью или чистым твердым веществом, то константа равновесия не содержала бы соответствующих «концентрационных» членов. Рассмотрим реакцию



Так как для твердой фазы $a_{C(тв.)} \approx 1$, константу равновесия в этом случае можно записать в виде

$$\frac{a_{CO,eq}^2}{a_{O_2,eq} a_{C,eq}^2} = \frac{p_{CO,eq}^2}{p_{O_2,eq}} = K_p(T) \quad (9.3.14)$$

Соотношения (9.3.9) и (9.3.10) позволяют вычислить с помощью $\Delta_f G^0[k]$ константу равновесия $K(T)$. Если активности выражены через парциальные давления, то получаем K_p . Некоторые примеры приведены в разд. Д.9.5.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.9.5. Константа равновесия

Основной результат равновесной химической термодинамики состоит в том, что константа равновесия $K(T)$ есть функция только от температуры. Константу равновесия можно выразить через стандартную свободную энергию Гиббса реакции $\Delta_r G^0$ (соотношения (9.3.9) и (9.3.10))

$$K(T) = \exp [-\Delta_r G^0 / RT]$$

Для реакции $O_2(г.) + 2C(тв.) \rightleftharpoons 2CO(г.)$ константу равновесия можно вычислить, используя табулированные значения $\Delta_r G^0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= 2\Delta_f G^0[CO] - 2\Delta_f G^0[C] - \Delta_f G^0[O_2] \\ &= -2 \cdot 137,2 \text{ кДж/моль} - 2 \cdot 0 - 0 \\ &= -274,4 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Подставляя полученное значение в $K(T) = \exp [-\Delta_r G^0 / RT]$, вычисляем константу равновесия $K(T)$ при $T = 298,15 \text{ K}$:

$$\begin{aligned} K(T) &= \exp [-\Delta_r G^0 / RT] \\ &= \exp [274,4 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 298,15)] = 1,18 \cdot 10^{48} \end{aligned}$$

Аналогично для реакции $CO(г.) + 2H_2(г.) \rightleftharpoons CH_3OH(г.)$ имеем

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_f G^0[CH_3OH] - \Delta_f G^0[CO] - 2\Delta_f G^0[H_2] \\ &= -161,96 \text{ кДж/моль} - (-137,2 \text{ кДж/моль}) - 2 \cdot 0 \\ &= 24,76 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Константа равновесия при $T = 298,15 \text{ K}$ равна

$$\begin{aligned} K(T) &= \exp [-\Delta_r G^0 / RT] \\ &= \exp [24,76 \cdot 10^3 / (8,31 \cdot 298,15)] = 2,18 \cdot 10^4 \end{aligned}$$

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ РАВНОВЕСИЯ И КОНСТАНТАМИ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ

Химическое равновесие можно также описать как состояние, в котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Если $X + Y \rightleftharpoons 2Z$ — элементарная реакция и скорости реакций выражены через активности¹⁾, то, когда производительность реакции равна нулю,

$$k_1 a_X a_Y = k_2 a_Z^2 \quad (9.3.15)$$

При теоретическом анализе скорости реакций предпочтительнее выражать через активности, а не концентрации, так как состояние равновесия непосредственно связано с активностями, а не с концентрациями.

Сравнивая (9.3.15) и константу равновесия (9.3.8), видим, что

$$K(T) = \frac{a_{Z,eq}^2}{a_{X,eq} a_{Y,eq}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (9.3.16)$$

Таким образом, константа равновесия может быть также связана с константами скоростей k_1 и k_2 , когда скорости реакций выражены через активности. Заметим, однако, что соотношение $K(T) = a_{Z,eq}^2 / (a_{X,eq} a_{Y,eq})$ выполняется, даже если скорости реакций не представлены в виде (9.3.15), в то время как соотношение $K(T) = k_1/k_2$ справедливо только в том случае, если выполняется (9.3.15). *Соотношение между активностями и константой равновесия следует только из начал термодинамики; оно не зависит от скоростей прямой и обратной реакций.*

УРАВНЕНИЕ ВАНТ-ГОФФА

Соотношение (9.3.10) позволяет связать константу равновесия с энтальпией реакции $\Delta_r H$. Из (9.3.10) следует, что

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = - \frac{d}{dT} \frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad (9.3.17)$$

Но, согласно уравнению Гельмгольца (5.2.14), изменение величины ΔG с температурой связано с ΔH соотношением $(\partial/\partial T)(\Delta G/T) = -\Delta H/T^2$. Подставляя это соотношение в (9.3.17), получаем

$$\boxed{\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}} \quad (9.3.18)$$

Это соотношение называется **уравнением Вант-Гоффа**. Теплота реакции $\Delta_r H$, вообще говоря, очень слабо меняется с температурой, и ее можно считать постоянной²⁾. Таким образом, можно после интегрирования (9.3.18) получить

$$\ln K(T) = \frac{-\Delta_r H^0}{RT} + C \quad (9.3.19)$$

¹⁾ В кинетической литературе принято выражать скорости реакций через концентрации. — Прим. ред.

²⁾ Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры в соответствии с уравнением Кирхгофа определяется изменением теплоемкостей участников реакции. — Прим. ред.

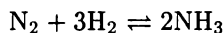
Экспериментально константу равновесия $K(T)$ можно получить при различных температурах. Как видно из соотношения (9.3.19), зависимость $\ln K(T)$ от $(1/T)$ графически изобразится прямой с угловым коэффициентом $(-\Delta_r H^0/R)$. Графический метод можно использовать для определения $\Delta_r H^0$.

ОТКЛИК НА ОТКЛОНЕНИЕ ОТ СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСИЯ:
ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ—БРАУНА

Выведенная из состояния равновесия система вновь возвращается к состоянию равновесия. Ле Шателье и Браун высказали в 1888 г. простой принцип, которым можно воспользоваться для предсказания того, в каком направлении система отреагирует на возмущение, выводящее ее из состояния равновесия. Ле Шателье сформулировал этот принцип следующим образом:

Любая система, находящаяся в равновесии, претерпевает в результате изменения одного из факторов, управляющих равновесием, компенсирующее изменение в таком направлении, что если бы это изменение было единственным, то оно вызвало бы изменение рассматриваемого фактора в противоположном направлении.¹⁾

В качестве примера, иллюстрирующего принцип Ле Шателье—Брауна, рассмотрим химическое равновесие



В этой реакции при превращении реагентов в продукты число молей уменьшается, что приводит к понижению давления (при фиксированной температуре). Если в такой системе, находящейся в состоянии равновесия, внезапно увеличить давление, то система реагирует на такое возмущение производством большего количества NH_3 , отчего давление понизится. Компенсирующее изменение в системе произойдет в направлении, противоположном возмущению. Новое состояние равновесия будет отличаться большим содержанием NH_3 . Аналогично, если реакция экзотермическая и к системе подводится теплота, то продукты превращаются в реагенты, что препятствует повышению температуры. Принцип Ле Шателье—Брауна представляет собой частный случай более общего подхода, известного под названием «теорем об умерении». Их формулировки можно найти в литературе [7].

9.4. Принцип детального равновесия

Некоторые важные аспекты состояния термодинамического равновесия необходимо отметить особо. Один из таких аспектов — **принцип детального равновесия**.

Ранее мы уже говорили о том, что для данной реакции состояние равновесия зависит только от стехиометрии реакции, а не от ее истинного механизма.

¹⁾ Короче и проще: «Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то в системе будут протекать процессы, препятствующие этому воздействию». — *Прим. ред.*

Например, в рассмотренной выше реакции $X + Y \rightleftharpoons 2Z$, если скорости прямой и обратной реакций определяются соотношениями

$$R_1 = k_1 a_X a_Y \quad R_2 = k_2 a_Z^2 \quad (9.4.1)$$

то соотношение $a_Z^2/a_X a_Y = K(T)$ в состоянии равновесия¹⁾ можно интерпретировать как установление баланса между прямой и обратной реакциями

$$R_1 = k_1 a_X a_Y = R_2 = k_2 a_Z^2$$

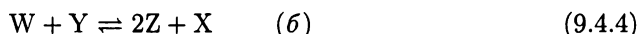
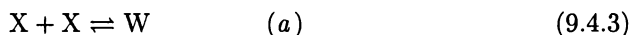
так что

$$\frac{a_Z^2}{a_X a_Y} = K(T) = \frac{k_1}{k_2} \quad (9.4.2)$$

Но равновесное соотношение $a_Z^2/a_X a_Y = K(T)$ было получено без использования каких бы то ни было гипотез и допущений относительно кинетического механизма реакции. Оно остается в силе и в том случае, если существует сложная система промежуточных реакций, приводящих к суммарной реакции $X + Y \rightleftharpoons 2Z$. Эту особенность химического равновесия можно понять с помощью **принципа детального равновесия**:

В состоянии равновесия любое элементарное превращение уравновешено в точности противоположным, или обратным, превращением.

Из принципа детального равновесия следует, что $a_Z^2/a_X a_Y = K(T)$ независимо от механизма реакции; в этом можно убедиться на следующем примере. Предположим, что в действительности реакция протекает в две стадии:



которые приводят к суммарной реакции $X + Y \rightleftharpoons 2Z$. Согласно принципу детального равновесия, в состоянии химического равновесия должны выполняться соотношения

$$\frac{a_W}{a_X^2} = \frac{k_{1a}}{k_{2a}} \equiv K_a \quad \frac{a_Z^2 a_Y}{a_W a_X} = \frac{k_{2b}}{k_{1b}} \equiv K_b \quad (9.4.5)$$

где индексы a и b соответствуют стадиям (9.4.3) и (9.4.4). Для равновесия термодинамическое соотношение $a_Z^2/a_X a_Y = K(T)$ получается как произведение соотношений (9.4.5):

$$\frac{a_W a_Z^2 a_Y}{a_X^2 a_W a_X} = \frac{a_Z^2}{a_X a_Y} = K_a K_b = K \quad (9.4.6)$$

Отсюда ясно, что соотношение (9.4.6) остается в силе при любой системе промежуточных реакций.

¹⁾ Для простоты обозначений мы опускаем нижний индекс *eq*.

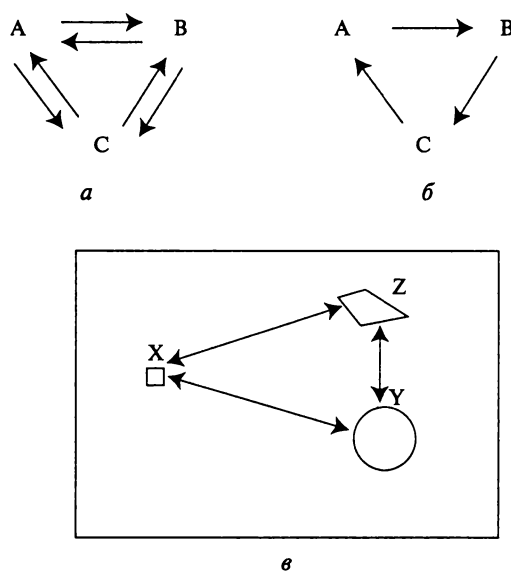


Рис. 9.1. Принцип детального равновесия. *а* — равновесие между тремя взаимно превращающимися соединениями А, В и С возникает как результат детального равновесия между каждой парой соединений. *б* — превращение одного соединения в другое может создать ситуацию, когда концентрации всех веществ остаются постоянными во времени, однако такое состояние не является равновесным. *в* — принцип детального равновесия выполняется и в более широком смысле. Обмен веществом (или энергией) между любыми двумя частями системы находится в детальном равновесии: количество вещества, переходящего из X в Y, в точности уравнивается обратным процессом и т. д.

Принцип детального равновесия в действительности носит даже более общий характер. Он выполняется для обмена веществом и энергией между любыми двумя элементарными объемами системы, находящейся в состоянии равновесия. Количество вещества и энергии, передаваемое из объема X в объем Y, находится в точном балансе с количеством вещества и энергии, передаваемом из объема Y в объем X (рис. 9.1). То же самое можно сказать и о взаимодействии между объемами Y и Z, X и Z. Одно из важных следствий принципа детального равновесия такого типа состоит в том, что удаление или изоляция из системы одного из объемов, например Z, не изменяет состояний объемов X или Y, равно как и взаимодействия между ними. Иначе говоря, между различными объемами не существует дальнodelствующих корреляций. Как показано в последующих главах, где мы перейдем к рассмотрению организованных диссипативных структур, принцип детального равновесия перестает действовать в этих сложных системах. Следовательно, удаление или изоляция какого-то объема в одной части системы изменяет состояние другого объема, расположенного в какой-то другой части системы. В этом случае мы говорим, что в системе существуют дальнodelствующие корреляции, в чем нетрудно убедиться, если сравнить каплю воды, содержащую соединения углерода в состоянии

теплового равновесия, с живой клеткой — хорошо организованной системой, находящейся в сильнонеравновесном состоянии. Удаление небольшого объема из капли воды не изменяет состояния остального объема этой системы, тогда как удаление некоторой части, даже небольшой, из живой клетки может самым пагубным образом сказаться на остатке.

9.5. Производство энтропии в химических реакциях

Развитым в предыдущих разделах формализмом можно воспользоваться для того, чтобы установить более явную взаимосвязь между производством энтропии и скоростями реакций. В гл. 4 было показано (4.1.16), что производство энтропии, обусловленное химической реакцией, определяется соотношением

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} \geq 0 \quad (9.5.1)$$

Наша цель состоит в том, чтобы установить взаимосвязь между химическим сродством A и скоростями реакций, что позволит выразить производство энтропии через скорости реакций. Рассмотрим реакцию, которую мы уже анализировали раньше



Предположим, что (9.5.2) — элементарная реакция. Тогда для скоростей прямой и обратной реакций справедливы соотношения:

$$R_1 = k_1 a_X a_Y \quad R_2 = k_2 a_Z^2 \quad (9.5.3)$$

Так как в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций должны быть равны, то с учетом (9.4.2) можно записать

$$K(T) = \frac{k_1}{k_2} \quad (9.5.4)$$

Мы уже знаем, что производительность реакции просто равна разности между скоростями прямой и обратной реакций и что скорости реакций можно выразить через ξ (уравнение (9.2.6)):

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = [R_1(\xi) - R_2(\xi)] \quad (9.5.5)$$

Чтобы получить производительность реакции как функцию времени, требуется решить дифференциальное уравнение (9.5.5). Пример такого решения приводится ниже.

Химическое сродство можно связать со скоростями реакций следующим образом. По определению химического сродства (9.5.2)

$$\begin{aligned} A &= \mu_X + \mu_Y - 2\mu_Z \\ &= \mu_{X0}(T) + RT \ln a_X + \mu_{Y0}(T) + RT \ln a_Y - 2[\mu_{Z0}(T) + RT \ln a_Z] \\ &= [\mu_{X0}(T) + \mu_{Y0}(T) - 2\mu_{Z0}(T)] + RT \ln a_X + RT \ln a_Y - 2RT \ln a_Z \end{aligned} \quad (9.5.6)$$

Так как $[\mu_{X0}(T) + \mu_{Y0}(T) - 2\mu_{Z0}(T)] = \Delta_r G^0 = RT \ln K(T)$ (9.3.10), то (9.5.6) можно переписать в виде

$$A = RT \ln K(T) + RT \ln \left(\frac{a_X a_Y}{a_Z^2} \right) \quad (9.5.7)$$

Это — альтернативный способ выражения химического сродства. В состоянии равновесия $A = 0$. Чтобы установить связь между A и скоростями реакций, воспользуемся соотношением (9.5.4) и объединим два логарифмических члена:

$$A = RT \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) + RT \ln \left(\frac{a_X a_Y}{a_Z^2} \right) = RT \ln \left(\frac{k_1 a_X a_Y}{k_2 a_Z^2} \right) \quad (9.5.8)$$

Соотношение (9.5.8) приводит к искомой зависимости, если использовать скорости реакций (9.5.3):

$$A = RT \ln \left(\frac{R_1}{R_2} \right) \quad (9.5.9)$$

Ясно, что это соотношение выполняется для любой элементарной реакции, так как скорости элементарных реакций непосредственно связаны со стехиометрией. Подставляя (9.5.5) и (9.5.9) в выражение для производства энтропии (9.5.1), получаем

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{V} \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} = R(R_1 - R_2) \ln(R_1/R_2) \geq 0 \quad (9.5.10)$$

Это выражение связывает производство энтропии на единицу объема со скоростями реакций. (R — газовая постоянная.) Кроме того, как требует второе начало термодинамики, правая часть уравнения (9.5.10) положительна независимо от того, $R_1 > R_2$ или $R_1 < R_2$. Следует также отметить, что в уравнении (9.5.10) скорости прямой и обратной реакций R_1 и R_2 можно выразить через концентрации, парциальные давления или другие удобные переменные, связанные с концентрациями реагентов; здесь не требуется выражать скорости реакций через активности, как в (9.5.3).

Уравнение (9.5.10) допускает обобщение на случай нескольких одновременно идущих реакций, каждая из которых имеет свой индекс k . Производство энтропии на единицу объема равно сумме энтропий, произведенных каждой реакцией:

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{V} \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} = R \sum_k (R_{k1} - R_{k2}) \ln(R_{k1}/R_{k2}) \quad (9.5.11)$$

где R_{k1} и R_{k2} — скорости прямой и обратной k -й реакции. Выражение (9.5.11) полезно для вычисления производства энтропии, выраженного через скорости реакций; оно выполняется только для элементарных реакций, скорости

которые определяются стехиометрией. Но это не очень серьезное ограничение, поскольку любая реакция в конечном счете является «результатирующей» многих элементарных реакций. Если детальный механизм реакции известен, то выражение для производства энтропии может быть записано для любой химической реакции.

ПРИМЕР

В качестве примера производства энтропии, обусловленного обратимой химической реакцией, рассмотрим простую реакцию



описывающую взаимопревращение молекул, обладающих зеркально симметричными структурами. Молекулы, не совпадающие со своим зеркальным отражением, называются *хиральными*, а две зеркально симметричные молекулы называются *энантиомерами*. Пусть $[L]$ и $[D]$ — концентрации энантиомеров хиральной молекулы. Если $[L] = L_0$ и $[D] = D_0$ — концентрации при $t = 0$ и $\xi(0) = 0$, то выполняются следующие соотношения:

$$\frac{d[L]}{-1} = \frac{d[D]}{+1} = \frac{d\xi}{V} \quad (9.5.13)$$

$$[L] = L_0 - (\xi/V) \quad [D] = D_0 + (\xi/V) \quad (9.5.14)$$

Соотношения (9.5.14) получены интегрированием уравнений (9.5.13) с учетом начальных условий. Для удобства обозначений предположим, что $V = 1$, а в конце преобразований снова введем множитель V . Рацемизация может быть элементарной реакцией первого порядка, для которой скорости прямой и обратной реакций определяются соотношениями

$$R_1 = k[L] = k(L_0 - \xi) \quad R_2 = k[D] = k(D_0 + \xi) \quad (9.5.15)$$

Заметим, что константы скоростей прямой или обратной реакций одинаковы из-за симметрии: энантиомер L должен превращаться в энантиомер D с такой же константой скорости, как и D в L . Кроме того, из (9.5.15) и (9.5.9) следует, что химическое сродство есть функция переменной состояния ξ для данного набора начальных концентраций.

Чтобы производство энтропии представить как явную функцию времени, необходимо получить R_1 и R_2 как функции времени. Это можно сделать, решив дифференциальное уравнение, определяющее скорость этой реакции:

$$\frac{d\xi}{dt} = R_1 - R_2 = k(L_0 - \xi) - k(D_0 + \xi)$$

т. е.

$$\frac{d\xi}{dt} = 2k \left[\frac{(L_0 - D_0)}{2} - \xi \right] \quad (9.5.16)$$

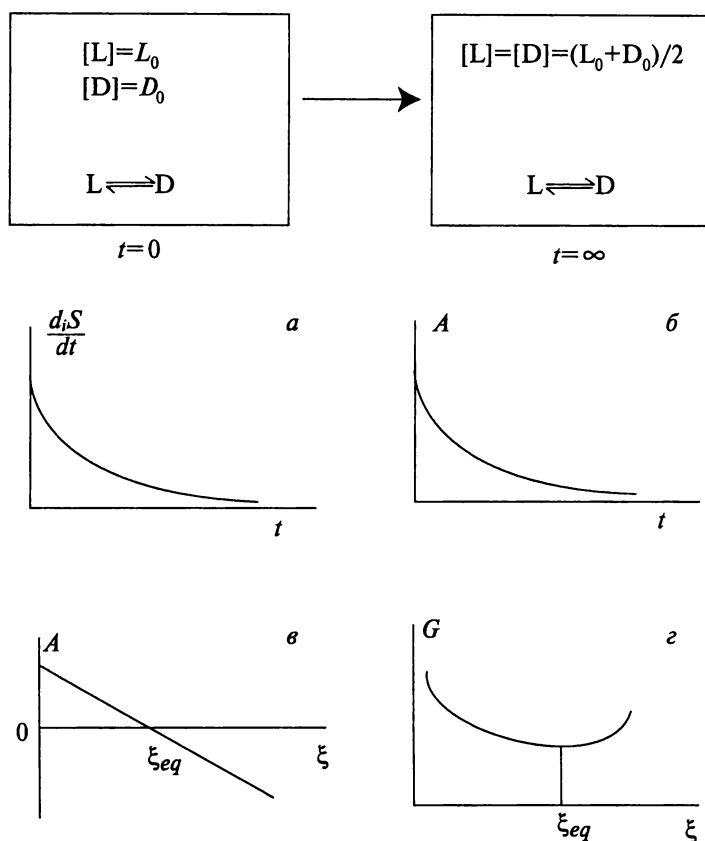


Рис. 9.2. Рацемизация энантиомеров как пример химической реакции. Производство энтропии и изменение сродства A со временем представлены на a и b . Зависимость сродства A и энергии Гиббса G от ξ представлены на v и z .

Это дифференциальное уравнение первого порядка легко решается, если ввести переменную $x = [\frac{1}{2}(L_0 - D_0) - \xi]$, после чего уравнение (9.5.16) сводится к уравнению $dx/dt = -2kx$. Его решение имеет вид

$$\xi(t) = \frac{(L_0 - D_0)}{2} [1 - e^{-2kt}] \quad (9.5.17)$$

Скорости (9.5.15) можно представить в виде явных функций времени, если воспользоваться (9.5.17):

$$R_1 = \frac{(L_0 + D_0)}{2} + \frac{(L_0 - D_0)}{2} e^{-2kt} \quad (9.5.18)$$

$$R_2 = \frac{(L_0 + D_0)}{2} - \frac{(L_0 - D_0)}{2} e^{-2kt} \quad (9.5.19)$$

После этого производство энтропии (9.5.10) также можно представить в виде явной функции времени:

$$\begin{aligned}\frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} &= R(R_1 - R_2) \ln(R_1/R_2) \\ \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} &= R[k(L_0 - D_0)e^{-2kt}] \ln \left\{ \frac{(L_0 + D_0) + (L_0 - D_0)e^{-2kt}}{(L_0 + D_0) - (L_0 - D_0)e^{-2kt}} \right\}\end{aligned}\quad (9.5.20)$$

При $t \rightarrow \infty$ система достигает равновесного состояния, в котором

$$\xi_{eq} = \frac{L_0 - D_0}{2} \quad \text{и} \quad [L]_{eq} = [D]_{eq} = \frac{L_0 + D_0}{2} \quad (9.5.21)$$

Свободная энергия Гиббса и химическое сродство — функции состояния. В гл. 5 (соотношение (5.1.12)) мы отмечали, что $A = -(\partial G/\partial \xi)_{p,T}$. Когда $\xi \rightarrow \xi_{eq}$, свободная энергия Гиббса достигает минимального значения, а химическое сродство стремится к нулю (рис. 9.2).

Производство энтропии для более сложной реакции можно получить численно, используя современные пакеты программ. Процедура для решения приведенного выше примера из пакета программ Mathematica приведена в приложении 9.1. Модифицируя эту процедуру, читатель сможет составить собственные программы для более сложных реакций.

Приложение 9.1. Процедуры из пакета программ Mathematica

Численные решения кинетических уравнений можно получить с помощью пакета программ Mathematica, используя команду NDSolve. Примеры решения простых уравнений для скоростей реакций приведены ниже.

Процедура А из пакета программ МАТЕМАТИКА

для линейной кинетики $X \rightarrow \text{Продукты}$

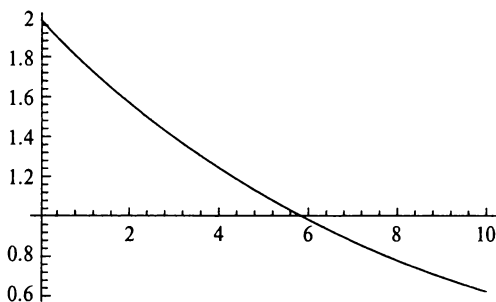
(*Линейная кинетика*)

k = 0.12;

Soln1 = NDSolve[{X'[t] == -k*X[t], X[0] == 2.0}, X, {t, 0, 10}]

Выход указывает, что решение порождено как интерполирующая функция. График решения может быть построен с помощью команды:

Plot[Evaluate[X[t]/.Soln1], {t, 0, 10}]

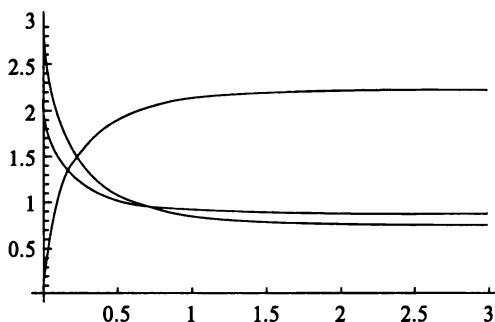


Процедура В из пакета ПРОГРАММ МАТНЕМАТИСА
для реакции $X + 2Y \rightleftharpoons 2Z$

```
(*Реакция X+2Y→2Z*)
kf = 0.5; kr = 0.05;
Soln2 = NDSolve[{X'[t] == -kf*X[t]*(Y[t]^2)+kr*Z[t]^2,
  Y'[t] == 2*(-kf*X[t]*(Y[t]^2)+kr*Z[t]^2),
  Z'[t] == 2*(kf*X[t]*(Y[t]^2)-kr*Z[t]^2),
  X[0] == 2.0,Y[0] == 3.0,Z[0] == 0.0},
  {X,Y,Z},{t,0,3}]
```

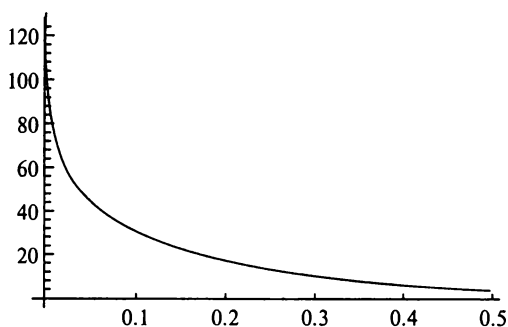
Выход указывает, что решение порождено как интерполирующая функция.
График решения можно построить с помощью следующей команды:

```
Plot[Evaluate[{X[t],Y[t],Z[t]}/.Soln2},{t,0,3}].
```



Процедура С из пакета ПРОГРАММ МАТНЕМАТИСА
для реакции РАЦЕМИЗАЦИИ $L \rightleftharpoons D$
и ПОСЛЕДУЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ

```
(*Кинетика рацемизации L == D*)
kf = 1.0; kr = 1.0;
Soln3 = NDSolve[{XL'[t] == -kf*XL[t]+kr*XD[t],
  XD'[t] == -kr*XD[t]+kf*XL[t],
  XL[0] == 2.0,XD[0] == 0.001},
  {XL,XD},{t,0,3}]
```



Выход указывает, что порождена интерполирующая функция. Производ-
ство энтропии как функцию времени можно получить из численного решения

с помощью соотношения $(1/V)(d_i S/dt) = R(R_1 - R_2) \ln(R_1/R_2)$. Обратите внимание, что в пакете программ Mathematica Log означает \ln , индексы 1 и 2 соответствуют f и g .

```
(*Вычисление производства энтропии ''Сигма''*)
R = 8.314;
sigma = R*(kf*XD[t]-kf*XL[t])*Log[(kf*XD[t])/(kf*XL[t])];
Plot[Evaluate [sigma/.Soln3],{t,0,0.5}]
```

Литература

1. Weinberg S. The First Three Minutes. — N.Y.: Bantam. (Русский перевод: Вайнберг С. Первые три минуты. — М.: Энергоатомиздат, 1981.)
2. Taylor R. J. The Origin of the Chemical Elements. — London: Wykeham Publications, 1975.
3. Norman E. B. J. Chem. Ed., **71**, 813–820, 1994.
4. Clayton D. D. Principles of Stellar Evolution and Nucleosynthesis. — Chicago: University of Chicago Press, 1983.
5. Laidler K. J. The World of Physical Chemistry. — Oxford: Oxford University Press, 1993.
6. Laidler K. J. J. Chem. Ed., **61**, 494–498, 1984.
7. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics, 4th ed. — London: Longman, 1967. (Русский перевод: Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966.)

Источники данных

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

Примеры

Пример 9.1. При температуре T средняя энергия $h\nu$ теплового фотона примерно равна kT . В гл. 2 мы упоминали о том, что при высоких температурах спонтанно рождаются электрон-позитронные пары, если энергия фотонов больше энергии покоя $2mc^2$ электрон-позитронной пары (m — масса электрона). Вычислите температуру, при которой рождается электрон-позитронная пара.

Решение. При рождении пары

$$h\nu = kT = 2mc^2 = (2 \cdot 9,10 \cdot 10^{-31} \text{ кг})(3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ Дж}$$

Следовательно, соответствующая температуры равна

$$T = (1,64 \cdot 10^{-13} \text{ Дж}) / (1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}) = 1,19 \cdot 10^{10} \text{ К}$$

Пример 9.2. Рассмотрим реакцию второго порядка $2X \rightarrow \text{Продукты}$. Уравнение скорости этой реакции имеет вид $d[X]/dt = -k_1[X]^2$.

а) Покажите, что период полупревращения $t_{1/2}$ для этой реакции зависит от начальной концентрации $[X]$ и составляет $1/([X]_0 k_1)$.

б) Полагая, что $k_1 = 2,3 \cdot 10^{-1} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$, вычислите концентрацию $[X]$ при $t = 60,0 \text{ с}$, если начальная концентрация $[X]_0 = 0,50 \text{ моль/л}$.

Решение. а) В разд. Д.9.4 показано, что решение уравнения скорости реакции имеет вид

$$\frac{1}{[X]} - \frac{1}{[X]_0} = k_1 t$$

Умножая обе части на $[X]_0$, получаем

$$\frac{[X]_0}{[X]} = 1 + [X]_0 k_1 t$$

Так как при $t = T_{1/2}$, отношение $[X]_0/[X] = 2$; тогда $[X]_0 k_1 T_{1/2} = 1$, или $T_{1/2} = 1/([X]_0 k_1)$.

б) Если начальная концентрация $[X]_0 = 0,50 \text{ моль/л}$, $k_1 = 0,23 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ и $t = 60,0 \text{ с}$, то

$$\frac{1}{[X]} - \frac{1}{0,50} = 0,23 \cdot 60 \text{ моль/л}$$

Отсюда $[X] = 0,063 \text{ моль/л}$.

Пример 9.3. Для реакции диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ энтальпия реакции равна $\Delta_r H = 55,84 \text{ кДж}$. При 25°C константа равновесия $K = 1,00 \cdot 10^{-14}$ и $\text{pH} = 7,0$. Чему равен pH при 50°C ?

Решение. Если при одной температуре T_1 $K(T)$ известно, то $K(T)$ при другой температуре T_2 можно получить из уравнения Вант-Гоффа (9.3.19):

$$\ln K(T_1) - \ln K(T_2) = \frac{-\Delta_r H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Получаем для K при 50°C

$$\ln K = \ln(1,0 \cdot 10^{-14}) + \frac{55,84 \cdot 10^3}{8,314} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right] = -30,49$$

Следовательно, при 50°C $K = \exp(-30,49) = 5,73 \cdot 10^{-14}$. Так как $K = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$, то

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[\sqrt{K}] = -\frac{1}{2} \lg[5,73 \cdot 10^{-14}] = 6,62$$

Упражнения

9.1. Когда средняя кинетическая энергия молекул почти равна энергии связи, под действием молекулярных столкновений начинается разрыв связей. Средняя кинетическая энергия молекул равна $3RT/2$. а) Энергия связи C—H составляет ~ 414 кДж/моль. При какой температуре произойдет разрыв C—H-связей в метане? б) Средняя энергия связи на нуклон (нейтрон или протон) находится в диапазоне $(6,0-9,0) \cdot 10^6$ эВ или $(6,0-9,0) \cdot 10^8$ кДж/моль. При какой температуре происходят ядерные реакции?

9.2. Для реакции $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ энергия активации $E_a = 23,0$ кДж/моль и $k_0 = 7,9 \cdot 10^{10}$ моль $^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$. Найдите константу скорости реакции при $T = 300,0$ К. Если $[\text{Cl}] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $[\text{H}_2] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, какова скорость прямой реакции при $T = 350,0$ К?

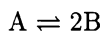
9.3. При разложении мочевины в кислой среде для констант скоростей при различных температурах были получены следующие данные:

Температура, $^\circ\text{C}$	50	55	60	65	70
Константа скорости k , с^{-1}	$2,29 \cdot 10^{-8}$	$4,63 \cdot 10^{-8}$	$9,52 \cdot 10^{-8}$	$1,87 \cdot 10^{-7}$	$3,72 \cdot 10^{-7}$

а) Пользуясь графиком уравнения Аррениуса, вычислите энергию активации E_a и предэкспоненциальный множитель k_0 .

б) Примените к тем же данным теорию переходного состояния и постройте график зависимости $\ln(k/T)$ от $1/T$; вычислите ΔH и ΔS для переходного состояния.

9.4. Рассмотрим димеризацию радикала трифенилметила $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$, которую можно схематично записать следующим образом:



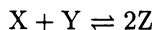
Константы скоростей прямой и обратной реакций равны $k_1 = 0,406 \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 3,83 \cdot 10^2$ моль $^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$. Предположим, что реакция идет в одну стадию. При $t = 0$ $[\text{A}]_0 = 0,041$ моль/л и $[\text{B}]_0 = 0,015$ моль/л.

а) Определите удельную скорость реакции при $t = 0$?

б) Пусть ξ_{eq} — степень полноты реакции в состоянии химического равновесия (при $t = 0$ $\xi = 0$). Выразите равновесные концентрации А и В через $[\text{A}]_0$, $[\text{B}]_0$ и ξ_{eq} .

в) Найдите значение ξ_{eq} , решив соответствующее квадратное уравнение (можете воспользоваться для этого пакетом программ Maple); вычислите равновесные концентрации А и В.

9.5. а) Запишите уравнения скоростей реакции через концентрации $[X]$, $[Y]$ и $[Z]$ для реакции



б) Запишите уравнение скорости реакции через степень полноты реакции ξ .

в) В состоянии теплового равновесия $\xi = \xi_{eq}$. Пусть $[X]_0$, $[Y]_0$ и $[Z]_0$ — начальные концентрации. Выразите равновесные концентрации через начальные концентрации и ξ_{eq} .

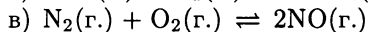
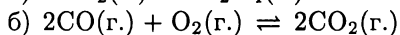
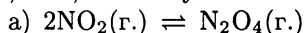
9.6. Радиоактивный распад представляет собой реакцию первого порядка. Если N — число радиоактивных ядер в любой момент времени t , то $dN/dt = -kN$. Углерод-14 имеет период полураспада 5730 лет. Найдите k . Изменяется ли k с температурой?

9.7. Частота стрекотания сверчков зависит от температуры. Если эту зависимость нанести на график как функцию от $1/T$, то получится зависимость, аналогичная закону Аррениуса (*Laidler K. J. Chem. Ed.*, 49, 343, 1972). Как объяснить подобную аналогию?

9.8. Рассмотрим реакцию $X + Y \rightleftharpoons 2Z$ в газовой фазе. Запишите уравнение скорости этой реакции через концентрации $[X]$, $[Y]$ и $[Z]$ и через активности. Выведите соотношение между константами скоростей при этих двух способах записи.

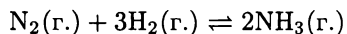
9.9. При растворении CO_2 в воде образуется угольная кислота H_2CO_3 (из-за этого природная дождевая вода имеет слабоокислую реакцию). При 25°C для реакции $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ константа равновесия K_a , а $\text{p}K_a = 6,63$; энтальпия реакции $\Delta_r H = 7,66$ кДж/моль. Вычислите pH при 25 и 35°C .

9.10. Вычислите константы равновесия для следующих реакций при $T = 298,15$ К, используя табличные данные для $\mu_0(p_0, T_0) = \Delta_f G^0$.



9.11. Для реакции $aX + bY \rightleftharpoons cZ$ покажите, что константы равновесия K_c и K_p связаны между собой соотношением $K_c = (RT)^\alpha K_p$, где $\alpha = a + b - c$.

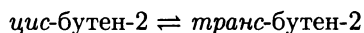
9.12. Аммиак можно получить по реакции



а) Вычислите константу равновесия этой реакции при 25°C , пользуясь термодинамическими таблицами.

б) Предположим, что энтальпия реакции $\Delta_r H$ заметно не изменяется. Пользуясь уравнением Вант-Гоффа, получите приближенные значения для $\Delta_r G$ и константы равновесия при 400°C .

9.13. Газ бутен-2 существует в двух изомерных формах — *цис* и *транс*. Для реакции



$\Delta_r G = -2,4$ кДж/моль. Вычислите константу равновесия для этой реакции при $T = 298,15$ К. Сколько молей каждого изомера сосуществует в предположении идеального поведения, если суммарное количество двух изомеров бутена-2 составляет 2,5 моля?

9.14. Влияет ли введение катализатора на химическое сродство реакции?

9.15. Используя соотношение (9.5.11) для реакции $X + 2Y \rightleftharpoons 2Z$, выразите производство энтропии через скорость реакции.

10 ПОЛЯ И ВНУТРЕННИЕ СТЕПЕНИ СВОБОДЫ

Многие грани химического потенциала

Понятие химического потенциала отличается большой общностью. Оно применимо почти ко всем превращениям вещества, если температура определена. Мы уже видели, каким образом условие термодинамического равновесия для химических реакций приводит к закону действующих масс. Теперь мы узнаем, что диффузию, электрохимические реакции и релаксацию полярных молекул в электрическом поле можно рассматривать как своего рода химические превращения с соответствующими химическим потенциалом и химическим сродством.

10.1. Химический потенциал во внешнем поле

Формализм химического потенциала, изложенный в предыдущей главе, можно распространить на электрохимические реакции и системы, находящиеся во внешнем поле, например в гравитационном. При наличии поля, рассматривая изменения энергии, необходимо учитывать и энергию, связанную с полем, поэтому энергия компонента зависит от того, в какой точке пространства он находится.

Начнем с простой системы: переноса химических веществ, несущих электрический заряд из точки пространства, где потенциал равен ϕ_1 , в точку пространства, где потенциал равен ϕ_2 . Для простоты предположим, что система состоит из двух частей, для каждой из которых характерен вполне определенный потенциал, но система в целом закрытая (рис. 10.1). Система как

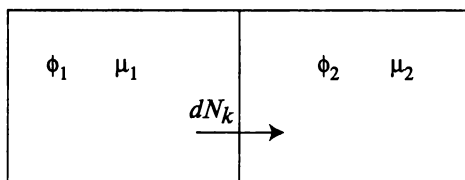


Рис. 10.1. Простая схема, иллюстрирующая термодинамику системы при наличии электрического поля. Система состоит из двух частей: одна с потенциалом ϕ_1 , другая с потенциалом ϕ_2 , т. е. в системе как бы две фазы. Ионы мигрируют из одной части в другую до тех пор, пока электрохимические потенциалы не станут равными.

бы состоит из двух фаз, а перенос частиц dN_k как бы представляет собой «химическую реакцию». Для соответствующих степеней превращения $d\xi_k$ имеем

$$-dN_{1k} = dN_{2k} = d\xi_k \quad (10.1.1)$$

где dN_{1k} и dN_{2k} — изменения числа молей в каждой из частей. Изменение энергии, обусловленное переносом ионов, определяется выражением

$$dU = TdS - pdV + F\phi_1 \sum_k z_k dN_{1k} + F\phi_2 \sum_k z_k dN_{2k} + \sum_k \mu_{1k} dN_{1k} + \sum_k \mu_{2k} dN_{2k} \quad (10.1.2)$$

где z_k — число ионов k -го сорта, F — число Фарадея (произведение заряда электрона e и числа Авогардо N_A : $F = eN_A = 9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль). Соотношение (10.1.1) позволяет записать изменение энтропии dS в виде

$$TdS = dU + pdV - \sum_k [(F\phi_2 z_k + \mu_{2k}) - (F\phi_1 z_k + \mu_{1k})] d\xi_k \quad (10.1.3)$$

Таким образом, введение потенциала ϕ , связанного с полем, эквивалентно добавлению нового члена к химическому потенциалу. Это позволяет обобщить определение химического потенциала на случай внешнего поля. **Электрохимический потенциал** $\tilde{\mu}$, введенный Гуггенгеймом в 1929 г. [1], определяется выражением

$$\boxed{\tilde{\mu}_k = \mu_k + Fz_k\phi} \quad (10.1.4)$$

Ясно, что этот формализм может быть обобщен на любое поле, с которым можно связать понятие потенциала. Если ψ — потенциал, связанный с полем, то энергию взаимодействия *на моль* компонента k можно представить в виде $\tau_k\psi$. Для электрического поля $\tau_k = Fz_k$; для гравитационного поля $\tau_k = M_k$, где M_k — молярная масса. Соответствующий химический потенциал, включающий потенциал ψ , имеет вид

$$\boxed{\tilde{\mu} = \mu_k + \tau_k\psi} \quad (10.1.5)$$

Химическое сродство \tilde{A}_k для электрохимических реакций можно определить так же, как для других химических реакций

$$\tilde{A}_k = \tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2 = [(F\phi_1 z_k + \mu_{1k}) - (F\phi_2 z_k + \mu_{2k})] \quad (10.1.6)$$

Увеличение энтропии вследствие переноса заряженных частиц из точки с одним потенциалом в точку с другим потенциалом можно записать в виде

$$d_i S = \sum_k \frac{\tilde{A}_k}{T} d\xi_k \quad (10.1.7)$$

В состоянии равновесия

$$\tilde{A}_k = 0 \quad \text{или} \quad \mu_{1k} - \mu_{2k} = -z_k F(\phi_1 - \phi_2) \quad (10.1.8)$$

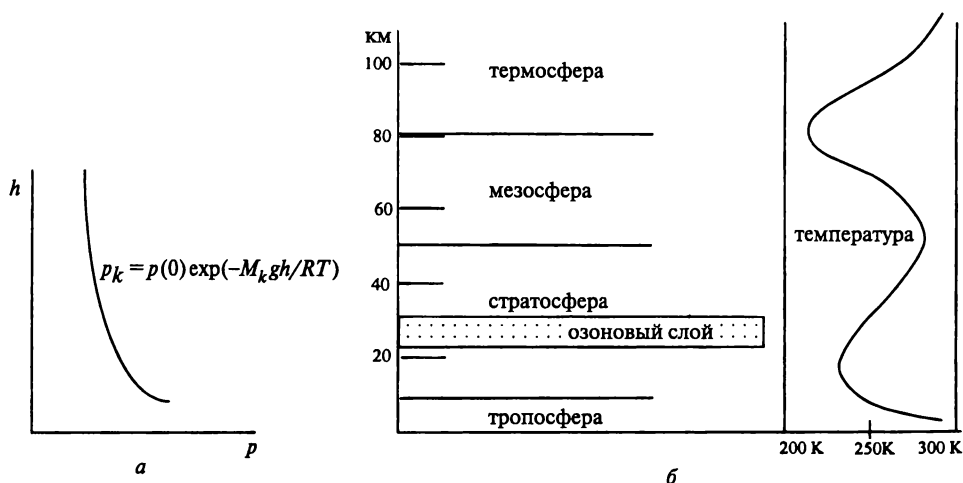


Рис. 10.2. *а* — для случая теплового равновесия, когда температура T постоянна, понятие химического потенциала, учитывающее внешнее поле, приводит к известной барометрической формуле; *б* — состояние реальной земной атмосферы отличается от теплового равновесия; кривая слева показывает изменение температуры с увеличением высоты над поверхностью Земли.

Основные уравнения электрохимических равновесий выводятся из соотношения (10.1.8).

Электрические силы очень велики, и в ионных растворах электрическое поле, порождаемое даже малыми изменениями плотности заряда, вызывает весьма интенсивное взаимодействие между ионами. Поэтому в большинстве случаев концентрации положительных и отрицательных ионов таковы, что суммарная плотность заряда виртуально равна нулю, т. е. условие **электронейтральности** поддерживается с высокой степенью точности. В типичном гальваническом элементе значительная часть разности потенциала, приложенная к электродам, сосредоточена в окрестности электродов, и только малая доля полной разности потенциала приходится на основной объем раствора. С высокой степенью точности раствор можно считать электронейтральным. Итак, приложенное электрическое поле не делит заряды на положительные и отрицательные; оно не создает сколько-нибудь ощутимого градиента концентрации.

Но если рассмотреть гораздо более слабое гравитационное поле, то выяснится, что внешнее поле способно создавать градиент концентрации. Для гравитационного поля константой взаимодействия τ_k служит молярная масса M_k . Для газа в постоянном гравитационном поле $\phi = gh$, где g — ускорение свободного падения (характеризующее интенсивность поля), h — высота; из (10.1.8) следует

$$\mu_k(h) = \mu_k(0) - M_k g h \quad (10.1.9)$$

Для смеси идеальных газов, подставляя $\mu_k(h) = \mu_k(T) + RT \ln[p_k(h)/p_0]$ в (10.1.9), получаем хорошо известную **барометрическую формулу**

$$p_k(h) = p(0)e^{-M_k g h / RT} \quad (10.1.10)$$

Заметим, что эта формула выведена в предположении о постоянстве температуры T , т. е. о равновесном состоянии системы. Но температура земной атмосферы не постоянна; в действительности она изменяется в пределах от 220 до 300 К (рис. 10.2, б).

Производство энтропии в непрерывной системе

При рассмотрении термодинамических систем во внешнем поле часто бывает необходимо учитывать непрерывную вариацию термодинамических полей. В этом случае $\tilde{\mu}$ — функция положения, а энтропию следует выражать через плотность энтропии $s(\mathbf{r})$, т. е. энтропию на единицу объема, который зависит от радиуса-вектора \mathbf{r} рассматриваемой точки. Для простоты ограничимся одномерной системой, т. е. системой, в которой энтропия и все остальные переменные, например μ , изменяются только в одном направлении, пусть вдоль x . Тогда $s(x)$ — плотность энтропии на единицу длины. В предположении, что температура постоянна во всей системе, энтропия малого элемента объема, заключенного между x и $x + \delta x$, равна $s(x)\delta x$ (рис. 10.3). Химическое сродство в этом малом элементе объема можно представить в виде

$$\tilde{A} = \tilde{\mu}(x) - \tilde{\mu}(x + \delta x) = \tilde{\mu}(x) - \left(\mu(x) + \frac{\partial \mu}{\partial x} \delta x \right) = - \frac{\partial \mu}{\partial x} \delta x \quad (10.1.11)$$

Производительность реакции $d\xi_k/dt$ для этого элементарного объема равна потоку частиц k -го компонента. Обозначим этот поток частиц J_{Nk} и запишем (10.1.7) для элементарного объема

$$\frac{d_i(s(x)\delta x)}{dt} = \sum_k \frac{\tilde{A}_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} = - \sum_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial x} \right) \delta \frac{d\xi_k}{dt} \quad (10.1.12)$$

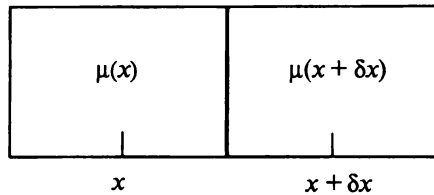


Рис. 10.3. Выражение для производства энтропии в непрерывной системе можно получить, если рассмотреть две соседние области, отличающиеся по координате на небольшое расстояние δx . Энтропия части δx равна $s(x)\delta x$. Сродство, равное разности химических потенциалов, определяется по формуле $\tilde{A} = \tilde{\mu}(x) - \tilde{\mu}(x + \delta x) = \tilde{\mu}(x) - [\tilde{\mu}(x) + (\partial \mu / \partial x) \delta x] = (\partial \mu / \partial x) \delta x$.

Упростим полученное выражение. По определению $J_{Nk} \equiv d\xi_k/dt$, и для *производства энтропии на единицу длины* получаем

$$\boxed{\frac{d_i s(x)}{dt} = - \sum_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial x} \right) J_{Nk}} \quad (10.1.13)$$

Закон Ома и производство энтропии,
обусловленное электропроводностью

Чтобы понять смысл соотношения (10.1.13), рассмотрим поток электронов в проводнике. В проводнике, где плотность электронов и температура постоянны, химический потенциал электрона μ_e (функция плотности электронов и T) постоянен. Следовательно, производная от электрохимического потенциала принимает вид

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}(\mu_e - Fe\phi) = -\frac{\partial}{\partial x}(Fe\phi) \quad (10.1.14)$$

Электрическое поле $E = -\partial\phi/\partial x$, а электрический ток $I = -eFJ_e$; подставляя (10.1.14) в (10.1.13), получаем следующее выражение для производства энтропии:

$$\frac{d_i s}{dt} = eF \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) J_e = \frac{EI}{T} \quad (10.1.15)$$

Так как электрическое поле равно изменению потенциала на единицу длины, интеграл от E по всей длине L проводника равен разности потенциалов V по всему проводнику. Полное производство энтропии от $x = 0$ до $x = L$ составляет

$$\frac{dS}{dt} = \int_0^L \left(\frac{d_i s}{dt} \right) dx = \int_0^L \frac{EI}{T} dx = \frac{VI}{T} \quad (10.1.16)$$

Произведение разности потенциалов и силы тока, т. е. VI , равное производимому в единицу времени количеству теплоты, называется **омической теплотой**¹⁾. Прохождение электрического тока через сопротивление — необратимый диссипативный процесс, превращающий электрическую энергию в теплоту. По этой причине можно записать $VI = dQ/dt$. Для электрического тока получаем

$$\boxed{\frac{d_i S}{dt} = \frac{VI}{T} = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt}} \quad (10.1.17)$$

т. е. производство энтропии равно количеству рассеянной теплоты, деленному на температуру.

В гл. 3 мы уже говорили о том, что производство энтропии, порождаемое любым необратимым процессом, можно представить в виде произведения термодинамической силы и создаваемого ею потока (3.4.7). В рассматриваемом

¹⁾ Также джоулевой теплотой, или теплотой диссипации. — Прим. ред.

случае потоком служит электрический ток, а соответствующей движущей силой — множитель V/T . В общем случае, когда система находится в состоянии, близком к термодинамическому равновесию, поток пропорционален силе. Следовательно, из термодинамических соображений

$$I = L_e \frac{V}{T} \quad (10.1.18)$$

где L_e — коэффициент пропорциональности для потока электронов, т. е. для случая протекания электрического тока; L_e называется **линейным феноменологическим коэффициентом**. Соотношения, аналогичные (10.1.18), составляют основу линейной неравновесной термодинамики, которая подробно рассмотрена в гл. 16. Бросается в глаза сходство между соотношением (10.1.18) и (обычным для нас) **законом Ома** $V = IR$, где R — сопротивление, если положить, что

$$L_e = \frac{T}{R} \quad (10.1.19)$$

Это — простой пример того, как выражение для производства энтропии можно использовать для получения линейных соотношений между термодинамическими силами и потоками, хотя нередко эти соотношения описывают эмпирически открытые законы, аналогичные закону Ома. В разд. 10.3 мы покажем, что рассмотрение производства энтропии, обусловленного диффузией, приводит к другому эмпирически открытому закону, называемому законом диффузии Фика. Современная термодинамика позволяет включить в единый формализм многие из таких феноменологических законов.

10.2. Мембраны и электрохимические ячейки

МЕМБРАННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Подобно тому как в случае полупроницаемой мембраны равновесие порождало разность давлений (появление осмотического давления) по обе стороны мембраны, ионное равновесие между системами, разделенными мембраной, проницаемой для одного иона и непроницаемой для другого, порождает разность электрических потенциалов. В качестве примера рассмотрим разделенные мембраной два раствора KCl, имеющих *неравные* концентрации (рис. 10.4). Предполагаем, что мембрана проницаема для ионов K^+ , но не проницаема для более крупных ионов Cl^- . Так как концентрации ионов K^+ по обе стороны мембраны не равны, ионы K^+ начинают переходить сквозь мембрану из раствора с более высокой концентрацией в раствор с более низкой концентрацией. Такой поток положительных зарядов, не компенсируемый противоположно направленным потоком отрицательных зарядов, создает разность потенциалов — силу, направленную против потока. Равновесие устанавливается, когда электрохимические потенциалы по обе стороны мембраны становятся равными, и поток прекращается. Определим величины, относящиеся к разным сторонам мембраны, с помощью верхних индексов α и β . Равновесие ионов K^+ устанавливается, когда

$$\tilde{\mu}_{K^+}^{\alpha} = \tilde{\mu}_{K^+}^{\beta} \quad (10.2.1)$$

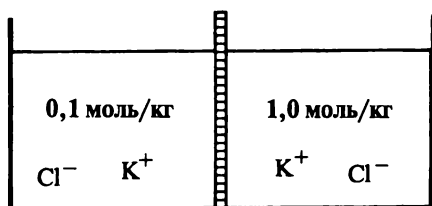


Рис. 10.4. Мембранный потенциал возникает, когда мембрана, проницаемая для ионов K^+ , но непроницаемая для ионов Cl^- , разделяет два раствора KCl , имеющих неравные концентрации. В этом случае поток ионов K^+ , проходящих сквозь мембрану, уравновешивается мембранным потенциалом.

Электрохимический потенциал иона k -го сорта равен $\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \phi = \mu_k^0 + RT \ln a_k + z_k F \phi$, где число a_k — активность, z_k — заряд иона (для K^+ +1); отсюда соотношение (10.2.1) можно записать в виде

$$\mu_{K^+}^0 + RT \ln a_{K^+}^\alpha + F \phi^\alpha = \mu_{K^+}^0 + RT \ln a_{K^+}^\beta + F \phi^\beta \quad (10.2.2)$$

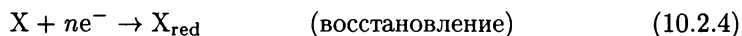
Из соотношения (10.2.2) разность потенциала на мембране $(\phi^\alpha - \phi^\beta)$, или **мембранный потенциал**, можно представить в виде

$$(\phi^\alpha - \phi^\beta) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{K^+}^\beta}{a_{K^+}^\alpha} \right) \quad (10.2.3)$$

В электрохимии концентрации обычно принято измерять в моляльной шкале. В простейшем приближении активности можно заменить моляльностями m_{K^+} , т. е. положить коэффициенты активности равными единице. Следовательно, мембранный потенциал можно оценить с помощью соотношения $(\phi^\alpha - \phi^\beta) = (RT/F) \ln (m_{K^+}^\beta / m_{K^+}^\alpha)$.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

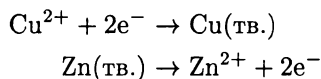
В электрохимическом элементе реакции на электродах, осуществляющих перенос электронов, могут порождать электродвижущую силу (ЭДС). В электрохимической ячейке обычно пространство одного электрода отделено от пространства другого электрода (рис. 10.5). Рассматривая производство энтропии, обусловленное суммарной реакцией и электрическим током в системе, можно вывести соотношение между электрохимическим сродством и ЭДС. Реакции на двух электродах в электрохимической ячейке обычно записывают следующим образом:



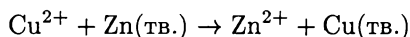
Каждая из этих реакций называется **полуреакцией**. Полная (суммарная) реакция имеет вид



Например, полуреакции на электродах



приводят к суммарной реакции



(Если цинковую пластинку поместить в водный раствор CuSO_4 , то цинковая пластинка растворяется, а металлическая медь осаждается.)

Реакции на электродах могут быть более сложными, чем приведенные выше, но основная идея остается неизменной. На одном электроде электроны переносятся *от электрода*; на другом электроде электроны переносятся *к электроду*. При записи электрохимической ячейки с помощью химических знаков (например, как на рис. 10.5) все, что относится к **полуреакции восстановления**, принято располагать **справа**. Таким образом, и на рисунке правый электрод всегда отдает электроны, которые восстанавливают реагенты.

Реакции на электродах происходят при различных электрических потенциалах, и для формулировки термодинамики электрохимической ячейки необходимо использовать электрохимическое сродство. Если \bar{A} — электрохимиче-

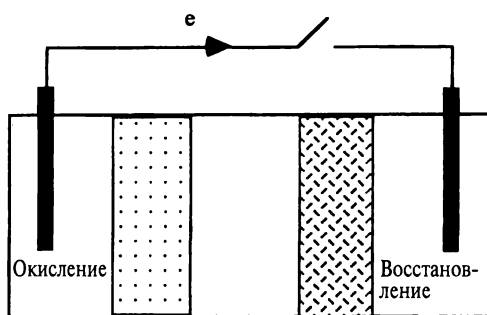
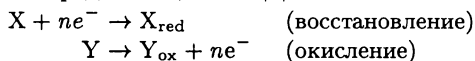


Рис. 10.5. Электрохимическая ячейка состоит из нескольких фаз, и благодаря протеканию реакций на электродах создается ЭДС:



При замыкании внешней цепи в ячейке происходят реакции, создающие ЭДС, и по цепи идет электрический ток. Электрохимическую ячейку принято записывать, разделяя различные фазы с помощью вертикальных черточек, причем электрод, где происходит реакция восстановления, всегда записывают справа:

Электрод | Y | ... | ... | X | Электрод

ское сродство, ξ — степень полноты реакции, то производство энтропии можно представить следующим образом:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{\tilde{A}}{T} \frac{d\xi}{dt} \quad (10.2.7)$$

Пусть каждый моль реагента X переносит n молей электронов, тогда скорость реакции $d\xi/dt$ и сила тока I (количество электрических зарядов, переносимых в секунду) связаны соотношением

$$I = nF \frac{d\xi}{dt} \quad (10.2.8)$$

где F — число Фарадея. Подставляя (10.2.8) в (10.2.7), получаем

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \frac{\tilde{A}}{nF} I \quad (10.2.9)$$

Сравнивая (10.2.9) с (10.1.17), находим зависимость между электрохимическим сродством и ЭДС электрохимической ячейки

$$\boxed{V = \frac{\tilde{A}}{nF}} \quad (10.2.10)$$

где n — число электронов, переносимых в ходе реакции окисления — восстановления. При заданном значении \tilde{A} число переносимых электронов тем больше, чем меньше разность потенциалов.

Реакции на электродах (10.2.4) и (10.2.5) позволяют выразить химическое сродство более явным образом через химические потенциалы:

$$X + ne^- \rightarrow X_{\text{red}} \quad (\text{справа, } R) \quad \tilde{A}^R = (\mu_X^R + n\mu_e^R - nF\phi^R) - \mu_{X_{\text{red}}}^R \quad (10.2.11)$$

$$Y \rightarrow Y_{\text{ox}} + ne^- \quad (\text{слева, } L) \quad \tilde{A}^L = \mu_Y^L - (n\mu_e^L - nF\phi^L + \mu_{Y_{\text{ox}}}^L) \quad (10.2.12)$$

где верхние индексы указывают реакции, идущие на правом (R) и левом (L) электродах. Можно записать электрохимическое сродство электрона на левом электроде в виде $\tilde{\mu}_e = \mu_e^L - F\phi^L$. Суммарное электрохимическое сродство \tilde{A} включает электрохимическое сродство на правом и левом электродах:

$$\tilde{A} = \tilde{A}^R + \tilde{A}^L = (\mu_X^R + \mu_Y^L - \mu_{X_{\text{red}}}^R - \mu_{Y_{\text{ox}}}^L) + n(\mu_e^R - \mu_e^L) - nF(\phi^R - \phi^L) \quad (10.2.13)$$

Если оба электрода изготовлены из одного и того же материала, то $\mu_e^R = \mu_e^L$. Из соотношения (10.2.10) можно выразить ЭДС следующим образом:

$$V = \frac{\tilde{A}}{nF} = \frac{1}{nF} (\mu_X^R + \mu_Y^L - \mu_{X_{\text{red}}}^R - \mu_{Y_{\text{ox}}}^L) - (\phi^R - \phi^L) \quad (10.2.14)$$

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.10.1. Электрохимические ячейки и схемы их записи

При протекании тока во внешней цепи в электрохимической ячейке должен возникать компенсирующий ток. Так как известно очень много электрохимических ячеек, то реакции, которые проходят там, могут быть весьма различными. Выбор электродов определяется условиями эксперимента, но следует использовать электроды, не дающие нежелательных побочных реакций. В электрохимических ячейках часто используются **солевые мостики** и **жидкостные соединения**.

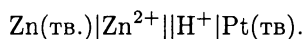
Жидкостные соединения. В ячейке две различные жидкости контактируют обычно через пористую перегородку; такое соединение называется жидкостным соединением. Концентрации ионов по различные стороны жидкостного соединения обычно не равны и возникает диффузионный поток ионов. Если скорости потоков различных ионов не равны, то на жидкостном соединении возникает разность потенциалов. Такой потенциал называется **потенциалом жидкостного соединения**. Потенциал жидкостного соединения может быть уменьшен с помощью **солевого мостика**, в котором потоки положительных и отрицательных ионов почти равны.

Солевые мостики. Наиболее широко используемый солевой мостик состоит из раствора KCl в агар-агаровом геле. В такой среде потоки ионов K^+ и Cl^- почти равны.

Схемы записи. При составлении схемы электрохимической ячейки придерживаются следующих соглашений.

- Электрод, на котором происходит восстановление, всегда записывается справа.
- Граница фаз, например граница между твердым электродом и раствором, обозначается вертикальной чертой |.
- Жидкостное соединение, например пористая перегородка, разделяющая растворы $CuSO_4$ и $CuCl_2$, обозначается штриховой линией.
- Солевой мостик, например KCl в агар-агаровом геле, обозначается двумя параллельными вертикальными чертами ||.

Например, электрохимическую ячейку (гальванический элемент), изображенную на рис. 10.6, можно записать следующим образом:



Если замкнуть цепь, то $\phi^R = \phi^L$, и электрический ток $I = nF(d\xi/dt)$ лимитируется производительностью реакции на электродах $d\xi/dt$. При этих условиях напряжение (ЭДС), соответствующее электрохимическому средству, можно представить в виде

$$V = \frac{1}{nF} (\mu_X^R + \mu_Y^L - \mu_{X_{red}}^R - \mu_{Y_{ox}}^L) \quad (10.2.15)$$

Напряжение, выраженное формулой (10.2.15), допускает и другую интерпретацию, а именно: это внешнее напряжение, которое следует приложить к системе, чтобы привести ее в равновесное состояние. В этом случае приложенное напряжение действует против химической реакции и приводит к тому, что электрический ток падает до нуля, т. е. приложенное напряжение $\phi^R - \phi^L$ соответствует условию нулевого тока: $\tilde{A} = 0$. Здесь аналогия приложенного напряжения и осмотического давления в состоянии равновесия.

ЭДС электрохимической ячейки (10.2.15) удобнее выражать через активности, используя общее выражение $\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k$ для реагентов и продуктов:

$$V = V_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{X_{red}}^R a_{Y_{ox}}^L}{a_Y^R a_Y^L} \right) \quad (10.2.16)$$

где

$$V_0 = \frac{1}{nF} (\mu_{X_0}^R + \mu_{Y_0}^L - \mu_{X_{red,0}}^R - \mu_{Y_{ox,0}}^L) = \frac{-\Delta_r G^0}{nF} \quad (10.2.17)$$

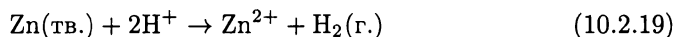
Соотношение (10.2.16) устанавливает связь между потенциалом электрохимического элемента и активностями реагентов; оно называется **уравнением Нернста**. В состоянии равновесия, как и следует ожидать, V обращается в нуль, и константу равновесия электрохимической реакции можно представить в виде

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^0}{RT} = \frac{nFV_0}{RT} \quad (10.2.18)$$

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ

Электрохимическая ячейка, в которой в результате химической реакции создается разность электрических потенциалов, называется **гальваническим элементом**; электрохимическая ячейка, в которой благодаря внешнему источнику электрического тока создается электрический потенциал и протекает химическая реакция, называется **электролизером**.

Рассмотрим простую реакцию: Zn реагирует с кислотой и выделяется H_2 (рис. 10.6); при этом происходит перенос электронов:



Причина, по которой электроны переходят от одного атома к другому, кроется в разности электрохимических потенциалов, т. е. когда в реакции (10.2.19) электрон переходит от атома Zn к иону H^+ , он движется к объекту, где он (электрон) будет иметь более низкую потенциальную энергию. Этот процесс может сопровождаться интересным эффектом. Если реагенты поместить в так называемую «ячейку», где перенос электронов может осуществляться только путем

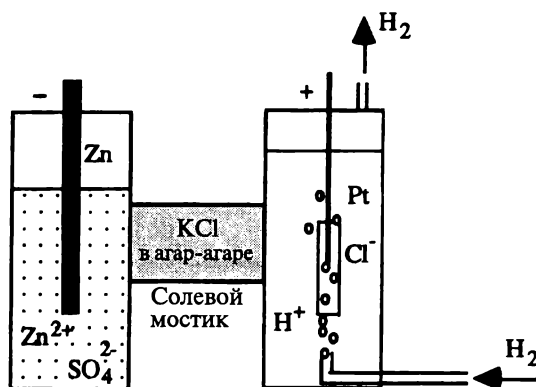
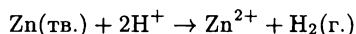


Рис. 10.6. Пример гальванического элемента, в котором ЭДС создается в результате протекания реакции



Две части ячейки, в которых находятся электроды, соединены солевым мостиком, который компенсирует потенциал жидкостного соединения.

их передачи по проводнику (проводочке), то в этом случае химическое сродство порождает электрический ток. Такая **ячейка** называется **гальванической, или гальваническим элементом**. Напротив, при приложении внешнего напряжения можно воспрепятствовать переносу электронов; это **электролизер**.

ЭДС, вырабатываемая гальваническим элементом, определяется по уравнению Нернста, например для приведенной выше реакции:

$$V = V_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{H}^+}} \right) \quad (10.2.20)$$

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА

Химическое сродство, порождаемое разностью концентраций, также может создавать ЭДС. Простым примером может служить концентрационная ячейка CuCl_2 , в которой разность концентраций обуславливает ЭДС (рис. 10.7). Здесь мембрана проницаема для ионов Cl^- , но не для ионов Cu^{2+} . Два медных стержня, помещенных каждый в свое отделение α и β , поставляют и принимают ионы Cu^{2+} . Под действием разности концентраций ионы Cl^- движутся из α в β . Поток ионов Cl^- создает разность потенциалов (как в случае мембранного потенциала), но из-за наличия медных стержней эта разность потенциалов может заставлять электроны двигаться от медного стержня в β к медному стержню в α , тем самым генерируя ионы Cu^{2+} в β и нейтрализуя Cu^{2+} до атомов Cu в α . Суммарный процесс сводится к эффективному транспорту ионов Cu^{2+} из α в β . Описываемая система достигает равновесия, обусловленного переносом электронов. Для концентрационной ячейки $V_0 = 0$, так как стандартные состояния реагентов и продуктов одинаковы; различие реагентов и продуктов определяют только соответствующие активности (в разбавленных

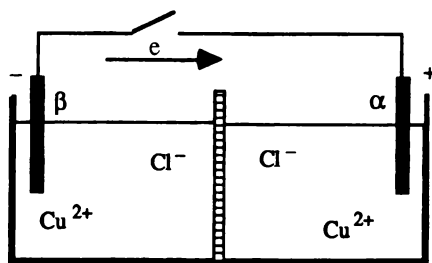


Рис. 10.7. Различие концентраций может породить электродвижущую силу (ЭДС). Два отделения ячейки разделены мембраной, проницаемой для Cl^- , но не проницаемой для Cu^{2+} . Если опустить в оба отделения медные стержни и замкнуть внешнюю цепь (соединить стержни проволокой), то, поскольку ионы Cl^- диффундируют (движутся) от α к β , поток электронов во внешней цепи эффективно осуществит перенос ионов Cu^{2+} в противоположном направлении — от α к β . Этот поток электронов создает электродвижущую силу (10.2.21).

растворах активность практически равна моляльности). Из уравнения Нернста следует, что

$$V = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\beta}}{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\alpha}} \right) \quad (10.2.21)$$

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Подобно тому как с помощью табличных значений свободной энергии Гиббса образования можно рассчитывать константы равновесия химических реакций, пользуясь таблицами стандартных электродных потенциалов, можно рассчитывать константы равновесия электрохимических реакций. Каждой электродной реакции приписан определенный потенциал, при этом действует соглашение о том, что потенциал платино-водородного электрода $\text{H}^+|\text{Pt}$ равен нулю. Иначе говоря, потенциал электродной реакции $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г.})$ на платиновом электроде принят за потенциал сравнения, а потенциалы всех остальных электродных реакций измеряют относительно него¹⁾. *Стандартными электродными потенциалами называются такие потенциалы, у которых активности всех реагентов и продуктов равны единице при $T = 298,15 \text{ К}$.* Для любой электрохимической ячейки сумма соответствующих стандартных потенциалов равна ЭДС. Так как такие потенциалы соответствуют ситуации, когда все активности равны единице, из уравнения Нернста следует, что стандартный потенциал элемента равен V_0 .

¹⁾ Платино-водородный или просто *водородный электрод* представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, погруженную в раствор кислоты, через который пропускают газообразный водород. Если активность ионов водорода равна единице, давление водорода 1 атм (0,101 МПа), то потенциал водородного электрода условно считают нулевым. — *Прим. ред.*

Таблица 10.1. Стандартные электродные потенциалы^{a)}

Электродная реакция	V_0 , В	Электрод
$\frac{1}{3}\text{Au}^{3+} + e^- \rightarrow \frac{1}{3}\text{Au}$	1,50	$\text{Au}^{3+} \text{Au}$
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{г.}) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	1,360	$\text{Cl}^- \text{Cl}_2(\text{г.}) \text{Pt}$
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{тв.})$	0,799	$\text{Ag}^+ \text{Ag}$
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{тв.})$	0,521	$\text{Cu}^+ \text{Cu}$
$\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cu}(\text{тв.})$	0,339	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$
$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222	$\text{Cl}^- \text{AgCl}(\text{тв.}) \text{Ag}$
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \text{Pt}$
$\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г.})$	0,0	$\text{H}^+ \text{H}_2 \text{Pt}$
$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Pb}(\text{тв.})$	-1,126	$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}(\text{тв.})$
$\frac{1}{2}\text{Sn}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Sn}(\text{тв.})$	-0,140	$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}(\text{тв.})$
$\frac{1}{2}\text{Ni}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Ni}(\text{тв.})$	-0,250	$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}(\text{тв.})$
$\frac{1}{2}\text{Cd}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cd}(\text{тв.})$	-0,402	$\text{Cd}^+ \text{Cd}(\text{тв.})$
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Zn}(\text{тв.})$	-0,763	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}(\text{тв.})$
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}(\text{тв.})$	-2,714	$\text{Na}^+ \text{Na}(\text{тв.})$
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}(\text{тв.})$	-3,045	$\text{Li}^+ \text{Li}(\text{тв.})$

^{a)} Если направление реакции меняется, то меняется и знак потенциала V_0 .

В примере 10.3 показано, как можно вычислить константу равновесия по стандартным электродным потенциалам. Некоторые из наиболее часто используемых стандартных электродных потенциалов представлены в табл. 10.1. Обращаясь к табличным стандартным потенциалам, необходимо иметь в виду, что если расчет делается не для прямой, а для обратной реакции, то для потенциала V_0 , взятого из таблицы, следует изменить знак на противоположный.

10.3. Диффузия

В разд. 4.3 показано, что поток частиц из области с более высокой концентрацией в область с более низкой концентрацией порождается неравными химическими потенциалами. Для дискретной системы, состоящей из двух частей, имеющих одинаковую температуру T , но одна — химический потенциал μ_1 и число молей N_1 , а другая — химический потенциал μ_2 и число молей N_2 , получаем

$$-dN_1 = dN_2 = d\xi \quad (10.3.1)$$

Производство энтропии, возникающее из-за неравных химических потенциалов, определяется формулой:

$$d_i S = \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \right) d\xi = \frac{\tilde{A}}{T} d\xi > 0 \quad (10.3.2)$$

Поскольку $d_i S > 0$, что требует второе начало термодинамики, перенос частиц происходит из области с более высоким химическим потенциалом в область с более низким химическим потенциалом. В состоянии равновесия концентрации компонента в обеих частях системы выравниваются, но далеко не всегда. Например, если жидкость находится в равновесии со своим паром или если газ достигает равновесия в гравитационном поле, выравниваются не концентрации, а химические потенциалы. *Термодинамические силы, которые порождают поток вещества, имеют тенденцию выравнивать химические потенциалы, а не концентрации.*

Диффузия в непрерывной системе и закон Фика

Соотношение (10.3.2) допускает обобщение, позволяющее описывать непрерывную систему, как это было сделано в общем случае внешнего поля в разд. 10.1 (рис. 10.3). Рассмотрим систему, в которой вариация химического потенциала происходит только в одном направлении, например вдоль оси x . Предположим также, что температура T постоянна и не изменяется от точки к точке. Тогда, как и в (10.1.13), получаем для диффузии

$$\frac{d_i s(x)}{dt} = - \sum_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) J_{Nk} \quad (10.3.3)$$

Для простоты условимся рассматривать только один компонент k :

$$\frac{d_i s(x)}{dt} = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) J_{Nk} \quad (10.3.4)$$

Заметим еще раз, что производство энтропии равно произведению термодинамического потока J_{Nk} и силы $-(1/T)(\partial \mu_k / \partial x)$, которая вызывает этот поток. Идентификация термодинамической силы и соответствующего потока позволяет установить связь между ними. Вблизи состояния равновесия поток прямо пропорционален силе. В рассмотренном случае можно записать линейное соотношение между потоком и силой

$$J_{Nk} = -L_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) \quad (10.3.5)$$

Коэффициент пропорциональности L_k есть феноменологический коэффициент пропорциональности для диффузионного потока. Ранее мы уже видели, что для смеси идеальных жидкостей химический потенциал можно представить в виде $\mu(p, T, x_k) = \mu(p, T) + RT \ln x_k$, где x_k — мольная доля на единицу объема компонента k и, как правило, функция координаты. Если n — плотность полного числа молей и n_k — плотность числа молей компонента k , то мольная доля $x_k = n_k / n$. Предположим, что из-за диффузии изменение n пренебрежимо мало, тогда $\partial \ln(x_k) / \partial x = \partial \ln(n_k) / \partial x$. Подставляя $\mu(p, T, x_k) = \mu(p, T) + RT \ln x_k$ в (10.3.5), получаем следующее термодинамическое соотношение между диффузионным потоком J_{Nk} и концентрацией:

$$J_{Nk} = -L_k R \frac{1}{n_k} \frac{\partial n_k}{\partial x} \quad (10.3.6)$$

Таблица 10.2. Коэффициенты диффузии D молекул в газах и жидкостях^{а)}

Система	$D, \text{м}^2/\text{с}$
При $p = 101,325 \text{ кПа}$ и $T = 298,15 \text{ К}$	
CH_4 в воздухе	$0,106 \cdot 10^{-4}$
Ar в воздухе	$0,148 \cdot 10^{-4}$
CO_2 в воздухе	$0,160 \cdot 10^{-4}$
CO в воздухе	$0,208 \cdot 10^{-4}$
H_2O в воздухе	$0,242 \cdot 10^{-4}$
He в воздухе	$0,580 \cdot 10^{-4}$
H_2 в воздухе	$0,627 \cdot 10^{-4}$
При $T = 298,15 \text{ К}$ для водных растворов	
Сахароза	$0,52 \cdot 10^{-9}$
Глюкоза	$0,67 \cdot 10^{-9}$
Аланин	$0,91 \cdot 10^{-9}$
Этиленгликоль	$1,16 \cdot 10^{-9}$
Этанол	$1,24 \cdot 10^{-9}$
Ацетон	$1,28 \cdot 10^{-9}$

^{а)} Более обширные данные о коэффициентах диффузии можно найти в [F].

Эмпирические исследования диффузии привели к открытию соотношения, которое получило название **закона Фика**¹⁾:

$$J_{Nk} = -D_k \frac{\partial n_k}{\partial x} \quad (10.3.7)$$

где D_k — коэффициент диффузии компонента k . Типичные значения коэффициентов диффузии в газах и жидкостях приведены в табл. 10.2. Ясно, что (10.3.7) и (10.3.6) совпадают, если положить

$$D_k = \frac{L_k R}{n_k} \quad (10.3.8)$$

Соотношение (10.3.8) устанавливает связь между термодинамическим феноменологическим коэффициентом L_k и коэффициентом диффузии. В гл. 16 мы подробно рассмотрим явление диффузии и, используя современную теорию неравновесной термодинамики, увидим, как диффузия молекул одного сорта влияет на диффузию молекул других сортов.

Важно отметить, что термодинамическое соотношение (10.3.5) выполняется во всех случаях, тогда как закон Фика (10.3.7) выполняется не всегда. Например, в случае жидкости, находящейся в равновесии со своим паром, так как

¹⁾Закон Фика (1829–1901) в форме уравнения (10.3.7) описывает стационарную диффузию, а в форме уравнения (10.3.11) — нестационарную диффузию компонента k . Часто эти уравнения называются первым и вторым законами Фика. — *Прим. ред.*

химический потенциал постоянен, $(\partial\mu_k/\partial x) = 0$ и соотношение (10.3.5) правильно предсказывает, что $J_{Nk} = 0$, тогда как закон Фика (10.3.7) не приводит к соотношению $J_{Nk} = 0$, поскольку $\partial n_k/\partial x \neq 0$. В общем случае, если соотношение (10.3.5) записать в виде $J_{Nk} = -(L_k/T) (\partial\mu_k/\partial n_k)(\partial n_k/\partial x)$, то в зависимости от знака производной $(\partial\mu_k/\partial n_k)$, J_{Nk} может быть положительным или отрицательным (когда $(\partial n_k/\partial x) > 0$). Таким образом, когда $(\partial\mu_k/\partial n_k) > 0$, поток направлен в область с более низкой концентрацией, а когда $(\partial\mu_k/\partial n_k) < 0$, поток может быть направлен в область с более высокой концентрацией. Последняя ситуация возникает, когда смесь двух компонентов разделяется на две фазы; каждый компонент переходит из области с более низкой концентрацией в область с более высокой концентрацией. Как показано в последующих главах, если $(\partial\mu_k/\partial n_k) < 0$, система неустойчива.

УРАВНЕНИЕ ДИФФУЗИИ

В отсутствие химической реакции изменения молярной плотности во времени $n_k(x, t)$ могут быть обусловлены только потоком J_{Nk} . Рассмотрим небольшую ячейку размером δx в точке x (рис. 10.8). Число молей в такой ячейке равно $(n_k(x, t)\delta x)$, скорость изменения числа молей $\partial(n_k(x, t)\delta x)/\partial t$. Это изменение обусловлено суммарным потоком, т. е. разностью между потоком частиц в ячейку и потоком частиц из ячейки. Суммарный поток в ячейку размером δx равен

$$J_{Nk}(x) - J_{Nk}(x + \delta x) = J_{Nk}(x) - \left(J_{Nk}(x) + \frac{\partial J_{Nk}}{\partial x} \delta x \right) = -\frac{\partial J_{Nk}}{\partial x} \delta x \quad (10.3.9)$$

Суммарный поток равен скорости изменения числа молей:

$$\frac{\partial n_k(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{Nk}}{\partial x} \quad (10.3.10)$$

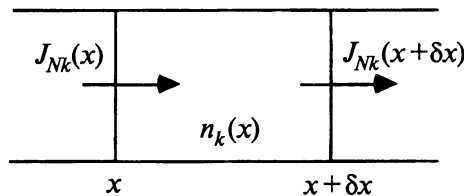


Рис. 10.8. В отсутствие химических реакций изменение числа молей в небольшой ячейке размером δx в точке x обусловлено разностью потока J_{Nk} , втекающего в ячейку и вытекающего из нее, т. е. суммарному потоку. Число частиц в ячейке размером δx равно $n_k \delta x$. Суммарный поток в ячейку размером δx равен $J_{Nk}(x) - J_{Nk}(x + \delta x) = J_{Nk}(x) - [J_{Nk}(x) + (\partial J_{Nk}/\partial x)\delta x] = -(\partial J_{Nk}/\partial x)\delta x$. Эта разность потоков обуславливает суммарную скорость изменения числа молей $\partial(n_k(x, t)\delta x)/\partial t$. Приравнявая суммарный поток скорости изменения числа молей, получаем уравнение $\partial n_k(x, t)/\partial t = -\partial J_{Nk}/\partial x$.

Закон Фика (10.3.7) позволяет записать (10.3.10) как дифференциальное уравнение функции $n_k(x, t)$:

$$\frac{\partial n_k(x, t)}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 n_k(x, t)}{\partial x^2} \quad (10.3.11)$$

Это уравнение в частных производных называется **уравнением диффузии** компонента k^1 . Оно выполняется для произвольной гомогенной системы. Диффузия уничтожает различия в концентрации во всей системе. Однако следует иметь в виду, что термодинамическая сила, вообще говоря, стремится выровнять химический потенциал, а не концентрацию.

Соотношение Стокса—Эйнштейна

Закон Фика определяет диффузионный поток при наличии градиента концентрации. При воздействии внешнего поля также возникает диффузионный поток, пропорциональный интенсивности поля. Например, в электрическом поле \mathbf{E} ион, несущий заряд ez_k , переносится со скоростью, пропорциональной силе $F_{\text{поля}} = ez_k|\mathbf{E}|$ в расчете на ион, ускоряющей ионы до тех пор, пока вязкость, или сила трения, пропорциональная скорости и действующая против направления движения, не уравновесит $F_{\text{поля}}$. Если ион движется со скоростью v , то вязкость равна $\gamma_k v$, где γ_k — коэффициент трения. Когда две силы уравновешиваются, т. е. $\gamma_k v = F_{\text{поля}}$, перенос иона характеризуется постоянной **скоростью дрейфа** v

$$v = \frac{F_{\text{поля}}}{\gamma_k} \quad (10.3.12)$$

Так как число перенесенных ионов пропорционально концентрации n_k , перенос ионов создает плотность тока

$$I = vn_k = \frac{ez_k}{\gamma_k} n_k |\mathbf{E}| = -\Gamma_k n_k \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (10.3.13)$$

где постоянная $\Gamma_k = ez_k/\gamma_k$ называется **ионной подвижностью** иона k . Аналогично молекула массой m_k , свободно падающая в атмосфере или любой жидкости, достигает скорости $v = m_k g/\gamma_k$, где g — ускорение силы тяжести. В общем случае для любого потенциала ψ перенос компонента k определяется соотношением:

$$J_{\text{поля}} = -\Gamma_k n_k \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (10.3.14)$$

Линейные феноменологические соотношения неравновесной термодинамики приводят к общему соотношению между подвижностью иона Γ_k и коэффициентом диффузии D_k . Это соотношение можно вывести следующим образом. Общее выражение для химического потенциала в поле с потенциалом ψ имеет

¹⁾ Уравнение справедливо при соблюдении условий: диффузия одномерная, T , p и D постоянны, отсутствуют химические реакции и внешние поля. — *Прим. ред.*

вид $\tilde{\mu}_k = \mu_k + \tau_k \psi$, где τ_k — энергия взаимодействия на моль, обусловленная полем (10.1.5). В простейшем приближении идеальной системы, если химический потенциал выразить через мольную долю $x_k = (n_k/n)$, получаем

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k^0 + RT \ln x_k + \tau_k \psi \quad (10.3.15)$$

Градиент такого химического потенциала порождает термодинамический поток

$$J_{Nk} = -L_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial x} \right) = -\frac{L_k}{T} \left(\frac{RT}{n_k} \frac{\partial n_k}{\partial x} + \tau_k \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (10.3.16)$$

где мы воспользовались тем, что $(\partial \ln x_k / \partial x) = (\partial \ln n_k / \partial x)$. Первое слагаемое в правой части (10.3.16) — уже известный нам диффузионный поток, а второе слагаемое — поток, порождаемый полем. Сравнивая соотношение (10.3.16) с законом Фика (10.3.7) и формулой (10.3.13), определяющей подвижность иона, получаем

$$\frac{L_k R}{n_k} = D_k \quad \frac{L_k \tau_k}{T} = \Gamma_k n_k \quad (10.3.17)$$

Из этих двух соотношений следует, что коэффициент диффузии D_k и подвижность Γ_k удовлетворяют следующему общему соотношению:

$$\boxed{\frac{\Gamma_k}{D_k} = \frac{\tau_k}{RT}} \quad (10.3.18)$$

Это общее соотношение было выведено Эйнштейном и иногда называется **соотношением Эйнштейна**. Для ионных систем, как было показано в разд. 10.1 (соотношение 10.1.5), $\tau_k = F Z_k = e N_A z_k$ и $\Gamma_k = e z_k / \gamma_k$. Так как $R = k N_A$, где k — постоянная Больцмана ($k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), N_A — число Авогадро, соотношение (10.3.18) для **ионной подвижности** Γ_k принимает вид

$$\frac{\Gamma_k}{D_k} = \frac{e z_k}{\gamma_k D_k} = \frac{z_k F}{RT} = \frac{e z_k}{kT} \quad (10.3.19)$$

что приводит к следующему общему соотношению между коэффициентом диффузии D_k и коэффициентом трения γ_k молекулы или иона k , которое называется **соотношением Стокса—Эйнштейна**

$$\boxed{D_k = \frac{kT}{\gamma_k}} \quad (10.3.20)$$

10.4. Химический потенциал для внутренней степени свободы

Понятие химического потенциала может быть также обобщено на превращения во внутренних степенях свободы молекул, например ориентация полярной молекулы относительно внешнего поля (рис. 10.9), изменение конформации макромолекулы под действием потока и аналогичные явления [2]. Это можно сделать, вводя внутреннюю координату θ так же, как мы определяем «внешнюю

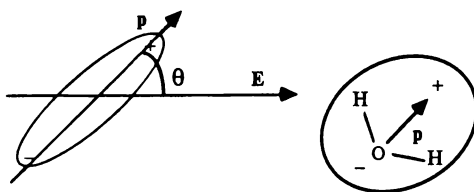


Рис. 10.9. Химический потенциал $\mu(\theta)$ может быть определен для внутренней степени свободы, например для ориентации полярной молекулы относительно электрического поля \mathbf{E} . Энергия электрического диполя с дипольным моментом \mathbf{p} в поле \mathbf{E} равна $-\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$. Примером молекулы, обладающей дипольным моментом, может служить молекула воды: атом кислорода стремится аккумулировать отрицательный заряд, в результате возникает небольшое пространственное разделение зарядов, что и приводит к возникновению электрического дипольного момента.

координату», например пространственную координату x . Рассмотрим здесь только ориентацию электрического поля (обобщение на другие ситуации очевидно). В этом случае θ — угол между направлением поля и диполем (рис. 10.9). По аналогии с тем, когда концентрация задавалась как функция координаты, здесь концентрацию можно определить как функцию угла θ , т. е. $n(\theta)$. При наличии внешнего поля полный химический потенциал $\tilde{\mu}_k$ равен химическому потенциалу μ_k и полевому члену, зависящему от внутренней координаты θ :

$$\tilde{\mu}_k(\theta, T) = \mu_k(\theta, T) + g_k \phi(\theta) \quad (10.4.1)$$

где $g_k \phi(\theta)$ — молярная энергия взаимодействия поля и диполя. Если \mathbf{p}_k — молярный дипольный момент, а \mathbf{E} — электрическое поле, то

$$g_k = -|\mathbf{p}| |\mathbf{E}| \cos \theta \quad (10.4.2)$$

Другие величины, например концентрация $n_k(\theta)$, плотность энтропии $s(\theta)$ и поток в θ -пространстве, могут быть определены как функции от θ так же, как они были определены как функции от x . При переходе к сферическим координатам, где элемент объема равен $\sin \theta d\theta d\phi$, введем новые определения (рис. 10.10):

$s(\theta) \sin \theta d\theta$ — энтропия молекул с внутренней координатой в интервале $[\theta, \theta + d\theta]$

$n_k(\theta) \sin \theta d\theta$ — число молей молекул с внутренней координатой в интервале $[\theta, \theta + d\theta]$

$J_\theta \sin \theta d\theta$ — число молекул, ориентация которых изменяется от θ до $[\theta, \theta + d\theta]$

в единицу времени

Для простоты рассмотрим только единичный объем и только один сорт частиц, что позволит отбросить нижний индекс k .

После введения этих определений формализм, развитый в разд. 10.1 для пространственной координаты x , целиком переносится на внутреннюю координату θ , необходима лишь замена x на θ . В результате получаем

$$\frac{d_i s(\theta)}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}(\theta)}{\partial \theta} \right) J_N(\theta) > 0 \quad (10.4.3)$$

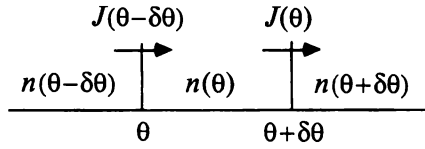


Рис. 10.10. Схема реакции для случая непрерывных внутренних степеней свободы.

Очевидна аналогия с (10.1.13). Можем идентифицировать химическое сродство в (10.4.3) как

$$\tilde{A}(\theta) = -\frac{\partial \tilde{\mu}(\theta)}{\partial \theta} \quad (10.4.4)$$

для «реакции» $n(\theta) \rightleftharpoons n(\theta + \delta\theta)$ с соответствующей степенью полноты реакции $\xi(\theta)$. Производительность этой реакции $J_N(\theta) = d\xi(\theta)/dt$ (рис. 10.10) равна числу молекул, претерпевающих превращение от θ в $\theta + d\theta$. Следуя приведенным выше определениям, скорость производства энтропии можно также представить в виде

$$\frac{d_i s(\theta)}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}(\theta)}{\partial \theta} \right) \frac{d\xi(\theta)}{dt} > 0 \quad (10.4.5)$$

Для системы с внутренней координатой типа θ полная скорость изменения энтропии определяется соотношением

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dV}{dt} - \frac{1}{T} \int_{\theta} \frac{\partial \mu(\theta)}{\partial \theta} \frac{d\xi(\theta)}{dt} d\theta \\ &= \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dV}{dt} - \frac{1}{T} \int_{\theta} \frac{\partial \mu(\theta)}{\partial \theta} J_N(\theta) d\theta \end{aligned} \quad (10.4.6)$$

Из второго начала термодинамики для полного производства энтропии следует неравенство

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \int_{\theta} \frac{\partial \mu(\theta)}{\partial \theta} J_N(\theta) d\theta > 0 \quad (10.4.7)$$

В описываемом здесь формализме второе начало в виде неравенства (10.4.5) представлено не во всей своей общности. Когда система достигает состояния равновесия, так как химическое сродство обращается в нуль, получаем

$$\tilde{A}(\theta) = -\frac{\partial [\mu(\theta) + g\phi(\theta)]}{\partial \theta} = 0 \quad (10.4.8)$$

Выписав в более явном виде химический потенциал, мы заключаем, что в состоянии равновесия

$$\tilde{\mu}(\theta) = \mu_0(T) + RT \ln[a(\theta)] + g\phi(\theta) = C \quad (10.4.9)$$

где C — постоянная, $a(\theta)$ — химическое сродство для молекул, обладающих ориентацией θ относительно поля \mathbf{E} (рис. 10.9). Заметим также, что в отсутствие поля, так как все ориентации эквивалентны, μ_0 не зависит от θ . Для идеальной смеси вместо активностей можно использовать мольные доли. Для внутренней степени свободы каждое значение θ можно рассматривать как новый «сорт», и по аналогии определить идеальную активность как $a(\theta) = n(\theta)/n$, где n — общее число диполей. Произведя несложные расчеты, можно показать (упр. 10.8), что в состоянии равновесия

$$n(\theta) = nF(T)e^{-g\phi(\theta)/RT} = nF(T)e^{|\mathbf{p}||\mathbf{E}|\cos\theta/RT} \quad (10.4.10)$$

где $F(T)$ — функция температуры T , выраженная через $\mu_0(\theta, T)$ и C (преобразуя правую часть, мы воспользовались соотношением (10.4.2)). Заметим также, что функция $F(T)$ должна быть такой, чтобы $\int_0^\pi n(\theta) \sin\theta d\theta = n$.

УРАВНЕНИЕ ДЕБАЯ ДЛЯ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИПОЛЕЙ

Поскольку $n(\theta)$ может изменяться только под действием потока $J_N(\theta)$, приходим к ситуации, аналогичной случаю диффузии, показанному на рис. 10.10. Как отмечалось ранее, в сферических координатах справедливы следующие определения:

$n_k(\theta) \sin\theta d\theta$ — число молей молекул с внутренней координатой в интервале $[\theta, \theta + d\theta]$
 $J_\theta \sin\theta d\theta$ — число молекул, ориентация которых изменяется от θ до $[\theta, \theta + d\theta]$
 в единицу времени

Из этих определений следует закон сохранения для диполей:

$$\frac{\partial n(\theta) \sin\theta}{\partial t} = - \frac{\partial J_N(\theta) \sin\theta}{\partial \theta} \quad (10.4.11)$$

Как и в случае диффузии, из формулы производства энтропии (10.4.3) заключаем, что сила, соответствующая потоку, равна $J_N(\theta) = -(1/T)(\partial \tilde{\mu}(\theta)/\partial \theta)$. Когда система близка к равновесному состоянию, между потоком и силой возникает линейное соотношение:

$$J_N(\theta) = - \frac{L_\theta}{T} \frac{\partial \tilde{\mu}(\theta)}{\partial \theta} \quad (10.4.12)$$

где L_θ — линейный феноменологический коэффициент. В приближении идеальной смеси получаем

$$\mu(\theta) = \mu_0(T) + RT \ln(n(\theta)/n) - |\mathbf{p}||\mathbf{E}|\cos\theta \quad (10.4.13)$$

Подставляя (10.4.13) в (10.4.12), находим

$$J_N(\theta) = - \frac{L_\theta R}{n(\theta)} \frac{\partial n(\theta)}{\partial \theta} + \frac{L_\theta}{T} |\mathbf{p}||\mathbf{E}| \frac{\partial}{\partial \theta} \cos\theta \quad (10.4.14)$$

По аналогии с диффузией можно определить вращательную диффузию в θ -пространстве, для которой соотношение (10.4.14) соответствует закону Фика. Коэффициент вращательной диффузии D_θ можно определить как

$$D_\theta = \frac{L_\theta R}{n(\theta)} \quad (10.4.15)$$

При таком отождествлении поток $J_N(\theta)$, определяемый соотношением (10.4.15), можно представить в виде

$$J_N(\theta) = -D_\theta \frac{\partial n(\theta)}{\partial \theta} - [(D_\theta/RT)|\mathbf{p}||\mathbf{E}|\sin\theta]n(\theta) \quad (10.4.16)$$

Наконец, подставляя (10.4.16) в (10.4.11), получаем

$$\frac{\partial n(\theta)}{\partial t} = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \left\{ D_\theta \frac{\partial n(\theta)}{\partial \theta} + \left[\left(\frac{D_\theta}{RT} \right) |\mathbf{p}||\mathbf{E}|\sin\theta \right] n(\theta) \right\} \quad (10.4.17)$$

Это — **уравнение Дебая** для релаксации диполей в электрическом поле. Оно было использовано при анализе релаксации диполей в осциллирующем электрическом поле.

Литература

1. *Guggenheim E. A.* Modern Thermodynamics. — London: Methuen, 1933.
2. *Prigogine I., Mazur P.* Physica, **19**, 241 (1953).

Источники данных

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

Примеры

Пример 10.1. Пользуясь барометрической формулой, оцените давление на высоте 3,0 км. Температура атмосферы не постоянна (и поэтому система не

находится в состоянии равновесия). Предполагается, что средняя температура $T = 270,0 \text{ K}$.

Решение. Давление на высоте h определяется барометрической формулой $p(h) = p(0)e^{-gMh/RT}$. Атмосфера на 78% состоит из N_2 , поэтому с определенным приближением можно считать $M_k = M_{\text{N}_2}$. Давление на высоте 3,0 км равно

$$p(3\text{км}) = (1\text{атм}) \exp \left[- \frac{(9,8 \text{ м/с}^2)(28,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль})3,0 \cdot 10^3 \text{ м}}{8,314 \text{ Дж/(K} \cdot \text{моль)}(270 \text{ K})} \right]$$

$$= (1 \text{ атм}) \exp[-0,366] = 0,69 \text{ атм}$$

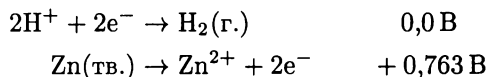
Пример 10.2. Вычислите мембранный потенциал для системы, изображенной на рис. 10.4.

Решение. Разность потенциалов на мембране составляет

$$V = \phi^\alpha - \phi^\beta = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1,0}{0,1} \right) = 0,0257 \ln(10) = 0,0592 \text{ В}$$

Пример 10.3. Рассчитайте потенциал гальванического элемента, изображенного на рис. 10.6. Вычислите также константу равновесия для реакции $\text{Zn(тв.)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2(\text{г.}) + \text{Zn}^{2+}$.

Решение. Рассмотрим реакции на электродах:



Полный потенциал гальванического элемента $V_0 = 0 + 0,763 \text{ В} = 0,763 \text{ В}$. Константа равновесия электрохимической реакции составляет

$$K = \exp(2FV_0/RT) = \exp \left[\frac{2 \cdot 9,48 \cdot 10^4 \cdot 0,763}{8,314 \cdot 298,15} \right] = 6,215 \cdot 10^{25}$$

Упражнения

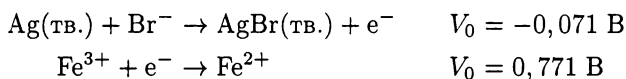
10.1. Воспользуйтесь формулой химического потенциала идеального газа (10.1.9) и выведите барометрическую формулу (10.1.10). С помощью барометрической формулы оцените температуру кипения воды на высоте 2,50 км над уровнем моря. Предполагается, что средняя температура $T = 270 \text{ K}$.

10.2. Нагревательная спираль работает при напряжении 110 В и силе тока 2,0 А. Чему равна скорость производства энтропии при температуре 200°C ?

10.3. Пользуясь стандартными потенциалами из табл. 10.1, вычислите константы равновесия при $T = 25,0^\circ\text{C}$ для следующих электрохимических реакций:

- а) $\text{Cl}_2(\text{г.}) + 2\text{Li}(\text{тв.}) \rightarrow 2\text{Li}^+ + 2\text{Cl}^-$
- б) $\text{Cd}(\text{тв.}) + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Cu}(\text{тв.})$
- в) $2\text{Ag}(\text{тв.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$
- г) $2\text{Na}(\text{тв.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$

10.4. Если реакция $\text{Ag}(\text{тв.}) + \text{Fe}^{3+} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}(\text{тв.}) + \text{Fe}^{2+}$ находится не в равновесном состоянии, то ее можно использовать для создания ЭДС. В этом гальваническом элементе происходят следующие полуреакции окисления и восстановления:



- а) Рассчитайте V_0 для полной реакции.
- б) Рассчитайте ЭДС гальванического элемента при $T = 298,15 \text{ К}$ при следующих активностях: $a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,98$, $a_{\text{Br}^-} = 0,30$, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,01$.
- в) Чему равна ЭДС при $T = 0,0^\circ\text{C}$?

10.5. Концентрация ионов K^+ внутри нейрона гораздо выше, чем вне. Предположим, что разность потенциалов на клеточной мембране составляет 90 мВ. Предполагая, что система находится в равновесном состоянии, оцените отношение концентраций ионов K^+ внутри и снаружи нейрона.

10.6. Докажите, что решение уравнения диффузии (10.3.11) есть

$$n(x) = \frac{n(0)}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

Используя пакеты программ Mathematica или Maple, для одного из газов из табл. 10.2 постройте график функции $n(x)$ при различных t (предполагается, что $n(0) = 1$), который дает представление о диффузии газа за данный отрезок времени. Выведите простое выражение для оценки расстояния, на которое молекула успевает диффундировать за время t при данном коэффициенте диффузии D .

10.7. Вычислите диффузионный поток, соответствующий барометрическому распределению $n(x) = n(0)e^{-gMx/RT}$.

10.8. Используя соотношение (10.4.9) и идеальную активность $a(\theta) = n(\theta)/n$ для ориентации диполя, выведите равновесное соотношение (10.4.10). Выразите в явном виде функцию $F(T)$ через μ_0 и C .

10.9. Электрический дипольный момент воды равен $6,14 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Рассчитайте долю молекул воды, которые имеют ориентацию вектора диполя в интервале $10^\circ < \theta < 20^\circ$ относительно вектора поля в электрическом поле 10 В/м при $T = 298 \text{ К}$.

11 ТЕРМОДИНАМИКА ИЗЛУЧЕНИЯ

Введение

Электромагнитное излучение, взаимодействующее с веществом, также достигает при определенной температуре состояния теплового равновесия. Такое состояние электромагнитного излучения получило название **теплового излучения** (*лучистого или радиационного теплообмена*). Ныне мы знаем, что наша Вселенная заполнена тепловым излучением при температуре $\sim 2,8$ К.

Давно было замечено, что теплота может переходить от одного тела к другому в форме излучения без материального контакта между телами. Такая передача теплоты получила название лучистого теплообмена. Когда было открыто, что движение электрических зарядов порождает электромагнитное излучение, было высказано предположение, в частности в работах Густава Кирхгофа (1824–1887), Людвиг Больцмана (1844–1906), Иозефа Стефана (1835–1893) и Вильгельма Вина (1864–1928), о том, что лучистый теплообмен представляет собой разновидность электромагнитного излучения, и были исследованы его термодинамические свойства [1].

11.1. Плотность энергии и интенсивность теплового излучения

Излучение принято связывать с плотностью энергии u , т. е. с энергией, приходящейся на единицу объема, и интенсивностью I , т. е. энергией, падающей на небольшую площадку $d\sigma$ в виде излучения из телесного угла $d\Omega$, образующего угол θ с нормалью к поверхности площадки; эта энергия равна $d\sigma = I \cos \theta d\Omega d\sigma$ (рис. 11.1) [1].

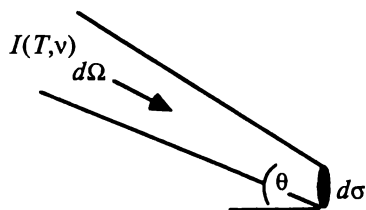


Рис. 11.1. К определению интенсивности излучения $I(\nu, T)$. Поток энергии, падающий на элементарную площадку $d\sigma$ из телесного угла $d\Omega$, определяется выражением $I(\nu, T) \cos \theta d\Omega d\sigma$. Здесь θ — угол между нормалью к $d\sigma$ и падающим излучением.



Густав Кирхгоф (1824–1887). (Публикуется с разрешения E. F. Smith Collection, Van Pelt-Dietrich Library, University of Pennsylvania.)

Плотность энергии u и интенсивность излучения I можно также определить для частоты ν :

$u(\nu)d\nu$ — плотность энергии излучения в диапазоне частот от ν до $\nu + d\nu$

$I(\nu)d\nu$ — интенсивность излучения в диапазоне частот от ν до $\nu + d\nu$

Между плотностью энергии и интенсивностью излучения существует простое соотношение [1]:

$$\boxed{u(\nu) = \frac{4\pi I(\nu)}{c}} \quad (11.1.1)$$

где c — скорость света. Формула (11.1.1) выполняется не только для электромагнитного излучения; оно выполняется в общем случае для любого потока энергии, распространяющегося со скоростью c .

Как отметил Густав Кирхгоф (1824–1887), тепловое излучение в состоянии равновесия одновременно с несколькими веществами не должно изменяться с введением или удалением какого-нибудь вещества. Следовательно, $I(\nu)$ и $u(\nu)$, связанные с тепловым излучением, есть функции только температуры T и не зависят от веществ, с которым излучение находится в равновесии.

Твердое тело в тепловом равновесии с излучением непрерывно испускает и поглощает энергию. **Излучательная, или эмиссионная, способность** $e_k(\nu, T)d\nu$ твердого тела k определяется как интенсивность испускаемого излучения в диапазоне частот от ν до $\nu + d\nu$ при температуре T ; **поглощательная**

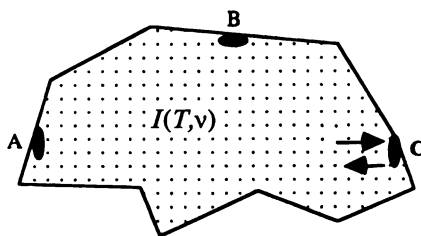


Рис. 11.2. По закону Кирхгофа отношение $e_k(\nu, T)/a_k(\nu, T)$, т. е. отношение испускательной способности $e_k(\nu, T)$ к поглощательной способности $a_k(\nu, T)$, не зависит от природы вещества k и равно интенсивности излучения $I(\nu, T)$. Поэтому тепловое излучение, находящееся в равновесии с различными веществами А, В и С, выводится из нашего рассмотрения. В состоянии равновесия полная энергия $\pi I(\nu, T)a_k(\nu, T)$, поглощенная со всех углов, равна энергии $\pi e_k(\nu, T)$, испущенной той же площадью. Следовательно, $I(\nu, T)a_k(\nu, T) = e_k(\nu, T)$. Но I , связанная с тепловым излучением, не зависит от природы вещества. Поэтому независимо от вещества k $e_k(\nu, T)/a_k(\nu, T) = I(\nu, T)$; $I(\nu, T)$ — функция только температуры T и частоты ν .

способность $a_k(\nu, T)d\nu$ определяется как доля интенсивности падающего излучения в диапазоне частот от ν до $\nu + d\nu$ при температуре T . Рассматривая баланс отданной и поглощенной энергии (рис. 11.2), Кирхгоф пришел к выводу, что отношение испускательной способности $e_k(\nu, T)$ и поглощательной способности $a_k(\nu, T)$ вещества k не зависит от вещества:

$$\frac{e_k(\nu, T)}{a_k(\nu, T)} = I(\nu, T) \quad (11.1.2)$$

Эта общая формула называется **законом Кирхгофа**. Идеальное твердое тело, для которого $a(\nu, T) = 1$, называется **абсолютно черным телом**; его испускательная способность равна интенсивности излучения $I(\nu, T)$ ¹⁾.

В конце XIX в. классическая термодинамика столкнулась с проблемой установления точной функциональной зависимости $u(\nu, T)$ и $I(\nu, T)$. Любые теоретические рассуждения, основанные на известных в то время принципах, не приводили к согласию с экспериментальными определениями $u(\nu, T)$. Эта фундаментальная проблема оставалась нерешенной до тех пор, пока Макс Планк (1858–1947) не ввел революционную гипотезу кванта, согласно которой вещество поглощает и испускает излучение дискретными порциями, или «квантами». Планку удалось вывести формулу, которая давала желанное согласие с экспериментально наблюдаемым распределением $u(\nu, T)$:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{(e^{h\nu/kT} - 1)} \quad (11.1.3)$$

¹⁾ В предельных случаях тело может поглощать, отражать, пропускать всю падающую энергию, в соответствии с чем говорят об абсолютно черном, абсолютно зеркальном и абсолютно прозрачном теле. В природе не существует тел с такими абсолютными свойствами, но есть тела, которые по своим свойствам могут приближаться к абсолютно черному. Например, лучепоглощательная способность сажи 0,98. — *Прим. ред.*



Макс Планк (1858–1947). (Публикуется с разрешения Emilio Segré Visual Archives of American Institute of Physics.)

где $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка, а $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана. Не будем останавливаться на выводе формулы Планка (что потребовало бы привлечения статистической механики [3]), а сосредоточим внимание на термодинамических аспектах излучения. Итак, заметим, что полная энергия теплового излучения равна

$$u(T) = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu \quad (11.1.4)$$

При подстановке в интеграл формулы для $u(\nu, T)$, выведенной на основе классической электромагнитной теории, функция расходится: $u(T)$ обращается в бесконечность; формула Планка (11.1.3) приводит к конечной величине $u(T)$.

11.2. Уравнение состояния

Даже из классической электромагнитной теории следует, что поле, взаимодействующее с веществом и передающее ему энергию и импульс, само должно нести энергию и импульс. Классические формулы для энергии и импульса электромагнитного поля можно найти в большинстве учебников, где излагаются основы электромагнетизма. Для понимания термодинамических аспектов

излучения обратимся к уравнению состояния, т. е. уравнению, которое определяет давление, создаваемое тепловым излучением и устанавливает связь давления с температурой.

Используя формализм классической термодинамики, можно показать [1], что давление, оказываемое излучением¹⁾, связано с плотностью энергии:

$$p = \frac{u}{3} \quad (11.2.1)$$

Эта формула следует из чисто механических соображений о силе, создаваемой излучением при отражении от стенки. Первоначально формула (11.2.1) была выведена в рамках классической электродинамики, но проще это сделать, основываясь на физическом представлении об излучении как о фотонном газе (разд. Д.11.1). Покажем, что в сочетании с уравнениями термодинамики уравнение состояния (11.2.1) приводит к следующему выводу: *плотность энергии $u(\nu)$, следовательно, и $I(\nu)$, пропорциональна четвертой степени температуры*. Этот результат был получен Йозефом Стефаном (1835–1893) и Людвигом Больцманом (1844–1906) и называется **законом Стефана—Больцмана**. Поскольку плотность энергии теплового излучения $u(T) = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu$ — функция только температуры и не зависит от объема, то в объеме V полная энергия равна

$$U = Vu(T) \quad (11.2.2)$$

Тепловое излучение отлично от идеального газа, хотя, как сказано выше, было принято, что это фотонный газ. Если тепловое излучение существует в расширяющемся объеме, но при фиксированной температуре T , то полная энергия возрастает (в отличие от идеального газа, полная энергия которого остается постоянной). При расширении объема теплота, которую необходимо подводить к такой системе для поддержания постоянной температуры, есть поступающее в систему тепловое излучение. Эта теплота поддерживает постоянной плотность энергии. Обусловленное тепловым потоком изменение энтропии определяется следующим соотношением:

$$d_e S = dQ/T = (dU + pdV)/T \quad (11.2.3)$$

Теперь после введения таким образом энтропии системы ничто не мешает извлечь все термодинамические следствия. Запишем, например, уравнение Гельмгольца (5.2.11) (оно следует из того, что энтропия — функция состояния и поэтому $\partial^2 S/\partial T \partial V = \partial^2 S/\partial V \partial T$):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T}\right)\right)_V \quad (11.2.4)$$

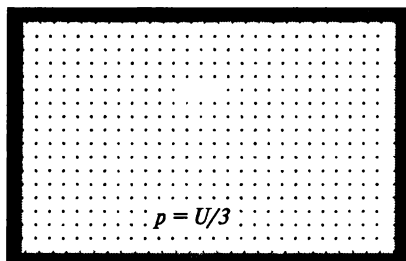
Подставляя в (11.2.4) соотношение (11.2.2) и уравнение состояния $p = u/3$, получаем

$$4u(\nu, T) = T \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right) \quad (11.2.5)$$

¹⁾ Теоретическое предсказание Максвелла о наличии светового давления экспериментально подтвердил в 1899 г. П. Н. Лебедев. — *Прим. ред.*

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.11.1. Давление фотонного газа: эвристический вывод



Пусть $n(\nu)$ — число фотонов с частотой ν , импульс каждого фотона $h\nu/c$. Давление на стенки обусловлено столкновениями фотонов со стенками; при каждом столкновении после отражения от стенки фотон передает стенке импульс $2p$. Так как фотоны находятся в случайном движении, в любой момент времени $1/6$ фотонов движется по направлению к стенке. Следовательно, число фотонов, которые столкнутся с единичной площадкой стенки за 1 с, равно $n(\nu)c/6$. Общий импульс, передаваемый единичной площадке стенки за 1 с, есть давление:

$$p(\nu) = \left(\frac{n(\nu)c}{6} \right) \frac{2h\nu}{c} = \frac{n(\nu)h\nu}{3}$$

Поскольку $u(\nu) = n(\nu)h\nu$, получаем

$$p(\nu) = \frac{u(\nu)}{3}$$

Более строгий вывод, когда во внимание принимается импульс фотонов по всем направлениям, приводит к такому же результату. Интегрируя по частоте ν , получаем полное давление, создаваемое фотонами всех частот

$$p = \int_0^\infty p(\nu) d\nu = \int_0^\infty \frac{u(\nu)}{3} d\nu = \frac{u}{3}$$

Заметим, что аналогичный вывод для идеального газа дает $p = 2u/3$, где $u = n(mv^2/2)$ (v — средняя скорость молекул газа).

Интегрируя это уравнение, приходим к закону Стефана—Больцмана

$$u(T) = \beta T^4 \quad (11.2.6)$$

где β — постоянная; $\beta = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}^4)$ — значение получено путем измерения интенсивности излучения абсолютно черного тела при температуре T .

Приложив закон Стефана—Больцмана (11.2.6) к уравнению состояния $p = u/3$, можно представить давление в виде функции температуры:

$$p(T) = \beta T^4 / 3 \quad (11.2.7)$$

Соотношения (11.2.6) и (11.2.7) — это уравнения состояния для теплового излучения. При температурах $\lesssim 10^3$ К давление излучения мало, но при звездных температурах оно может быть весьма большим. В недрах звезд, где температуры могут достигать 10^7 К, давление излучения, как нетрудно вычислить по формуле (11.2.7), может составлять $2,52 \cdot 10^{12}$ Па $\approx 2 \cdot 10^7$ атм!

11.3. Энтропия и адиабатические процессы

Для теплового излучения изменение энтропии обусловлено исключительно тепловым потоком:

$$dS = d_e S = \frac{dU + pdV}{T}$$

Рассматривая U как функцию от V и T , преобразуем это соотношение:

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (11.3.1)$$

Так как $U = Vu = V\beta T^4$ и $p = \beta T^4/3$, соотношение (11.3.1) можно представить следующим образом:

$$dS = \left(\frac{4}{3} \beta T^3 \right) dV + (4\beta VT^2) dT \quad (11.3.2)$$

Отсюда можно записать производные от S по T и V :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{4}{3} \beta T^3 \quad (11.3.3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 4\beta VT^2 \quad (11.3.4)$$

Интегрируя и полагая $S = 0$ при $T = 0$ и $V = 0$, нетрудно убедиться в том (упр. 11.3), что

$$\boxed{S = \frac{4}{3} \beta VT^3} \quad (11.3.5)$$

Эта формула для энтропии и уравнения состояния (11.2.6) и (11.2.7) носят фундаментальный характер; все остальные термодинамические величины для теплового излучения могут быть получены из них. В отличие от других термодинамических систем, которые мы рассматривали до сих пор, для теплового излучения достаточно температуры T для того, чтобы полностью определить все термодинамические величины; плотность энергии $u(T)$, плотность энтропии $s(T) = S(T)/V$ и все остальные термодинамические величины полностью определяются температурой T . В выражениях для S и U нет членов, содержащих химический потенциал. При рассмотрении корпускулярной природы

теплового излучения, т. е. в предположении, что тепловое излучение есть фотонный газ, *химический потенциал следует положить равным нулю*, как это сделано в разд. 11.5.

В адиабатическом процессе энтропия остается постоянной. Из формулы энтропии (11.3.5) немедленно следует соотношение между объемом и температурой в адиабатическом процессе:

$$VT^3 = \text{const} \quad (11.3.6)$$

Излучение, заполняющее Вселенную, в настоящее время имеет температуру около 2,8 К. Эффект, производимый расширением Вселенной на заполняющее ее излучение, может быть приближенно описан адиабатическим процессом. (В ходе эволюции Вселенной ее полная энтропия непостоянна. Необратимые процессы порождают энтропию, но обусловленное необратимыми процессами увеличение энтропии излучения мало.) Используя соотношение (11.3.6) и текущее значение T , можно вычислить температуру в тот момент, когда объем Вселенной составлял лишь небольшую долю ее современного объема. Таким образом, термодинамика позволяет установить соотношение между объемом Вселенной и температурой заполняющего ее теплового излучения.

11.4. Теорема Вина

В конце XIX в. одной из наиболее известных проблем, решением которой занимались «естественники», была частотная зависимость плотности энергии $u(\nu, T)$. Вильгельм Вин (1864–1928) внес важный вклад в решение этой проблемы, предприняв попытку вывести $u(\nu, T)$. Вин развил метод, который позволил ему проанализировать то, что можно было бы назвать *микроскопическими следствиями* законов термодинамики. Отправной точкой было выбрано адиабатическое сжатие теплового излучения. Такое сжатие оставляет систему в состоянии теплового равновесия, но изменяет температуру так, что выполняется соотношение (11.3.6) $VT^3 = \text{const}$. Моделью служила система с поршнем, для которой на микроскопическом уровне был изучен сдвиг любой частоты ν к новому значению ν' , что сопровождалось изменением температуры, причем $VT^3 = \text{const}$. Вину удалось вывести выражение для функции $u(\nu, T)$:

$$u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T) \quad (11.4.1)$$

т. е. $u(\nu, T)$ — произведение между функцией от *отношения* (ν/T) и ν^3 . Эта же формула следует из законов термодинамики. Соотношение (11.4.1) называется **теоремой Вина**. Заметим, что (11.4.1) согласуется с формулой Планка (11.1.3)

Экспериментально установлено, что при заданной температуре T функция $u(\nu, T)$ имеет максимум. Пусть ν_{\max} — частота, при которой $u(\nu, T)$ достигает максимального значения. Тогда, так как $u(\nu, T)$ — функция от отношения (ν/T) , частота ν_{\max} зависит только от отношения (ν/T) . Следовательно, для всех температур (ν_{\max}/T) сохраняет одно и то же значение, иначе говоря

$$\frac{T}{\nu_{\max}} = \text{const} \quad (11.4.2)$$

или, так как $\nu_{\max} = c/\lambda_{\max}$, то $T\lambda_{\max} = \text{const}$. Формула Планка позволяет вычислить эту константу:

$$T\lambda_{\max} = 2,8979 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К} \quad (11.4.3)$$

Соотношения (11.4.2) и (11.4.3) часто называют **законом смещения Вина**.

Метод Вина носит общий характер и может быть применен, например, к идеальному газу. Пусть надо сделать вывод формулы плотности энергии как функции скорости v и температуры T . Было показано [2], что $u(v, T) = v^4 f(v^2/T)$, т. е. распределение скоростей, следующее из термодинамики, есть функция от (v^2/T) . Таким образом, термодинамика позволяет охарактеризовать и микроскопические статистические аспекты систем.

Все попытки, предпринимавшиеся в рамках классической термодинамики, получить зависимость $u(\nu, T)$ для теплового излучения давали результаты, которые не согласовывались с экспериментом во всем диапазоне частот ν от 0 до ∞ . Теперь известно, что для решения этой проблемы Планк ввел в 1901 г. гипотезу квантов.

11.5. Химический потенциал теплового излучения

Для теплового излучения уравнения состояния имеют вид

$$p = \frac{u}{3} \quad u = \beta T^4 \quad (11.5.1)$$

где u — плотность энергии, p — давление.

Если удалить из некоторого объема все материальные частицы, т. е. в рамках классической науки получить абсолютный вакуум, то окажется, что будем иметь не пустое пространство, а пространство, заполненное тепловым излучением при температуре стенок, ограничивающих этот объем. Таким образом, различий между теплотой и тепловым излучением не существует. Поясним это.

Если мы рассмотрим объем, заполненный тепловым излучением и находящийся в контакте с тепловым резервуаром (рис. 11.3), то при расширении объема температура T системы и, следовательно, плотность энергии u поддерживаются постоянными за счет потока теплоты из резервуара в систему. Теплота поступает в систему в виде теплового излучения.

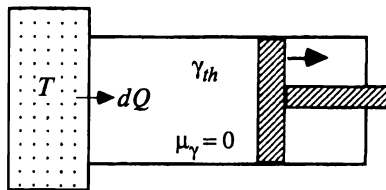


Рис. 11.3. Тепловое излучение в контакте с тепловым резервуаром: энергия поступает в систему или уходит из системы в виде теплового излучения; число фотонов изменяется, но $dU = dQ - pdV$.

С корпускулярных позиций тепловое излучение состоит из фотонов, которые будем называть *тепловыми фотонами*. В отличие от идеального газа общее число тепловых фотонов при изотермических изменениях объема не сохраняется. Изменение полной энергии $U = uV$, обусловленное потоком тепловых фотонов из теплового резервуара или в тепловой резервуар, следует интерпретировать как поток теплоты. Таким образом, для теплового излучения

$$dU = dQ - pdV = TdS - pdV \quad (11.5.2)$$

Это соотношение остается в силе, несмотря на то что число фотонов в системе изменяется. Сравнивая (11.5.2) с уравнением $dU = TdS - pdV + \mu dN$, предложенным Гиббсом, мы заключаем, что химический потенциал $\mu = 0$. *Состояние, когда $\mu = 0$, есть то состояние, в котором парциальное давление, или плотность частиц, зависит только от температуры.* Действительно, если в выражении для химического потенциала $\mu_k = \mu_k^0(T) + RT \ln(p_k/p_0)$ положить $\mu_k = 0$, то парциальное давление p_k — функция только температуры T .

ДВУХУРОВНЕВЫЙ АТОМ В РАВНОВЕСИИ С ИЗЛУЧЕНИЕМ

После сделанных выше выводов о том, что химический потенциал теплового излучения равен нулю, взаимодействие двухуровневого атома с излучением черного тела (которым Эйнштейн воспользовался при выводе формулы для отношения интенсивностей спонтанного и индуцированного излучения) можно проанализировать с несколько иной точки зрения. Если A и A^* — два состояния атома и γ_{th} — тепловой фотон, спонтанную и индуцированную эмиссию излучения можно представить следующими уравнениями:



Если рассматривать химическое равновесие, обе реакции (11.5.3) и (11.5.4) одинаковы и условия химического равновесия для них можно записать следующим образом:

$$\mu_{A^*} = \mu_A + \mu_\gamma \quad (11.5.5)$$

Так как $\mu_\gamma = 0$, то $\mu_{A^*} = \mu_A$. Как показано в гл. 9, если для химического потенциала воспользоваться выражением $\mu_k = \mu_k(T) + RT \ln(p_k/p_0)$ и заметить, что концентрация пропорциональна парциальному давлению, то закон действующих масс можно представить в следующем виде:

$$\frac{[A]}{[A^*]} = K(T) \quad (11.5.6)$$

В то же время, рассматривая реакции (11.5.3) и (11.5.4) как элементарные, можно записать, что

$$\frac{[A][\gamma]}{[A^*]} = K'(T) \quad (11.5.7)$$

Но поскольку $[\gamma]$ — функция только температуры, этот множитель можно включить в константу равновесия; полагая $K(T) \equiv K'(T)/[\gamma_{th}]$, снова приходим к соотношению (11.5.6), которое следует из термодинамики.

Аналогичным образом можно рассмотреть экзотермическую реакцию



которую с использованием гипотезы о тепловых фотонах можно записать следующим образом:



Условие равновесия определяет равенство:

$$\mu_A + \mu_B = 2\mu_C + \mu_\gamma \quad (11.5.10)$$

Так как $\mu_\gamma = 0$, мы снова приходим к выведенному в гл. 9 условию химического равновесия. Для этой реакции можно также вывести выражение для $K'(T)$, аналогичное (11.5.7).

11.6. Вещество, излучение и нулевой химический потенциал

Химический потенциал тепловых фотонов становится более существенным при рассмотрении взаимного превращения частиц и излучения, как в случае рождения и уничтожения пары частица–античастица (рис. 11.4). Рассмотрим тепловые фотоны в равновесии с электрон-позитронной парой:



В состоянии теплового равновесия

$$\mu_{e^+} + \mu_{e^-} = 2\mu_\gamma \quad (11.6.2)$$

Из соображений симметрии можно утверждать, что $\mu_{e^+} = \mu_{e^-}$. Так как $\mu_\gamma = 0$, для пар частица–античастица, которые могут быть порождены тепловыми фотонами, $\mu_{e^+} = \mu_{e^-} = 0$.

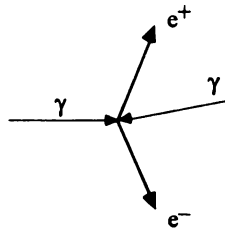


Рис. 11.4. Рождение пар частица–античастица из тепловых фотонов.

Интересно рассмотреть состояние вещества, для которого $\mu = 0$. Для простоты остановимся на случае $\mu = 0$ в идеальной газовой смеси, для которой

$$\begin{aligned}\mu_k &= \frac{U_k - TS_k + p_k V}{N_k} \\ &= \frac{N_k \left(\frac{3}{2} RT + W_k \right) - N_k RT \left[\frac{3}{2} T \ln T + \ln \left(\frac{V}{N_k} \right) + s_0 \right] + N_k RT}{N_k} = 0\end{aligned}\quad (11.6.3)$$

где мы воспользовались выражением $U_k = N_k \left(\frac{3}{2} RT + W_k \right)$ для внутренней энергии и $S_k = TN_k R \left[\frac{3}{2} T \ln T + \ln \left(\frac{V}{N_k} \right) + s_0 \right]$ для энтропии компонента идеальной газовой смеси и уравнением состояния идеального газа $p_k V = N_k RT$. Как отмечалось в гл. 2 и 3, теория относительности дает постоянную энергии $W_k = M_k c^2$, где M_k — молярная масса покоя частиц идеального газа, а квантовая теория позволяет вычислить постоянную энтропии s_0 . Соотношение (11.6.3) позволяет записать плотность частиц (N_k/V) в виде

$$\frac{N_k}{V} = Q_k(T) e^{(\mu_k - M_k c^2)/RT} \quad (11.6.4)$$

где $Q_k(T)$ — функция только температуры (в этой функции нетрудно узнать «функцию распределения» в статистической механике для случая идеального газа). Если процесс рождения пар находится в тепловом равновесии, т. е. $\mu = 0$, то плотность тепловых частиц определяется выражением

$$\left(\frac{N_k}{V} \right)_{th} = Q_k(T) e^{-M_k c^2/RT} \quad (11.6.5)$$

Соответствующее парциальное давление вычисляется по формуле

$$p_{k,th} = RT Q_k(T) e^{-M_k c^2/RT} \quad (11.6.6)$$

Объясним физический смысл этих соотношений. Подобно тому как фотоны с энергией $h\nu$ представляют собой возбужденные состояния электромагнитного поля, в современной теории поля частицы с энергией $E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$ также есть возбужденные состояния квантового поля. В нерелятивистском приближении $E \approx mc^2 + p^2/2m$. Согласно принципу Больцмана, вероятность $P(E)$ возбуждения с энергией E определяется соотношением

$$P(E) \propto \rho(E) e^{-E/kT} = \rho(E) e^{-[mc^2 + (p^2/2m)]/kT} \quad (11.6.7)$$

где $p(E)$ — плотность состояний с энергией E . Если статистику таких возбуждений аппроксимировать классической статистикой Больцмана, то плотность частиц массы m можно найти, интегрируя (11.6.7) по всем импульсам p . В результате получаем выражение вида (11.6.5), в котором молярная масса $M_k = N_A m_k$. Таким образом, соотношения (11.6.5) и (11.6.6) дают плотность и парциальное давление, обусловленные частицами, спонтанно родившимися

при температуре T как тепловые возбуждения квантовых полей. В этом состоянии при $\mu = 0$ не существует различия между тепловым излучением и веществом, и, как и в случае тепловых фотонов, плотность частиц полностью определяется температурой.

При обычной температуре плотность тепловых частиц чрезвычайно мала. Но современная квантовая теория поля вскрыла суть термодинамического значения состояния $\mu = 0$. Это — состояние теплового равновесия, которое может достичь вещество; более того, на раннем этапе развития Вселенной материя находилось именно в таком состоянии. Если бы вещество продолжало пребывать в состоянии теплового равновесия с излучением, то при существующей ныне температуре Вселенной плотность протонов и электронов, задаваемая соотношением (11.6.5) или его модификациями, была бы виртуально равна нулю. Частицы при существующей ныне температуре можно считать находящимися в неравновесном состоянии. В ходе того варианта эволюции, который претерпела наша Вселенная, вещество не могло превратиться в излучение и остаться в тепловом равновесии с ним.

Из соотношения (11.6.4) видно, что, приписывая ненулевое значение химическому потенциалу, мы тем самым фиксируем плотность частиц при данной температуре. Поскольку теперь нам известно, как следует понимать **абсолютный нуль химического потенциала**, можно записать

$$\mu_k = RT \ln \left(\frac{p_k}{p_{k,th}} \right) \quad (11.6.8)$$

где $p_{k,th}$ — давление теплового излучения (определение которого дано выше). В принципе, ничто не мешает принять такую точку отсчета химического потенциала.

Литература

1. *Planck M.* Theory of Heat Radiation. (History of Modern Physics, Vol. 11.) — Washington, DC: American Institute of Physics, 1988.
2. *Kondepudi D. K.* Foundations of Physics, **17**, 713–722 (1987).
3. *Reichl L. E.* A Modern Course in Statistical Physics, 2nd ed. — N.Y.: Wiley, 1998.

Примеры

Пример 11.1. Пользуясь уравнением состояния, рассчитайте плотность энергии и давление теплового излучения при 6000 К (температура излучения Солнца). Рассчитайте те же величины при $T = 10^7$ К.

Решение. Плотность энергии определяется законом Стефана—Больцмана (11.2.6) $u = \beta T^4/3$, где $\beta = 7,56 \cdot 10^{-16}$ Дж/(м³ · К⁴). Следовательно, при 6000 К плотность энергии составляет

$$u(6000 \text{ К}) = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}^4) (6000 \text{ К})^4 = 0,98 \text{ Дж}/\text{м}^3$$

Давление теплового излучения определяется по формуле: $p = u/3 = (0,98/3) \text{ Дж/м}^3 = 0,33 \text{ Па} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$. При $T = 10^7 \text{ К}$ плотность энергии и давление составляют

$$u = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ Дж/(м}^3 \cdot \text{К}^4)(10^7 \text{ К})^4 = 7,56 \cdot 10^{12} \text{ Дж/м}^3$$

$$p = u/3 = 2,52 \cdot 10^{12} \text{ Па} = 2,5 \cdot 10^7 \text{ атм}$$

Упражнения

11.1. Выведите соотношение (11.2.5), подставляя (11.2.1) и (11.2.2) в уравнение Гельмгольца (11.2.4).

11.2. Подставляя формулу Планка (11.1.3) для $u(\nu, T)$ в (11.1.4), получите закон Стефана—Больцмана (11.2.6) и выражение для постоянной β .

11.3. Покажите, что (11.3.5) следует из (11.3.4).

11.4. На ранней стадии эволюции Вселенная была заполнена тепловым излучением при очень высокой температуре. При адиабатическом расширении температура излучения понизилась. Для нашего времени $T = 2,8 \text{ К}$; найдите отношение современного объема Вселенной к тому объему, который она имела при $T = 10^{10} \text{ К}$.

11.5. Постройте функцию распределения энергии Планка $u(\nu)$ для $T = 6000 \text{ К}$; для теплового излучения Солнца $\lambda_{\max} = 483 \text{ нм}$. Найдите λ_{\max} при температуре Солнца, равной $10\,000 \text{ К}$?

11.6. Запишите формулу Планка (11.1.3) как функцию длины волны λ .

11.7. В предположении, что средняя температура поверхности Земли составляет $\sim 288 \text{ К}$, оцените количество энергии, испускаемой в виде теплового излучения. Так как полная энергия Земли близка к постоянной, количество поглощаемого Землей солнечного излучения равно излучаемой Землей энергии. Оцените полное производство энтропии на поверхности Земли в предположении, что средняя температура солнечного излучения составляет 6000 К .

ФЛУКТУАЦИИ И УСТОЙЧИВОСТЬ

12 ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ГИББСА

12.1. Классическая теория устойчивости

Случайное движение молекул вызывает флуктуации всех термодинамических величин, таких, как температура, концентрация или парциальный молярный объем. К тому же из-за взаимодействия со внешней средой состояние системы есть объект постоянных возмущений. В состоянии равновесия система должна оставаться устойчивой относительно любых флуктуаций и возмущений. В этой главе изложена теория устойчивости изолированных систем, в которых полная энергия U , объем V и число молей N_k постоянны. Устойчивость равновесного состояния приводит нас к заключению о том, что некоторые физические величины, такие, например, как теплоемкость, имеют определенный знак. Таким образом, мы подходим к теории устойчивости, разработанной Гиббсом. В гл. 13 изложены некоторые элементарные приложения этой теории. В гл. 14 перейдем к общей теории устойчивости и флуктуаций, основанной на производстве энтропии, обусловленной флуктуациями. Общая теория приложима к более широкому классу систем, включая неравновесные.

Энтропия изолированной системы достигает максимума в равновесии; таким образом, любая флуктуация может только уменьшить энтропию. В ответ на флуктуацию необратимые процессы, производящие энтропию, приводят систему вновь к равновесию. Следовательно, *состояние равновесия устойчиво к любому возмущению, которое приводит к уменьшению энтропии*. Точно так же, если флуктуации могут расти, значит система не находится в равновесии. Флуктуации температуры, объема и других величин выражаются количественно через их изменения δT , δV и т. д. Энтропия системы — функция этих переменных. В общем случае энтропия может быть разложена в следующий ряд:

$$S = S_{eq} + \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S + \dots \quad (12.1.1)$$

В приведенном разложении δS есть член *первого порядка малости*, содержащий δT , δV и т. д., $\delta^2 S$ — член *второго порядка малости*, содержащий $(\delta T)^2$, $(\delta V)^2$ и т. д. В последующих примерах это представлено в явной форме. Далее показано, что в максимуме энтропии член первого порядка δS обращается в

нуль. Изменения энтропии определяются членами второго и более высокого порядков, но основной вклад дает член второго порядка $\delta^2 S$.

В изолированной системе, в которой U , V и N_k постоянны, будем рассматривать условия устойчивости, связанные с флуктуациями различных величин, таких, как температура, объем и число молей.

12.2. Тепловая устойчивость

Для флуктуаций температуры рассмотрим без потери общности простую ситуацию. Предположим, что флуктуация происходит в малой части системы (рис. 12.1). Следствием флуктуации является поток энергии δU от одной части системы к другой¹⁾, приводящий к малым температурным флуктуациям δT в этой малой части системы. Пусть индексы 1 и 2 относятся к двум частям системы. Полная энтропия системы выражается суммой:

$$S = S_1 + S_2 \quad (12.2.1)$$

Здесь энтропия S_1 — функция U_1 , V_1 , и т. д., а S_2 — функция U_2 , V_2 и т. д. Разложив S в ряд Тейлора относительно равновесного состояния S_{eq} , можно выразить отклонение энтропии ΔS от равновесного значения:

$$S - S_{eq} = \Delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) \delta U_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) \delta U_2 + \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \right) \frac{(\delta U_1)^2}{2} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right) \frac{(\delta U_2)^2}{2} + \dots \quad (12.2.2)$$

где все производные относятся к равновесному состоянию.

Так как полная энергия системы остается постоянной, то $\delta U_1 = -\delta U_2 = \delta U$. Напомним также, что $(\partial S / \partial U)_{V,N} = 1/T$, следовательно, формулу (12.2.2) можно переписать:

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U + \left[\frac{\partial}{\partial U_1} \frac{1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial U_2} \frac{1}{T_2} \right] \frac{(\delta U)^2}{2} + \dots \quad (12.2.3)$$

Теперь можно определить первую и вторую вариации энтропии, δS и $\delta^2 S$, и записать их явно через возмущение δU :

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U \quad (12.2.4)$$

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \left[\frac{\partial}{\partial U_1} \frac{1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial U_2} \frac{1}{T_2} \right] \frac{(\delta U)^2}{2} \quad (12.2.5)$$

В равновесии термодинамические силы должны исчезать и вся система в обеих частях имеет одну и ту же температуру. Следовательно, $T_1 = T_2$, и первая вариация энтропии $\delta S = 0$. Изменения в энтропии, вызванные флуктуациями в состоянии равновесия, соответствуют второй вариации $\delta^2 S$ (членами более высокого порядка малости в разложении Тейлора можно пренебречь). Так как в состоянии равновесия S максимальна, то флуктуации могут только уменьшать S , т. е. $\delta^2 S < 0$. Таким образом, самопроизвольные, т. е. повышающие энтропию, необратимые процессы приводят систему вновь в состояние

¹⁾ Более точно: возмущение энергии δU вследствие потока в результате флуктуации. — Прим. ред.

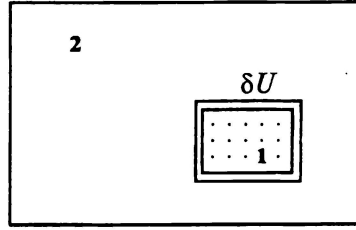


Рис. 12.1. Тепловые флуктуации в равновесном состоянии. Рассматриваются флуктуации, которые приводят к возмущению энергии δU от одной части к другой, вызывающему изменения температуры на малую величину δT .

равновесия. Запишем теперь уравнение (12.2.5), используя в явном виде физические свойства системы, и посмотрим, что означают условия устойчивости. Прежде всего отметим, что при постоянном объеме V

$$\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V N} \quad (12.2.6)$$

где C_V — молярная теплоемкость. К тому же если δT — изменения температуры меньшей части системы, то $\delta U_1 = C_{V_1}(\delta T)$, где $C_{V_1} = C_V N_1$ — теплоемкость меньшей части; тогда $C_{V_2} = C_V N_2$ — теплоемкость другой, большей части. Подставляя (12.2.6) в (12.2.5), а также учитывая, что $\delta U = C_{V_1}(\delta T)$ и все производные взяты для состояния равновесия, так что $T_1 = T_2 = T$, получаем

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = -\frac{C_{V_1}(\delta T)^2}{2T^2} \left(1 + \frac{C_{V_1}}{C_{V_2}} \right) \quad (12.2.7)$$

Если система 1 мала по сравнению с системой 2, то $C_{V_1} \ll C_{V_2}$, и выражение в скобках близко единице. Будем использовать C_V , подразумевая, что это не молярная, а общая теплоемкость. Запишем условие устойчивости состояния равновесия таким образом:

$$\boxed{\frac{1}{2} \delta^2 S = -\frac{C_V(\delta T)^2}{2T^2}} < 0 \quad (12.2.8)$$

Это условие требует, чтобы $C_V > 0$. Таким образом, состояние равновесия устойчиво к тепловым флуктуациям, потому что теплоемкость при постоянном объеме положительна. В противном случае, т. е. если теплоемкость отрицательна, система не находится в устойчивом равновесии.

12.3. Механическая устойчивость

Вернемся теперь к вопросу об устойчивости системы к флуктуациям объема подсистемы при остающемся неизменном числе молей N . Как и в предыдущем случае, рассмотрим систему, разделенную на две части (рис. 12.2), но теперь

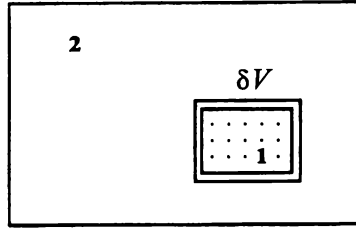


Рис. 12.2. Флуктуация объема системы при фиксированных N и V .

предположим, что в частях 1 и 2 системы происходят малые изменения объемов δV_1 и δV_2 . Полный объем системы не изменяется, и поэтому $\delta V_1 = -\delta V_2 = \delta V$. Для расчета изменения энтропии, обусловленного такими флуктуациями, можно записать уравнение, подобное (12.2.3), в котором U заменяется на V . Так как $(\partial S/\partial V)_{U,N} = p/T$, то преобразования, подобные приведенным в разд. 12.2 (упр. 12.2), приводят к следующему:

$$\delta S = \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V \quad (12.3.1)$$

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \left[\frac{\partial}{\partial V_1} \frac{p_1}{T_1} + \frac{\partial}{\partial V_2} \frac{p_2}{T_2} \right] \frac{(\delta V)^2}{2} \quad (12.3.2)$$

Поскольку производные рассчитаны для состояния равновесия, то $p_1/T_1 = p_2/T_2 = p/T$. Первая вариация δS обращается в нуль (как это и должно быть, если S в равновесии максимальна). Чтобы понять физический смысл условий устойчивости, вторую вариацию следует записать через изотермическую сжимаемость $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)$. За время флуктуации объема V полагаем, что T остается неизменным. Итак, легко показать, что формула (12.3.2) с учетом этих замечаний может быть записана в виде

$$\delta^2 S = -\frac{1}{T\kappa_T} \frac{(\delta V)^2}{V} \left[1 + \frac{V_1}{V_2} \right] \quad (12.3.3)$$

Если одна часть системы много больше другой, т. е. $V_2 \gg V_1$, то выражение может быть упрощено, и условие устойчивости должно быть записано в виде

$$\delta^2 S = -\frac{1}{T\kappa_T} \frac{(\delta V)^2}{V} < 0 \quad (12.3.4)$$

где через V обозначен произвольный объем V_1 . Это соотношение справедливо, когда $\kappa_T > 0$. Таким образом, состояние равновесия устойчиво к объемным или механическим флуктуациям, поскольку изотермическая сжимаемость положительна. Если $\kappa_T < 0$, то система находится в неустойчивом неравновесном состоянии.

12.4. Устойчивость и флуктуации числа молей

Флуктуации числа молей различных компонентов системы обусловлены химическими реакциями и явлениями переноса, например диффузией. Рассмотрим каждый случай отдельно.

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Эти флуктуации могут быть определены как флуктуации степени полноты реакции ξ относительно их равновесного значения. Принимая во внимание флуктуации $\delta\xi$, изменение энтропии можно представить в виде

$$S - S_{eq} = \Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{U,V} \delta\xi + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \right)_{U,V} (\delta\xi)^2 \quad (12.4.1)$$

В гл. 4 показано, что $(\partial S / \partial \xi)_{U,V} = A/T$. Следовательно, уравнение (12.4.1) при $T = \text{const}$ можно записать в виде

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S = \left(\frac{A}{T} \right)_{eq} \delta\xi + \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\delta\xi)^2 \quad (12.4.2)$$

В состоянии равновесия сродство A обращается в нуль, так что $\delta S = 0$. Для устойчивости равновесного состояния требуется, чтобы вторая вариация $\delta^2 S$ была отрицательной:

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\delta\xi)^2 < 0 \quad (12.4.3)$$

При $T > 0$ имеем следующее условие устойчивости равновесного состояния¹⁾:

$$\boxed{\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} < 0} \quad (12.4.4)$$

При одновременном протекании нескольких химических реакций условие (12.4.3) можно обобщить [1, 2]:

$$\frac{1}{2} \delta^2 S = \sum_{i,j} \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right)_{eq} \delta\xi_i \delta\xi_j < 0 \quad (12.4.5)$$

УСТОЙЧИВОСТЬ ФЛУКТУАЦИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ДИФФУЗИЕЙ

До сих пор обсуждались флуктуации числа молей при химических реакциях, но такие же флуктуации могут происходить из-за обмена веществом между частями системы (рис. 12.3). Как и в случае обмена энергии, рассмотрим общее изменение в энтропии двух частей системы:

$$S = S_1 + S_2 \quad (12.4.6)$$

¹⁾ Это условие может быть использовано при выводе принципа Ле Шателье—Брауна (разд. 9.3).

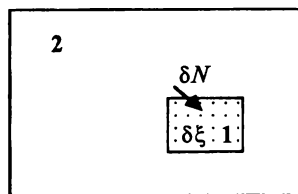


Рис. 12.3. Флуктуации числа молей могут быть результатом как химических реакций, так и обмена молекул между двумя системами. Состояние равновесия устойчиво, если изменение энтропии, обусловленное флуктуациями, отрицательно.

$$S - S_{eq} = \Delta S = \sum_k \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_{1k}} \right) \delta N_{1k} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_{2k}} \right) \delta N_{2k} \right] + \sum_{i,j} \left[\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial N_{1i} \partial N_{1j}} \right) \frac{\delta N_{1i} \delta N_{1j}}{2} + \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial N_{2i} \partial N_{2j}} \right) \frac{\delta N_{2i} \delta N_{2j}}{2} \right] + \dots \quad (12.4.7)$$

Заметим, что $\delta N_{1k} = -\delta N_{2k} = \delta N_k$ и $(\partial S / \partial N_k) = -\mu_k / T$. Тогда уравнение (12.4.7) можно переписать через явный вид первых и вторых производных энтропии:

$$\Delta S = \delta S + \frac{\delta^2 S}{2} = \sum_k \left(\frac{\mu_{2k}}{T} - \frac{\mu_{1k}}{T} \right) \delta N_k - \sum_{i,j} \left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} + \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{2i}}{T} \right) \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} \quad (12.4.8)$$

Как и раньше, если производные берутся для равновесного состояния, химические потенциалы обеих частей должны быть равными. Следовательно, первый член обращается в нуль. Более того, если система 1 меньше системы 2, то изменение химического потенциала (который зависит от концентрации) с концентрацией N_k системы 2 много меньше соответствующего изменения в системе 1. Таким образом, если система 1 много меньше системы 2, то

$$\left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} \right) \gg \left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{2i}}{T} \right)$$

В таком случае условие устойчивости равновесного состояния, когда рассматриваются флуктуации числа молей, следующее:

$$\delta^2 S = - \sum_{i,j} \left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_{1i}}{T} \right) \delta N_i \delta N_j < 0 \quad (12.4.9)$$

В действительности это условие является общим и приложимо к флуктуациям, обусловленным химическими реакциями. Предполагая, что $\delta N_k = \nu_k \delta \xi$ (где ν_k — стехиометрический коэффициент), можно получить (упр. 12.5) условие (12.4.5). Таким образом, система, устойчивая к диффузии, устойчива и к химическим реакциям. Этот вывод называется **теоремой Дюгема—Жуго** [3, 4]. Детальное обсуждение теоремы Дюгема—Жуго, как и другие аспекты теории устойчивости, могут быть найдены в литературе [2].

В заключение, комбинируя (12.2.8), (12.3.4) и (12.4.9), можно выразить общее условие устойчивости равновесного состояния к тепловым, объемным флуктуациям и флуктуациям числа молей следующим образом:

$$\delta^2 S = -\frac{C_V(\delta T)^2}{T^2} - \frac{1}{T\kappa_T} \frac{(\delta V)^2}{V} - \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \frac{1}{T} \right) \delta N_i \delta N_j < 0 \quad (12.4.10)$$

Здесь C_V — теплоемкость системы с произвольным объемом V и химическим потенциалом μ_j . Хотя при выводе использовалось предположение, что S есть функция U , V и N_k и что здесь U , V и N постоянны, полученные результаты имеют более общую применимость, так что они справедливы и для других ситуаций, в которых p и/или T постоянны. Соответствующие условия выражаются через энтальпию H , свободную энергию Гельмгольца F и свободную энергию Гиббса G . В действительности, взяв за основу рассуждений производство энтропии¹⁾ $d_i S$, можно развить более общую теорию устойчивости. Этот более общий подход представлен в гл. 14. Теория устойчивости Гиббса справедлива только при хорошо определенных граничных условиях, таких, как $T = \text{const}$. Напротив, подход, изложенный в гл. 14, не зависит от таких условий; он зависит от необратимых процессов в самой системе.

Литература

1. *Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations.* — N.Y.: Wiley, 1971. (Русский перевод: Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973.)
2. *Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics*, 4th ed. — London: Longman, 1967. (Русский перевод: Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966.)
3. *Jouguet E. Notes de mécanique chimique*, J. Ecole Polytech. (Paris), Ser. 2, **21**, 61 (1921).
4. *Duhem P. Traité élémentaire de Mécanique Chimique*, 4 Vols, 1899, Paris: Gauthiers-Villars.

Упражнения

12.1. Для идеального газа в состоянии равновесия при температуре $T = 300$ К вычислите изменение энтропии, обусловленное флуктуацией температуры $\delta T = 1,0 \cdot 10^{-3}$ К в объеме $V = 1,0 \cdot 10^{-6}$ мл.

12.2. Получите выражения (12.3.1) и (12.3.2) для первого и второго порядка приращений энтропии, вызванных флуктуациями объема при постоянном N .

12.3. Объясните физический смысл условия устойчивости (12.4.4) при протекании химической реакции.

12.4. Предположив в выражении (12.4.9), что изменение в числе молей обусловлено химической реакцией, получите выражение (12.4.5).

¹⁾ Более точно — изменение энтропии $d_i S$ вследствие ее возникновения (производства) в неравновесном процессе. — *Прим. ред.*

13 КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Введение

В этой главе рассмотрим некоторые приложения теории устойчивости к критическим явлениям фазовых переходов жидкость–пар и разделению бинарных смесей. Когда приложенное давление и температура изменяются, системы могут терять устойчивость, тем самым вызывая переход из одного агрегатного состояния в другое. Например, при изменении температуры двухкомпонентной жидкой смеси (например, гексан — нитробензол) смесь может становиться неустойчивой к изменениям в составе; при этом смесь разделяется на две фазы, каждая из которых обогащена одним из компонентов. Как показано в гл. 18 и 19, для систем, далеких от равновесия, потеря устойчивости может приводить к широкому разнообразию сложных неравновесных состояний. Там же обсуждается, каким образом система, подверженная внутренним изменениям, реагирует на быстрые изменения температуры. Итак, введем представление о **конфигурационной теплоемкости**.

13.1. Устойчивость и критические явления

В гл. 7 уже было кратко рассмотрено критическое поведение чистого вещества. Если температура вещества выше критической температуры T_c , то независимо от давления различие между газовым и жидким состояниями отсутствует. Ниже критической температуры при низком давлении вещество находится в газовом состоянии, но при повышении давления переходит в жидкое состояние. Этот переход можно объяснить в терминах устойчивости.

Как показано на рис. 13.1 стрелками, выше критической точки возможен непрерывный переход из газового состояния в жидкое. Это было замечено Джеймсом Томпсоном, который предположил, что ниже критической точки изотермы (кривая $I AJKLBM$ на рис. 13.2) также непрерывны. Это предположение было развито Ван дер Ваальсом, чье уравнение, приведенное в гл. 1, действительно описывает кривую Томпсона. Однако область JKL (рис. 13.2) не может быть физически реализована, потому что это область механически неустойчива. В разд. 12.3 показано, что условие механической устойчивости обеспечивается, когда сжимаемость $\kappa_T \equiv (-1/V)(\partial V/\partial p) > 0$. Для случая, изображенного на рис. 13.2, это означает, что система устойчива только при

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (13.1.1)$$

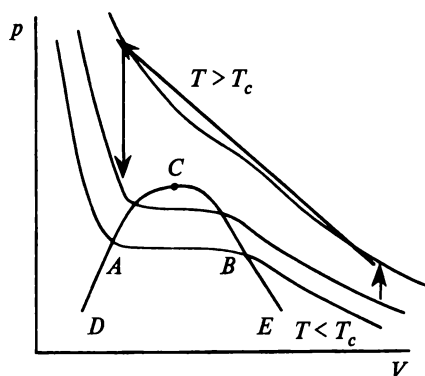


Рис. 13.1. Критическое поведение чистого вещества. При фиксированной температуре ниже критической уменьшение объема приводит к переходу в жидкое состояние в области AB , в которой сосуществуют две фазы. Огибающая сегмента AB для семейства изотерм имеет форму DCE . Выше критической температуры T_c такой переход отсутствует. Газ становится все более и более плотным, различие между жидкой и газовой фазами отсутствует. Следуя по пути, указанному стрелками, можно перейти из газового состояния в жидкое без фазового перехода.

Это условие удовлетворяется для сегментов IA и BM и для всех изотерм, расположенных выше критической температуры. Вдоль JKL видно, что $(\partial p / \partial V)_T > 0$, следовательно, эти состояния неустойчивы; если объем системы сохраняется постоянным, малые флуктуации давления, зависящие от начальных состояний, побуждают либо пар конденсироваться, либо жидкость испаряться. Вдоль сегмента AB , где жидкость и пар сосуществуют, система «схлопывается» в точку. Как показано в разд. 7.4, количество вещества для каждой из двух фаз определяется по правилу рычага.

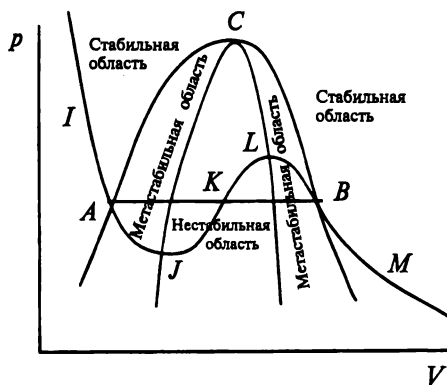


Рис. 13.2. Устойчивые, метастабильные и неустойчивые области для фазового перехода жидкость–пар. В области JKL $(\partial p / \partial V)_T > 0$, т. е. система неустойчива.

В области, ограниченной BL , система находится в состоянии пересыщенного пара, и при возможности зародышеобразования в ней может начаться конденсация. Это и есть **метастабильное состояние**. Подобным же образом в области, ограниченной AJ , существует перегретая жидкость, которая переходит в пар при наличии пузырьков пара (зародышей паровой фазы). На рис. 13.2 показаны устойчивые, метастабильные и неустойчивые области. В заключение заметим, что в критической точке C и первая, и вторая производные p по V равны нулю. Здесь устойчивость определяется производными более высокого порядка. Для устойчивого механического равновесия в критической точке должны выполняться условия:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_c} < 0 \quad (13.1.2)$$

что является условием наличия точки перегиба. Неравенство $(\partial^3 p / \partial V^3)_{T_c} < 0$ получено с учетом членов более высокого порядка, чем $\delta^2 S$.

13.2. Устойчивость и критические явления в бинарных растворах

При изменении температуры растворы, содержащие несколько компонентов, могут расслаиваться (образовывать отдельные фазы). Для простоты рассмотрим только бинарную смесь. Процессы в такой системе похожи на критические явления при фазовом переходе жидкость–пар: в некотором температурном интервале существует однородная система (раствор), а при других температурах система неустойчива и два компонента разделяются на две фазы. **Критическая температура**, при которой происходит разделение на две фазы (расслаивание), зависит от состава смеси. Как показано на следующих примерах, расслаивание может происходить тремя путями.

При атмосферном давлении и температуре $>19^\circ\text{C}$ n -гексан и нитробензол смешиваются в любых соотношениях. Ниже 19°C смесь разделяется на две фазы, одна из которых обогащена нитробензолом, а другая n -гексаном (рис. 13.3, а). Например, при $\sim 10^\circ\text{C}$ одна фаза содержит 0,18 мол.д. нитробензола, а другая — 0,70. С ростом температуры при $T = T_c$ два жидких слоя становятся одинаковыми по составу, что соответствует точке C , которая называется **критической точкой растворения**; координаты этой точки зависят от давления. В приведенном примере выше критической температуры оба компонента смеси смешиваются в любых соотношениях.

Итак, мы рассмотрели случай жидкой бинарной системы с **верхней критической температурой**. Но, как показано на рис. 13.3, б и в, ситуация может быть иной. Известны растворы, имеющие критическую температуру T_c , ниже которой два компонента смешиваются в любых соотношениях, например система диэтиламин–вода. Такой раствор имеет **нижнюю критическую температуру растворения**.

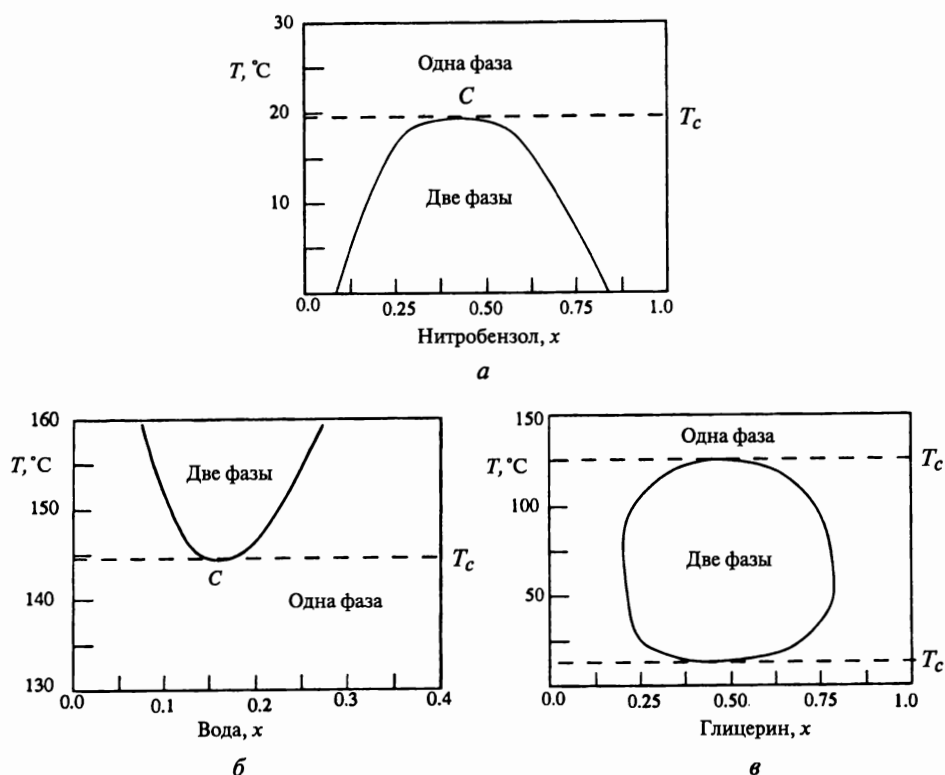


Рис. 13.3. Три типа фазовых диаграмм жидких бинарных систем с критическими явлениями. *а* — смесь n -гексан — нитробензол; *б* — смесь диэтиламин — вода; *в* — смесь m -толуидин — глицерин.

Как показано на рис. 13.3, в, бинарные системы могут иметь и верхнюю, и нижнюю критические точки растворения; примером может служить система m -толуидин¹⁾—глицерин.

Рассмотрим явление расслаивания в бинарной смеси в терминах теории устойчивости. Разделение фаз в бинарной смеси происходит, когда такая система становится неустойчивой к диффузии, т. е. расслаивание продуцирует увеличение энтропии. Тогда флуктуации числа молей вследствие диффузии в заданном объеме растут, приводя тем самым к расслаиванию. Как уже говорилось в разд. 12.4, условие устойчивости к диффузии компонентов формулируется следующим образом:

$$\delta^2 S = - \sum_{i,k} \frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \delta N_k \delta N_i < 0 \quad (13.2.1)$$

¹⁾ m -Метиланилин. — Прим. ред.

Для бинарной смеси при фиксированной T это условие можно записать в явной форме:

$$\mu_{11}(\delta N_1)^2 + \mu_{22}(\delta N_2)^2 + \mu_{21}(\delta N_1)(\delta N_2) + \mu_{12}(\delta N_1)(\delta N_2) > 0 \quad (13.2.2)$$

где

$$\mu_{11} = \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}; \quad \mu_{22} = \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}; \quad \mu_{21} = \frac{\partial \mu_2}{\partial N_1}; \quad \mu_{12} = \frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} \quad (13.2.3)$$

Условие (13.2.2) математически тождественно утверждению, что матрица с элементами μ_{ij} *положительно определена*. Кроме того, поскольку

$$\mu_{21} = \frac{\partial \mu_2}{\partial N_1} = \frac{\partial}{\partial N_1} \frac{\partial G}{\partial N_2} = \frac{\partial}{\partial N_2} \frac{\partial G}{\partial N_1} = \mu_{12} \quad (13.2.4)$$

эта матрица симметрична. Таким образом, устойчивость системы доказана, если симметричная матрица

$$\begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{bmatrix} \quad (13.2.5)$$

положительно определена. Необходимое и достаточное условие положительной определенности матрицы (13.2.5) следующее:

$$\mu_{11} > 0, \quad \mu_{22} > 0, \quad (\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{21}\mu_{12}) > 0 \quad (13.2.6)$$

Если эти условия не удовлетворяются, то и условие (13.2.2) нарушается, и система неустойчива. Заметим, что при выполнении (13.2.4) и (13.2.6) $\mu_{21} = \mu_{12} < 0$.

Если имеется явное выражение для химического потенциала, то условия (13.2.6) могут быть связаны с коэффициентами активности системы. Это может быть применимо для класса растворов, называемых **строго регулярными растворами**, которые изучались Гильдебрандтом, а также Фаулером и Гугенгеймом. Химические потенциалы такого раствора имеют вид

$$\mu_1(T, p, x_1, x_2) = \mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1 + \alpha x_2^2 \quad (13.2.7)$$

$$\mu_2(T, p, x_1, x_2) = \mu_2^0(T, p) + RT \ln x_2 + \alpha x_1^2 \quad (13.2.8)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли:

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad \text{и} \quad x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (13.2.9)$$

Коэффициент α учитывает различие между двумя компонентами в энергиях взаимодействия двух одинаковых молекул (когда взаимодействуют две молекулы компонента 1 или две молекулы компонента 2) и двух разных молекул (одна молекула компонента 1 и одна компонента 2). Для растворов, близких к совершенным, α приближается к нулю. Из этих выражений следует, что коэффициенты активности заданы следующим образом: $RT \ln \gamma_1 = \alpha x_2^2$ и $RT \ln \gamma_2 = \alpha x_1^2$. Теперь к такой системе можно применить условие устойчивости (13.2.6). Условие $\mu_{11} = \partial \mu_1 / \partial N_1 > 0$ можно записать иначе (упр. 13.5):

$$\frac{RT}{2\alpha} - x_1(1 - x_1) > 0 \quad (13.2.10)$$



Рис. 13.4. Фазовая диаграмма строго регулярного раствора.

Для растворов, близких к совершенным, так как $\alpha \rightarrow 0$, это неравенство удовлетворяется всегда.

Если $(R/2\alpha)$ положительно, то для заданного состава x_1 при существенно больших T это условие удовлетворяется. Однако при малых T это условие может нарушаться. В максимуме $x_1(1 - x_1) = 0,25$. Тогда для $(RT/2\alpha) < 0,25$ должна существовать область значений x_1 , для которой неравенство (13.2.10) не выполняется; при этих x_1 система неустойчива и разделяется на две фазы, причем такая система имеет верхнюю критическую температуру растворения. Из неравенства (13.2.10) следует, что состав (мольные доли) и температура, ниже которой система становится неустойчивой, связаны между собой следующим соотношением:

$$\frac{RT_c}{2\alpha} - x_1(1 - x_1) = 0 \quad (13.2.11)$$

Это равенство определяет T_c как функцию от x_1 ; соответствующая кривая представлена на рис. 13.4. Легко показать, что максимум функции $T_c(x_1)$ достигается при $x_1 = 0,5$. Таким образом, можно определить критическую температуру и критическую концентрацию:

$$(x_1)_c = 0,5 \quad \text{и} \quad T_c = \frac{\alpha}{2R} \quad (13.2.12)$$

Функция $T = (2\alpha/R)x_1(1 - x_1)$ определяет границу между метастабильной и неустойчивой областями. Граница между устойчивой и метастабильной областями называется кривой сосуществования двух фаз, которая может быть определена путем приравнивания химических потенциалов μ_1 и μ_2 в обеих фазах. Читатель может это сделать самостоятельно.

13.3. Конфигурационная теплоемкость

Термодинамическое состояние системы с химическими реакциями можно описать, если добавить к параметрам p и T степень полноты реакции ξ . На теплоемкость такой системы должны влиять еще и изменения ξ с температурой.

Например, рассмотрим соединение, которое может существовать в двух изомерных формах. Степень полноты реакции изомеризации характеризует переменная ξ . Теплота, поглощенная такой системой, изменяет не только p и T , но и ξ , приводя к новому состоянию равновесия. Если система находится в равновесии, химическое сродство $A = 0$. Поскольку $dQ = dU + pdV = dH - V dp$, то

$$dQ = [h_{T,\xi} - V]dp + C_{p,\xi}dT + h_{T,p}d\xi \quad (13.3.1)$$

где

$$h_{T,\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,\xi} \quad C_{p,\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} \quad h_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (13.3.2)$$

При постоянном давлении для теплоемкости $C'_p = C_p N$ можно записать

$$C'_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = C_{p,\xi} + h_{T,p} \left(\frac{d\xi}{dT} \right)_p \quad (13.3.3)$$

Можно показать (упр. 13.6), что при равновесном переходе

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p,A=0} = - \frac{h_{T,p}}{T \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p}} \quad (13.3.4)$$

Подставляя (13.3.4) в (13.3.3), для равновесной системы получаем следующий результат (несмотря на то, что система поглощает теплоту):

$$C'_{p,A=0} = C_{p,\xi} - T \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p,A=0}^2 \quad (13.3.5)$$

Но как показано в разд. 12.4, условием устойчивости системы с химическими реакциями является $(\partial A / \partial \xi) < 0$. Следовательно, второй член в правой части (13.3.5) меняет свой знак на плюс. $C_{p,\xi}$ означает изобарную теплоемкость при постоянном составе. Однако возможна ситуация, в которой релаксация ξ является очень медленной, и тогда измеряется теплоемкость при постоянном составе, для которой справедливо:

Теплоемкость при постоянном составе всегда меньше теплоемкости системы, поглощающей теплоту, но остающейся в равновесии по отношению к ξ .

Член $h_{T,p}(\partial \xi / \partial T)_p$ называется **конфигурационной теплоемкостью**, так как относится к теплоемкости, связанной с возвратом системы к равновесной конфигурации. Конфигурационная теплоемкость может наблюдаться в такой системе как глицерин в состоянии переохлажденной жидкости, когда молекулы имеют колебательную степень свободы, но лишены вращательной степени свободы, что возможно для жидкого состояния. Такое ограниченное движение называется *либрацией*. С ростом температуры у большей части молекул восстанавливается вращательная составляющая. Для такой системы переменная ξ

является мерой степени полноты реакции для колебательно-вращательных переходов. Для глицерина существует состояние, называемое *стеклообразным*, в котором равновесие для колебательно-вращательного состояния достигается довольно медленно. При быстром нагревании такой системы происходят неравновесные превращения, и в этих условиях измеряется $C_{p,\xi}$, которая меньше теплоемкости, измеренной при медленном нагревании, когда система остается в равновесии.

Дополнительная литература

Hildebrandt J. M., Prausnitz J. M., Scott R. L. Regular and Related Solutions. — N.Y.: Van Nostrand Reinhold, 1970.
Van Ness H. C., Abbott M. M. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions. — N.Y.: McGraw-Hill, 1982.
Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics, 4th ed. — London: Longman, 1967. (Русский перевод: Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск, 1966.)

Упражнения

13.1. Используя уравнение Гиббса—Дюгема при постоянных p и T , а также $\sum N_k d\mu_k = 0$ и $(\partial\mu_k/\partial N_i) = (\partial\mu_i/\partial N_k)_{p,T}$ и $d\mu_k = \sum_i (\partial\mu_k/\partial N_i)_{p,T} dN_i$, покажите, что

$$\sum_i \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial N_i} \right)_{p,T} N_i = 0$$

Эта формула означает, что детерминант матрицы с элементами $\mu_{ki} = (\partial\mu_k/\partial N_i)$ равен нулю. Следовательно, одно из собственных значений матрицы (13.2.5) равно нулю.

13.2. Покажите, что, если 2×2 -матрица (13.2.5) имеет отрицательное собственное значение, неравенство (13.2.2) может быть нарушено.

13.3. Покажите, что, если матрица (13.2.5) имеет положительное собственное значение, то $\mu_{11} > 0$ и $\mu_{22} > 0$.

13.4. Для строго регулярного бинарного раствора, если состав обеих фаз одинаков, рассчитайте кривую сосуществования, приравнявая химические потенциалы в двух фазах.

13.5. Используя (13.2.7) и (13.2.9), покажите, что условие $\mu_{11} = \partial\mu_1/\partial N_1 > 0$ приводит к соотношению (13.2.10).

13.6. Для равновесного перехода покажите, что

$$\left(\frac{\partial\xi}{\partial T} \right)_{p,A=0} = - \frac{h_{T,p}}{T \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p}}$$

считая, что вдоль пути перехода $A(\xi, p, T) = 0$.

14 УСТОЙЧИВОСТЬ И ФЛУКТУАЦИИ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРОИЗВОДСТВЕ ЭНТРОПИИ

14.1. Устойчивость и производство энтропии

Ранее (гл. 12) мы рассматривали флуктуации в изолированной системе при постоянных U , V и N_k и получили условия устойчивости равновесного состояния. В действительности эти условия имеют более общую применимость, они остаются справедливыми, когда на систему налагаются и другие типы граничных условий. Например, вместо постоянных U и V можно рассмотреть систему, в которой поддерживаются постоянными T и V , или p и S , или T и p . Главной причиной применимости такого общего условия устойчивости является то, что эти условия являются прямым следствием неравенства $d_i S > 0$ для всех самопроизвольных процессов. Как уже говорилось в гл. 5, когда каждая из этих трех пар переменных остается постоянной, один из термодинамических потенциалов F , H и G уменьшается:

$$dF = -Td_i S \leq 0 \quad (T, V, N_k = \text{const}) \quad (14.1.1)$$

$$dG = -Td_i S \leq 0 \quad (T, p, N_k = \text{const}) \quad (14.1.2)$$

$$dH = -Td_i S \leq 0 \quad (S, p, N_k = \text{const}) \quad (14.1.3)$$

Из этих соотношений следует, что изменения термодинамических потенциалов ΔF , ΔG или ΔH в результате флуктуаций могут быть связаны с производством энтропии $\Delta_i S$ ¹⁾. Система устойчива ко всем флуктуациям, которые приводят к $\Delta_i S < 0$, потому что они не соответствуют спонтанной эволюции системы вследствие необратимых процессов. Из вышеприведенных соотношений ясно, как можно характеризовать устойчивость равновесного состояния, утверждая, что система устойчива к флуктуациям, для которых $\Delta F > 0$, $\Delta G > 0$ или $\Delta H > 0$. Для флуктуаций в состоянии равновесия эти условия могут быть записаны более явно через вариации второго порядка $\delta^2 F > 0$, $\delta^2 G > 0$ и $\delta^2 H > 0$, которые в свою очередь могут быть выражены через производные второго порядка от потенциалов. Полученные условия устойчивости тождественны приведенным в гл. 12.

Теория устойчивости, основанная на положительности производства энтропии в спонтанных процессах, является более общей, чем классическая теория устойчивости Гиббса—Дюгема [1, 2], которая ограничивается усло-

¹⁾Производство энтропии — это локальная скорость ее возникновения (14.1.4). В данном случае $\Delta_i S$ — возникновение энтропии в результате протекания неравновесного процесса. — Прим. ред.

виями, выраженными в (14.1.1–14.1.3), и соответствующими термодинамическими потенциалами. К тому же теория устойчивости, основанная на производстве энтропии, может быть также использована для получения условий устойчивости неравновесных систем.

В нашем более общем подходе главная задача — получение выражения для производства энтропии, обусловленного флуктуациями. Система устойчива к флуктуациям, если соответствующее производство энтропии — отрицательная величина, т. е. $\Delta_i S < 0$. Вследствие необратимых процессов общая форма производства энтропии принимает квадратичную форму (гл. 3):

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k \frac{dX_k}{dt} = \sum_k F_k J_k \quad (14.1.4)$$

в которой F_k — «термодинамическая сила», $dX_k/dt = J_k$ — «поток». Термодинамические силы возникают, когда имеются неоднородности температуры, давления или химического потенциала. Если обозначить равновесное состояние через E и через F — состояние, к которому систему привела флуктуация, то

$$\Delta_i S = \int_E^F d_i S = \int_E^F \sum_k F_k dX_k \quad (14.1.5)$$

Разберем несколько простых примеров расчета $\Delta_i S$, а более общую теорию отложим на следующие главы, в которых рассмотрена устойчивость неравновесных систем.

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Рассмотрим производство энтропии, обусловленное флуктуацией в химической реакции, характеризующейся изменением степени полноты реакции $\delta\xi$ (рис. 14.1). Производство энтропии, обусловленное химической реакцией, определяется формулой (гл. 4):

$$d_i S = \frac{A}{T} d\xi \quad (14.1.6)$$

В равновесии $A_{eq} = 0$. Для малого отклонения степени полноты реакции от равновесного состояния, $\alpha = (\xi - \xi_{eq})$, можем аппроксимировать A :

$$A = A_{eq} + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} \alpha = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} \alpha \quad (14.1.7)$$

Производство энтропии $\Delta_i S$ в случае флуктуации представляется следующим образом:

$$\Delta_i S = \int_0^{\delta\xi} d_i S = \int_0^{\delta\xi} \frac{A}{T} d\xi = \frac{1}{T} \int_0^{\delta\xi} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} \alpha d\alpha = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} \frac{(\delta\xi)^2}{2T} \quad (14.1.8)$$

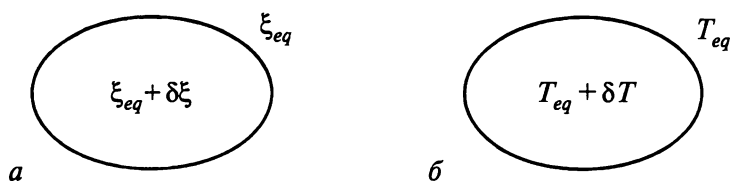


Рис. 14.1. *а* — локальная флуктуация степени полноты реакции; используя (14.1.6), можно рассчитать изменение энтропии, связанное с такой флуктуацией; *б* — локальная флуктуация температуры; соответствующее изменение энтропии можно рассчитать по (14.1.10).

где $d\xi = d\alpha$. Условие устойчивости $\Delta_i S < 0$ принимает теперь форму:

$$\Delta_i S = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} \frac{(\delta \xi)^2}{2T} < 0 \quad (14.1.9a)$$

что тождественно (12.4.3). Если рассмотреть r химических реакций, то

$$\Delta_i S = \sum_{i,j} \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right)_{eq} \delta \xi_i \delta \xi_j < 0 \quad (14.1.9b)$$

Отметим, что это условие появилось только в предположении, что для спонтанных процессов $\Delta_i S > 0$, независимо от граничных условий, наложенных на систему.

ТЕПЛОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Как и во втором примере, рассмотрим устойчивость системы к тепловым флуктуациям. Положим локальную температуру рассматриваемой области равной $T_{eq} + \alpha$, где T_{eq} — равновесная температура, α — малое отклонение. Как мы уже видели в гл. 3, производство энтропии в результате теплового потока равно

$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{1}{T_{eq} + \alpha} - \frac{1}{T_{eq}} \right) \frac{dQ}{dt} = -\frac{\alpha}{T_{eq}^2} \frac{dQ}{dt} \quad (14.1.10)$$

Для малых изменений температуры можно записать: $dQ = C_V d\alpha$, где C_V — теплоемкость¹⁾ при постоянном объеме. Таким образом, для температурного изменения δT имеем

$$\Delta_i S = \int_0^{\delta T} d_i S = \int_0^{\delta T} -\frac{C_V}{T_{eq}^2} \alpha d\alpha = -\frac{C_V}{T_{eq}^2} \frac{(\delta T)^2}{2} \quad (14.1.11)$$

¹⁾ Для упрощения используем для теплоемкости обозначение C_V , хотя в предыдущих главах C_V — молярная теплоемкость.

Условие устойчивости может быть теперь записано в виде:

$$\Delta_i S = -\frac{C_V}{T_{eq}^2} \frac{(\delta T)^2}{2} < 0 \quad (14.1.12)$$

которое тождественно условию (12.2.8). Как и раньше, это условие удовлетворяется только при $C_V > 0$.

Таким образом, в основу может быть положена общая термодинамическая теория устойчивости. В общем случае может быть показано, что

$$\begin{aligned} \Delta_i S &= \int_E^F d_i S = \int_E^F \sum_k F_k dX_k \\ &= -\frac{C_V (\delta T)^2}{2T^2} - \frac{1}{T\kappa_T} \frac{(\delta V)^2}{2V} - \sum_{i,j} \left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_i}{T} \right) \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} < 0 \end{aligned} \quad (14.1.13)$$

В заключение отметим, что эта поправка к энтропии второго порядка по возмущениям δT , δV и δN_k согласуется с теорией, приведенной в гл. 12.

В выражении (14.1.13) независимыми переменными являются T , V и N . Из (14.1.13) можно вывести более общее выражение, в котором производство энтропии выражается через любой набор независимых переменных:

$$\Delta_i S = \frac{\delta^2 S}{2} = \frac{-1}{2T} \left[\delta T \delta S - \delta p \delta V + \sum_i \delta \mu_i \delta N_i \right] < 0 \quad (14.1.14)$$

В выражении (14.1.13) $C_V \delta T/T = \delta Q/T = \delta S$; подобным образом $\delta V/\kappa_T V = -\delta p$ и $\sum_j (\partial \mu_i / \partial N_j) \delta N_j = \delta \mu_i$. Используя эти соотношения, легко показать, что (14.1.13) можно переписать в виде (14.1.14).

Тот факт, что производство энтропии должно быть второго порядка по возмущению, следует из того, что в равновесии силы F_k и потоки J_k обращаются в нуль. Если силы δF_k и потоки $\delta J_k = (dX_k/dt)$ обусловлены флуктуациями вблизи равновесия, выражение для производства энтропии принимает вид:

$$\frac{d\Delta_i S}{dt} = \frac{d_i S}{dt} = \sum_k \delta F_k \delta J_k = \sum_k F_k J_k > 0 \quad (14.1.15)$$

Из этого выражения ясно, что основной вклад в изменение энтропии в равновесном состоянии вносят флуктуации второго порядка; это же можно получить явно, используя $\delta^2 S/2$ вместо $\Delta_i S$. В обозначениях $\delta^2 S/2$ уравнения (14.1.14) и (14.1.15) могут быть записаны как

$$\boxed{\delta^2 S < 0} \quad \boxed{\frac{1}{2} \frac{d\delta^2 S}{dt} = \sum_k \delta F_k \delta J_k > 0} \quad (14.1.16)$$

где второе уравнение — запись второго закона термодинамики. Оба уравнения выражают суть устойчивости равновесного состояния: флуктуации уменьша-

ют энтропию, тогда как необратимые процессы возвращают систему к первоначальному состоянию. Эти уравнения вытекают как частный случай из более общей теории устойчивости, сформулированной Ляпуновым (гл. 17 и 18).

14.2. Термодинамическая теория флуктуаций

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ

В предыдущих разделах мы обсудили устойчивость термодинамического состояния при флуктуациях. Но представленная теория не определяет вероятность флуктуации заданной величины. И несмотря на то что наш опыт свидетельствует о том, что флуктуации термодинамических величин чрезвычайно малы в макроскопических системах, за исключением состояний, близких к критическим точкам, тем не менее хотелось бы иметь теорию, которая связывала бы эти флуктуации с термодинамическими величинами и описывала условия, при которых они становятся существенными.

Пытаясь понять связь между микроскопическим поведением среды, что относится к сфере механики, и макроскопических законов термодинамики, Людвиг Больцман (1844–1906) ввел свое знаменитое соотношение, связывающее энтропию и вероятность (см. разд. Д.3.1):

$$S = k \ln W \quad (14.2.1)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана и W — число микроскопических состояний, соответствующих макроскопическому термодинамическому состоянию. Величина W называется **термодинамической вероятностью** (по предложению Макса Планка), поскольку, в отличие от обычной вероятности, это число много больше единицы¹⁾. Таким образом, Больцман ввел идею вероятности в термодинамику — идею спорную, истинное значение которой может быть определено только с помощью современной теории неустойчивых динамических систем [3].

Альберт Эйнштейн (1879–1955) предложил формулу для вероятности флуктуации термодинамических величин, применяя идею Больцмана наоборот; в то время как Больцман использовал «микроскопическую» вероятность при выводе термодинамической энтропии, Эйнштейн использовал термодинамическую энтропию для вывода вероятности флуктуации с помощью следующего соотношения:

$$P(\Delta S) = Ze^{\Delta S/k} \quad (14.2.2)$$

где ΔS — изменение энтропии, связанное с флуктуацией относительно состояния равновесия, и Z — нормировочная постоянная, которая обеспечивает сумму всех вероятностей равной единице. Несмотря на то что соотношения (14.2.1) и (14.2.2) могут быть математически связаны, важно отметить, что концептуально они противоположны. В (14.2.1) вероятность состояния — фундаменталь-

¹⁾ Число микросостояний, соответствующих макросостоянию идеального кристалла при $T = 0$ К, равно $S_0 = 0$ (см. примечание на с. 101). Поэтому наименьшее из возможных значений термодинамической вероятности $W = 1$. — *Прим. ред.*

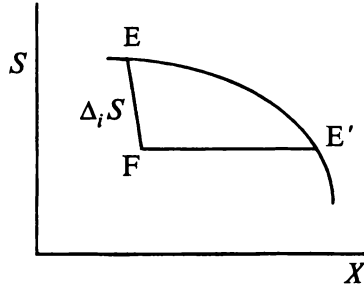


Рис. 14.2. Изменение энтропии ΔS , связанное с флуктуацией. Энтропия S представлена как функция термодинамической переменной X . Исходное состояние равновесия обозначено через E . Флуктуация, которая приводит к уменьшению энтропии, перемещает систему в точку F . Изменение энтропии ΔS , связанное с флуктуацией, рассчитывается из произведения энтропии $\Delta_i S$ при релаксации системы обратно в устойчивое состояние. В случае классического формализма, при котором $d_i S$ не используется, изменение энтропии вычисляется путем определения равновесного состояния E' , имеющего ту же энтропию, что и состояние F , и последующего рассмотрения обратимого пути вдоль равновесной траектории $E'E$.

ная величина, и из нее выводится энтропия; в (14.2.2) энтропия, как она определена в термодинамике, — фундаментальная величина, и из нее выводится вероятность флуктуаций. Термодинамическая энтропия также дает вероятность флуктуаций.

Для получения вероятности флуктуации надо получить связанное с ней изменение энтропии (рис. 14.2). Таким образом, основная проблема сводится к выводу ΔS через флуктуации δT , δp и т. д. Но это уже было сделано в предыдущих разделах. Выражение (14.1.13) определяет энтропию, связанную с флуктуациями.

$$\Delta S = -\frac{C_V(\delta T)^2}{2T^2} - \frac{1}{2T\kappa_T} \frac{(\delta T)^2}{V} - \sum_{i,j} \left(\frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\mu_i}{T} \right) \frac{\delta N_i \delta N_j}{2} \quad (14.2.3)$$

Это выражение может быть переписано в более явном виде, если производную химического потенциала выразить через числа молей. Для идеального газа это легко может быть проделано, поскольку химический потенциал компонента k равен

$$\begin{aligned} \mu_k &= \mu_{k0}(T) + RT \ln(p_k/p_0) \\ &= \mu_{k0}(T) + RT \ln(N_k RT/Vp_0) \end{aligned} \quad (14.2.4)$$

где p_0 — стандартное давление (обычно 1 атм). Подставляя эти выражения в (14.2.3), получаем

$$\Delta S = -\frac{C_V(\delta T)^2}{2T^2} - \frac{1}{T\kappa_T} \frac{(\delta V)^2}{2V} - \sum_i \frac{R(\delta N_i)^2}{2N_i} \quad (14.2.5)$$

Здесь C_V — теплоемкость смеси идеальных газов; N_i выражено в молях, при умножении на число Авогадро N_A получим число молекул \tilde{N}_i (отметим, что $kN_A = R$). Такое же выражение может быть выведено для идеальной системы, для которой $\mu_k = \mu_{k0}(T) + RT \ln x_k$, где x_k — мольная доля (упр. 14.2). Теперь, используя формулу Эйнштейна (14.2.2), можно сформулировать вероятность флуктуации в T , V и \tilde{N}_i :

$$P(\delta T, \delta V, \delta \tilde{N}_i) = Z \exp(\delta S/k) \\ = Z \exp \left[-\frac{C_V(\delta T)^2}{2kT^2} - \frac{1}{2kT\kappa_T} \frac{(\delta V)^2}{V} - \sum_i \frac{(\delta \tilde{N}_i)^2}{2\tilde{N}_i} \right] \quad (14.2.6)$$

где вместо R подставлено kN_A , нормировочный множитель Z определяется как

$$\frac{1}{Z} = \iiint P(x, y, z) dx dy dz \quad (14.2.7)$$

Распределение вероятности является гауссовым для каждой независимой переменной δT , δV , $\delta \tilde{N}_k$. Интеграл от гауссовой функции

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} dx = \sqrt{\pi a} \quad (14.2.8)$$

С помощью этих формул вероятность может быть записана явно и получено среднеквадратичное значение флуктуаций (упр. 14.3). Более общую форму распределения вероятности можно получить из (14.1.14), где изменение энтропии из-за флуктуаций выражается через произведение парных переменных:

$$P = Z \exp \left[\frac{\delta^2 S}{2k} \right] = Z \exp \left[\frac{-1}{2kT} \left(\delta T \delta S - \delta p \delta V + \sum_k \delta \mu_k \delta N_k \right) \right] \quad (14.2.9)$$

где Z — нормировочный множитель. Для любого набора независимых переменных Y_k распределения вероятности флуктуаций этих переменных можно получить, если использовать уравнение (14.2.9), в котором переменные δT , δS и т.д. заменены на флуктуации Y_k . Для удобства обозначим отклонение независимой переменной Y_k от равновесного значения через α_k . Тогда в общем случае $\delta^2 S$ есть квадратичная функция α_k :

$$\frac{\delta^2 S}{2} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{ij} \alpha_i \alpha_j \quad (14.2.10)$$

где g_{ij} — коэффициент; знак « $-$ » показывает, что $\delta^2 S$ — отрицательная величина. Для единственной переменной α вероятность $P(\alpha) = \sqrt{(g/2\pi k)} \exp(-g\alpha^2/2k)$.

В более общем случае можно записать соответствующее распределение вероятности в явной форме:

$$P(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \sqrt{\frac{\det[\mathbf{g}]}{(2\pi k)^m}} \exp \left[-\frac{1}{2k} \sum_{i,j=1}^m g_{ij} \alpha_i \alpha_j \right] \quad (14.2.11)$$

в котором $\det[\mathbf{g}]$ — определитель матрицы g_{ij} . Далее в этой главе обобщены некоторые важные общие результаты, которые использованы в гл. 16 для вывода ряда фундаментальных соотношений неравновесной термодинамики — соотношений взаимности Онсагера.

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ И КОРРЕЛЯЦИИ

В общем случае при наличии распределения вероятности для набора переменных α_k можно рассчитать средние значения и корреляции между парами переменных. Обозначим через $\langle f \rangle$ среднее значение любой функции $f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$ переменных α_k ; оно вычисляется с помощью интеграла

$$\langle f \rangle = \int f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) P(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_m \quad (14.2.12)$$

Корреляция между двумя переменными f и g определяется как

$$\langle fg \rangle = \int f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) g(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) P(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_m \quad (14.2.13)$$

Далее будет дано общее определение корреляции $\langle \alpha_i \alpha_j \rangle$ между любыми двумя переменными α_i и α_j , но прежде определим другие необходимые корреляционные функции.

Как мы видели ранее, производство энтропии (14.1.15), связанное с малыми флуктуациями от равновесия, может быть записано как

$$\frac{d\Delta_i S}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d\delta^2 S}{dt} = \sum_k F_k J_k \quad (14.2.14)$$

где F_k — термодинамическая сила, вызывающая поток $J_k = dX_k/dt$; в равновесии F_k и J_k обращаются в нуль. Теперь запишем производную по времени общего квадратичного выражения (14.2.10) для изменения энтропии:

$$\frac{d\delta^2 S}{dt} = - \sum_{i,j} g_{ij} \alpha_i \frac{d\alpha_j}{dt} \quad (14.2.15)$$

Определим производную $(d\alpha_j/dt)$ как «термодинамический поток» (подобно δJ_j вблизи равновесия), тогда после сравнения (14.2.14) и (14.2.15) обнаруживается, что

$$F_j \equiv - \sum_i g_{ij} \alpha_i \quad (14.2.16)$$

что соответствует термодинамической силе. Более того, благодаря гауссовой форме распределения вероятности (14.2.11), также имеем соотношение

$$F_i = k \frac{\partial \ln P}{\partial \alpha_i} \quad (14.2.17)$$

Прежде всего покажем, что

$$\langle F_i \alpha_j \rangle = -k \delta_{ij} \quad (14.2.18)$$

где δ_{ij} — «символ Кронекера»: $\delta_{ij} = 0$, если $i \neq j$, и $\delta_{ij} = 1$, если $i = j$. Таким образом, каждая флуктуация коррелирует только с соответствующей и ни с какой другой силой. По определению

$$\langle F_i \alpha_j \rangle = \int F_i \alpha_j P d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_m$$

Используя (14.2.17), этот интеграл можно записать как

$$\begin{aligned} \langle F_i \alpha_j \rangle &= \int k \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \alpha_i} \right) \alpha_j P d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_m \\ &= \int k \left(\frac{\partial P}{\partial \alpha_i} \right) \alpha_j d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_m \end{aligned}$$

После интегрирования по частям получаем

$$\langle F_i \alpha_j \rangle = k P \alpha_j \Big|_{-\infty}^{+\infty} - k \int \left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial \alpha_i} \right) P d\alpha_1, d\alpha_2 \dots d\alpha_m$$

Первый член обращается в нуль, потому что $\lim_{\alpha \rightarrow \pm\infty} \alpha_j P(\alpha_j) = 0$. Второй член обращается в нуль, если $i \neq j$, и равен $-k$, если $i = j$. Таким образом, приходим к результату (14.2.18).

Сделаем еще один полезный вывод. Подставим (14.2.16) в (14.2.18).

$$\langle F_i \alpha_j \rangle = \left\langle - \sum_k g_{ik} \alpha_k \alpha_j \right\rangle = - \sum_k g_{ik} \langle \alpha_k \alpha_j \rangle = -k \delta_{ij}$$

который упрощается к

$$\sum_k g_{ik} \langle \alpha_k \alpha_j \rangle = -k \delta_{ij} \quad (14.2.19)$$

Это означает, что матрица $\langle \alpha_k \alpha_j \rangle / k$ обратна матрице g_{ij} :

$$\langle \alpha_k \alpha_j \rangle = k (g^{-1})_{ij} \quad (14.2.20)$$

Особый интерес представляет формула для среднего значения флуктуаций энтропии, связанных с m независимыми переменными α_i :

$$\begin{aligned}\langle \Delta_i S \rangle &= \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m g_{ij} \alpha_i \alpha_j \right\rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m g_{ij} \langle \alpha_i \alpha_j \rangle = -\frac{k}{2} \sum_{i,j=1}^m g_{ij} (g^{-1})_{ji} \\ &= -\frac{k}{2} \sum_{i=1}^m \delta_{ii} = -\frac{mk}{2}\end{aligned}\quad (14.2.21)$$

Таким образом, среднее значение флуктуаций энтропии m независимых переменных дается простым выражением:

$$\boxed{\langle \Delta_i S \rangle = -\frac{mk}{2}} \quad (14.2.22)$$

Каждый независимый процесс вносит вклад в энтропию, связанную с равновесными флуктуациями, равный $-k/2$. Этот результат аналогичен в статистической механике теореме о равномерном распределении кинетической энергии, которая утверждает, что каждая степень свободы дает вклад в среднюю энергию, равный $-kT/2$.

В качестве простого примера рассмотрим флуктуации энтропии, вызванные r химическими реакциями. Как было показано в (14.1.9)

$$\Delta_i S_{chem} = \sum_{i,j} \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right)_{eq} \delta \xi_i \delta \xi_j = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{ij} \delta \xi_i \delta \xi_j \quad (14.2.23)$$

где $g_{ij} = -(1/T)(\partial A_i / \partial \xi_j)_{eq}$. Из общей формулы (14.2.22) следует, что среднее значение флуктуаций энтропии, обусловленных r химическими реакциями, равно

$$\boxed{\langle \Delta_i S_{chem} \rangle = -r \frac{k}{2}} \quad (14.2.24)$$

Это показывает, как флуктуации ξ_i уменьшают энтропию. В гл. 16 выражения (14.2.16) и (14.2.20) использованы при выводе соотношений взаимности Онсагера.

Литература

1. *Gibbs J. W.* The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. 1: Thermodynamics. — N.Y.: Dover, 1961.
2. *Callen H. B.* Thermodynamics, 2nd ed. — N.Y.: John Wiley, 1985.
3. *Petrosky T., Prigogine I.* Chaos, Solitons and Fractals, **7** (1996), 441–497.

Упражнения

14.1. Учитывая изменения $\delta^2 F$, получите условия устойчивости по тепловым флуктуациям при постоянных N_k и V .

14.2. Для идеальной системы, где $\mu_k = \mu_{k0}(T) + RT \ln x_k$, получите выражение

$$\Delta_i S = -\frac{C_V(\delta T)^2}{2T^2} - \frac{1}{T\kappa_T} \frac{(\delta V)^2}{2V} - \sum_i \frac{R(\delta N_i)^2}{2N_i}$$

14.3. а) Вычислите нормировочный множитель Z в выражении (14.2.6).

б) Получите вероятность $P(\delta T)$ для флуктуаций одной переменной δT .

в) Решая интеграл $\int_{-\infty}^{\infty} (\delta T)^2 P(\delta T) d(\delta T)$, получите среднее значение для квадрата флуктуаций.

14.4. Из (14.2.11) получите (14.2.17).

14.5. Рассмотрим идеальный газ при температуре T и давлении $p = 1$ атм. Предположим, что этот идеальный газ содержит два компонента А и В в состоянии равновесия $A \rightleftharpoons B$. Рассчитайте число молекул в малом объеме δV при превращении $A \rightarrow B$, если изменение энтропии в рассматриваемом объеме равно постоянной Больцмана k . Уравнение (14.2.24) в этом случае определяет ожидаемые флуктуации.

ЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

15 НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

15.1. Локальное равновесие

Как уже неоднократно было отмечено, мир, в котором мы живем, не является термодинамически равновесным. Тепловое излучение при 2,8 К, заполняющее Вселенную, не находится в тепловом равновесии с галактической средой. Если рассуждать в земном масштабе, атмосфера, биосфера и океаны находятся в неравновесном состоянии из-за постоянного притока солнечной энергии. В лабораторных экспериментах мы также достаточно часто сталкиваемся с явлениями, представленными системами, находящимися вне состояния термодинамического равновесия, поэтому равновесные системы пока остаются исключениями.

И все-таки термодинамика равновесных состояний не только чрезвычайно важна, но и практически полезна. Дело в том, что большинство систем находится в состоянии *локального* термодинамического равновесия. Почти во всех макроскопических системах можно в полном смысле установить температуру и другие термодинамические переменные для любого «элементарного» объема ΔV^1). В большинстве случаев выполняется предположение о том, что *равновесные термодинамические соотношения справедливы для термодинамических переменных, определенных в элементарном объеме*. В этом и состоит концепция **локального равновесия**. Далее эта концепция будет уточнена, и будет «построена» теория, в которой все интенсивные термодинамические переменные T , p , μ — функции координаты \mathbf{x} и времени t :

$$T = T(\mathbf{x}, t) \quad p = p(\mathbf{x}, t) \quad \mu = \mu(\mathbf{x}, t)$$

Экстенсивные переменные заменяются плотностями s , u , n_k :

$$\begin{aligned} s(\mathbf{x}, t) &— \text{энтропия единичного объема} \\ u(\mathbf{x}, t) &— \text{энергия единичного объема} \\ n_k(\mathbf{x}, t) &— \text{число молей компонента } k \text{ в единичном объеме} \end{aligned} \tag{15.1.1}$$

¹⁾ В данном случае элементарный объем — физически бесконечно малая величина, которой называют конечную, но относительно малую часть целого. — *Прим. ред.*

(В некоторых формулировках используют энтропию, энергию и объем, рассчитанные на единицу массы¹⁾.) Предполагается, что соотношение Гиббса $dU = Tds - pdV + \sum_k \mu_k dN_k$ справедливо для малых объемов. Учитывая $U = Vu$ и $S = sV$, получим соотношения с использованием плотностей

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{n_k} = T \quad Tds = du - \sum_k \mu_k dn_k \quad (15.1.2)$$

которые справедливы (упр. 15.1) в каждой точке \mathbf{x} неравновесной сплошной среды и для любого момента времени t . В эти соотношения объем не входит, так как s , u и n_k — плотности. Вся система рассматривается как совокупность взаимодействующих частей, характеризующихся различными значениями T , μ и т. д.

Рассмотрим физические условия, которые делают локальное равновесие допустимым. Прежде всего, обсудим понятие температуры. Из статистической механики известно, что температура определена распределением Максвелла по скоростям. В соответствии с **распределением Максвелла по скоростям**, вероятность того, что молекула имеет скорость \mathbf{v} , определяется формулой:

$$P(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \mathbf{v}^2} d\mathbf{v} \quad (15.1.3)$$

где

$$\beta = \frac{m}{2kT} \quad (15.1.4)$$

Температура определяется соотношением (15.1.4), в котором m — масса молекулы и k — постоянная Больцмана. Отклонения от распределения Максвелла можно обнаружить только при экстремальных условиях. Любые начальные распределения скоростей быстро становятся максвелловскими из-за столкновений молекул. Компьютерные расчеты молекулярной динамики показывают, что распределение Максвелла устанавливается быстрее, чем за десять средних времен между столкновениями, которое для газа при давлении в 1 атм составляет $\sim 10^{-8}$ с [1]. Следовательно, физические процессы, существенно отклоняющие систему от распределения Максвелла, должны быть очень быстрыми. Детальный статистико-механический анализ приближения к локальному равновесию дан в работе [2].

Химические реакции представляют для нас особый интерес. Почти для всех реакций только очень малая часть столкновений молекул приводит к химическим реакциям. Такие столкновения называются **химически активными столкновениями**. Для газа при давлении в 1 атм частота столкновений составляет $\sim 10^{31} \text{ л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Если каждое столкновение приводило бы к химической реакции, то результирующая скорость реакции составляла бы

¹⁾ При этом фундаментальное уравнение Гиббса в локальной форме примет вид, отличный от (15.1.2)

$$Tds = du + pdv - \sum_i \bar{\mu}_i d\omega_i$$

где s , u , v , $\bar{\mu}_i$ отнесены к единице массы, ω_i — массовая доля. — Прим. ред.

$\sim 10^8$ моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$! Реакции со столь большими скоростями чрезвычайно редки. Скорости большинства реакций указывают на то, что частота химически активных столкновений на несколько порядков ниже частоты всех столкновений. Между химически активными столкновениями система быстро релаксирует к равновесию, перераспределяя приращение энергии, полученной в результате химических реакций. Иными словами, при любом отклонении от распределения Максвелла, произошедшем в результате химической реакции, система быстро релаксирует к состоянию, также подчиняющемуся распределению Максвелла, но со слегка отличной от прежнего температурой. Следовательно, во временных масштабах химических реакций температура локально хорошо определена. (Некоторые поправки к скоростям реакций из-за малых отклонений от распределения Максвелла в случае высокоэкзотермических реакций могут быть получены теоретически [3–6]. Эти результаты хорошо согласуются с результатами численных расчетов по молекулярной динамике, выполненных на современных компьютерах [7].)

Теперь рассмотрим условия, при которых такие термодинамические переменные, как энтропия и энергия, могут рассматриваться как функции координат. Как уже обсуждалось ранее (гл. 12 и 14), каждая термодинамическая величина испытывает флуктуации. Для малого элементарного объема ΔV можно в полном смысле установить значение термодинамической переменной Y только тогда, когда флуктуации δY , т. е. среднеквадратичное значение, очень малы по сравнению с Y . Ясно, что если ΔV также очень малы, это условие не будет выполняться. Из (14.2.6) следует, что если \tilde{N} — число частиц в рассматриваемом объеме, то среднеквадратичное флуктуаций определяется как $\delta \tilde{N} = \tilde{N}^{1/2}$.

В качестве примера рассмотрим идеальный газ, для которого $N = \tilde{N}/N_A = (p/RT)\Delta V$. Для заданного ΔV легко рассчитать относительную величину флуктуаций: $\delta \tilde{N}/\tilde{N} = 1/\tilde{N}^{1/2}$.

Чтобы понять, насколько может быть малым ΔV , рассмотрим газ при $p = 1$ атм и $T = 298$ К; рассчитаем флуктуации числа частиц \tilde{N} в малом объеме $\Delta V = (1 \text{ мкм})^3 = 10^{-15}$ л. Находим, что $\delta \tilde{N}/\tilde{N} \approx 4 \cdot 10^{-7}$. Для жидкостей и твердых тел эта величина еще меньше. Следовательно, имеет смысл определять молярную плотность для элементарного микрометрового объема.

Такие преобразования и такие же выводы можно сделать и для других термодинамических переменных. Если плотность числа частиц определена для объема ΔV , то в данном объеме она должна быть почти однородной. Это означает, что вариации плотности числа частиц в микрометровой шкале должны быть почти однородными — условие, приемлемое для большинства макроскопических систем. Это показывает, что теория, основанная на локальном равновесии, приложима к широкому классу макроскопических систем.

ОБОБЩЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

В вышеприведенном подходе предполагается в неявном виде, что термодинамические величины не зависят от градиентов в системе, т. е. постулируется,

что энтропия есть функция температуры T и плотности числа молей n_k , но не их градиентов. Как бы то ни было, потоки отображают уровень организации системы. Это позволяет предположить, что в неравновесной системе локальная энтропия меньше энтропии равновесной системы. В основную формулировку разработанной недавно теории **обобщенной термодинамики** включаются градиенты, которые вносят малые поправки, обусловленные потоками, в локальную энтропию. Мы не будем здесь обсуждать этот авангардный формализм. Для более подробного ознакомления с обобщенной термодинамикой отсылаем читателя к недавно вышедшим книгам [8–11]. Обобщенная термодинамика находит применение в системах, где градиенты велики, например в таких системах, как ударные волны. Но почти для всех систем, с которыми мы обычно сталкиваемся, прекрасно применима термодинамика, основанная на локальном равновесии.

15.2. Локальное производство энтропии

Как было замечено ранее, второй закон термодинамики должен быть локальным законом. Разделим систему на r частей. Тогда

$$d_i S = d_i S^1 + d_i S^2 + \dots + d_i S^r \geq 0 \quad (15.2.1)$$

где $d_i S^k$ — производство энтропии k -й части, причем для каждого k

$$d_i S^k \geq 0 \quad (15.2.2)$$

Несомненно, утверждение, что производство энтропии в каждой части системы, вызванное необратимыми процессами, — положительная величина, является более строгим, чем классическая формулировка второго закона (энтропия изолированной системы может только расти или оставаться без изменения¹⁾). Заметим, что второй закон термодинамики, сформулированный так, как мы сделали это в (15.2.2), не требует, чтобы система была изолирована. *Это справедливо для всех систем независимо от граничных условий.*

Локальное увеличение энтропии в непрерывных средах может быть определено с помощью плотности энтропии $s(\mathbf{x}, t)$. Как и в случае полной энтропии,

¹⁾ Следует отметить, что общим моментом в первом и втором законах термодинамики является то, что они оба являются *локальными законами*. В действительности, для совместимости законов термодинамики с принципами относительности и обоснованности этих законов независимо от состояния движения наблюдателя они *обязаны* быть локальными. Нелокальные законы сохранения энергии или производства энтропии недопустимы, поскольку понятие одновременности относительно. Рассмотрим две части системы, пространственно разделенные некоторым ненулевым расстоянием. Если изменения энергии δu_1 и δu_2 совершаются в этих двух частях *одновременно* и в одной системе отсчета так, что $\delta u_1 + \delta u_2 = 0$, энергия сохраняется. Однако в другой системе отсчета, которая движется по отношению к первой, эти два изменения энергии уже *происходят неодновременно*. Таким образом, в период времени между одним изменением энергии и другим закон сохранения энергии окажется нарушенным. Подобным же образом изменения энтропии δs_1 и δs_2 двух пространственно разделенных частей системы должны быть независимо положительными. Недопустимо такое одновременное уменьшение одной и увеличение другой, чтобы их сумма оказалась положительной.

$ds = d_i s + d_e s$, причем $d_i s \geq 0$. Определим локальное производство энтропии следующим образом:

$$\sigma(\mathbf{x}, t) \equiv \frac{d_i s}{dt} \geq 0 \quad (15.2.3)$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma(\mathbf{x}, t) dV \quad (15.2.4)$$

Для необратимых процессов, которые можно изучать экспериментально, неравновесная термодинамика основана на явном выражении для σ . Прежде чем выводить это выражение, запишем явные уравнения баланса локальной энергии и локальных концентраций.

15.3. Уравнение материального баланса

Уравнение баланса по числу молей может быть легко получено с помощью общего уравнения баланса, выведенного в разд. Д.15.1. Изменения n_k (числа молей в единице объема) вызваны как переносом частиц $d_e n_k$ в таких процессах, как диффузия и конвекция, так и переносом частиц $d_i n_k$ в химических реакциях; полное изменение $dn_k = d_e n_k + d_i n_k$. Обозначив через $\mathbf{v}_k(x, t)$ скорость k -го компонента в точке x в момент времени t , уравнение баланса может быть записано как

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = \frac{\partial_e n_k}{\partial t} + \frac{\partial_i n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (n_k \mathbf{v}_k) + P[n_k] \quad (15.3.1)$$

в котором $P[n_k]$ — производство (которое может быть как положительным, так и отрицательным) компонента k в единице объема в единицу времени, обусловленное химическими реакциями¹⁾. Как уже показано в гл. 9, если ν_k — стехиометрический коэффициент k -го компонента в некоторой реакции, число молей k , произведенных в единицу времени в единице объема, равно $\nu_k(1/V)(d\xi/dt)$, где ξ — степень полноты реакции. Если протекает несколько реакций, для их обозначения введем нижний индекс j . Тогда скорость j -й реакции равна

$$v_j = \frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt} \quad (15.3.2)$$

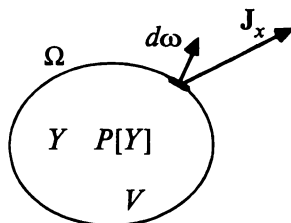
Как уже отмечалось в гл. 9, скорости реакций v_j подчиняются эмпирическим законам. Производство компонента k может быть выражено теперь через скорости реакций v_j и соответствующие стехиометрические коэффициенты ν_{jk} :

$$P[n_k] \equiv \sum_j \nu_{jk} v_j \quad (15.3.3)$$

¹⁾ Положительное производство (появление компонента k) называют источником, отрицательное — стоком. — *Прим. ред.*

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.15.1. Дифференциальная форма уравнений баланса



Рассмотрим экстенсивное свойство Y с соответствующей плотностью y . Изменение Y в объеме V складывается из чистого притока Y в объем V и производства Y внутри этого объема. Если \mathbf{J}_Y — плотность потока (поток, проходящий через единичную площадь, перпендикулярную \mathbf{J}_Y , в единицу времени), то *изменение величины Y вследствие потока* равно $\int_{\Omega} \mathbf{J}_Y \cdot d\omega$, где $d\omega$ — вектор к выбранному элементу поверхности. Итак, вектор $d\omega$ равен площади элементарной поверхности и направлен по нормали к поверхности. Если $P[Y]$ — количество Y , произведенное в единице объема в единицу времени, то *изменение Y за счет производства равно* $\int_V P[Y] dV$. Тогда уравнение баланса Y в рассматриваемом объеме может быть записано как

$$\int_V \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) dV = \int_V P[Y] dV - \int_{\omega} \mathbf{J}_Y \cdot d\omega$$

Отрицательный знак при втором члене обусловлен тем, что $d\omega$ направлен *наружу*.

Согласно теореме Остроградского—Гаусса, для любого векторного поля \mathbf{J} справедливо

$$\int_{\omega} \mathbf{J}_Y \cdot d\omega = \int_V (\nabla \cdot \mathbf{J}_Y) dV$$

Применяя эту теорему к поверхностному интегралу от \mathbf{J}_Y в уравнении баланса, видим, что

$$\int_V \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) dV = \int_V P[Y] dV - \int_V (\nabla \cdot \mathbf{J}_Y) dV$$

Поскольку это уравнение должно быть справедливым для произвольного объема, то можем приравнять подынтегральные выражения, что и дает дифференциальную форму уравнения баланса экстенсивной величины Y ¹⁾

$$\left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) + (\nabla \cdot \mathbf{J}_Y) = P[Y]$$

¹⁾ Такое уравнение баланса с добавкой конвективного члена называют уравнением Умова. — Прим. ред.

Уравнение баланса по числу частиц может быть записано в виде

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = \frac{\partial_e n_k}{\partial t} + \frac{\partial_i n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot n_k \mathbf{v}_k + \sum_j \nu_{jk} v_j \quad (15.3.4)$$

Конвективный поток — это движение центра масс, в то время как поток по отношению к центру масс отвечает за такие процессы переноса, как диффузия. Скорость центра масс равна

$$\mathbf{v} \equiv \frac{\sum_k M_k n_k \mathbf{v}_k}{\sum_k M_k n_k} \quad (15.3.5)$$

где M_k — масса молекулы компонента k . Неконвективный, или **диффузионный, поток**¹⁾ \mathbf{J}_k компонента k определяется как²⁾

$$\mathbf{J}_k = n_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \quad (15.3.6)$$

Используя (15.3.6), можно явно выделить конвективную и диффузионную части потока в (15.3.4)

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k - \nabla \cdot (n_k \mathbf{v}) + \sum_j \nu_{jk} v_j \quad (15.3.7)$$

Согласно этим определениям, неконвективные потоки \mathbf{J}_k должны удовлетворять следующему соотношению:

$$\sum_k M_k \mathbf{J}_k = 0 \quad (15.3.8)$$

т. е. эти потоки не могут передвигать центр масс. Таким образом, потоки \mathbf{J}_k не являются полностью независимыми (эта проблема, к которой мы вернемся в гл. 16, когда будем рассматривать взаимодействие различных потоков). Кроме того, основываясь на определениях $d_e n_k$ и $d_i n_k$, можно записать, что

$$\frac{\partial_e n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k - \nabla \cdot (n_k \mathbf{v}) \quad \text{и} \quad \frac{\partial_i n_k}{\partial t} = \sum_j \nu_{jk} v_j \quad (15.3.9)$$

В отсутствие конвекции имеем чисто диффузионный поток \mathbf{J}_k , тогда

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sum_j \nu_{jk} v_j \quad (15.3.10)$$

¹⁾ Общее название неконвективного, или диффузионного, потока — кондуктивный. — *Прим. ред.*

²⁾ В термодинамике сверхтекучести более удобно рассматривать движения компонентов отдельно. Используется также диффузионный поток со средней скоростью, определяемой заменой M_k в (15.3.5) на удельный объем.

При наличии внешнего поля (например, статического электрического поля) \mathbf{J}_k может содержать часть, зависящую от поля. Когда поля отсутствуют, \mathbf{J}_k является чисто диффузионным; в гл. 18 и 19 такие диффузионно-реакционные системы в условиях, далеких от равновесия, обсуждаются более детально.

15.4. Сохранение энергии в открытых системах

Плотность полной энергии e есть сумма плотностей кинетической и внутренней энергий:

$$e = \frac{1}{2} \sum_k (M_k n_k) \mathbf{v}_k^2 + u \quad (15.4.1)$$

где $(M_k n_k)$ — плотность и \mathbf{v}_k — скорость компонента k . Уравнение (15.4.1) может рассматриваться как определение внутренней энергии u , т. е. энергии, не связанной с (объемным) движением всей системы как целого¹⁾. Используя определение (15.3.5) для скорости центра масс \mathbf{v}_k , называемой также «барицентрической скоростью», уравнение (15.4.1) может быть записано в виде

$$e = \frac{\rho}{2} \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2} \sum_k (M_k n_k) (\mathbf{v}_k - \mathbf{v})^2 + u \quad (15.4.2)$$

где плотность $\rho = \sum_k M_k n_k$. Член $\frac{1}{2} \sum_k (M_k n_k) (\mathbf{v}_k - \mathbf{v})^2$ иногда называют **кинетической энергией диффузии** [12]. Таким образом, плотность полной энергии есть сумма кинетической энергии, связанной с конвекцией и диффузией, и внутренней энергии. В некоторых представлениях [12] внутренняя энергия определяется как сумма последних двух членов в (15.4.2), в этом случае внутренняя энергия включает кинетическую энергию диффузии.

Когда присутствуют внешние поля, должна также учитываться энергия взаимодействия $\sum_k \tau_k n_k \psi$, где τ_k — «постоянная взаимодействия» и ψ — потенциал взаимодействия. Эта энергия либо может быть учтена как дополнительный член в (15.4.1) [12], либо быть включена в определение внутренней энергии u . Следуя формулировкам, данным в гл. 2 и 10, будем полагать, что член $\sum_k \tau_k n_k \psi$ включен в определение внутренней энергии u .

Энергия должна сохраняться, поэтому в уравнении баланса энергии отсутствует источник энергии. Следовательно, дифференциальная (локальная) форма закона сохранения энергии имеет вид

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_e = 0 \quad (15.4.3)$$

где \mathbf{J}_e — плотность потока энергии. Чтобы сделать это выражение более явным, т. е. учитывающим процессы, происходящие в системе, начнем с рассмотрения

¹⁾ А также потенциальной энергии всей системы как целого. — *Прим. ред.*

изменения в u . Будучи функцией T и n_k , изменение плотности энергии $u(T, n_k)$ равно

$$\begin{aligned} du &= \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{n_k} dT + \sum_k \left(\frac{\partial u}{\partial n_k} \right)_T dn_k \\ &= c_V dT + \sum_k u_k dn_k \end{aligned} \quad (15.4.4)$$

где $u_k \equiv (\partial u / \partial n_k)_T$ — парциальная молярная энергия k -го компонента и c_V — удельная теплоемкость при постоянном объеме. Для временной производной плотности внутренней энергии можно записать

$$\frac{\partial u}{\partial t} = c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_k u_k \frac{\partial n_k}{\partial t} \quad (15.4.5)$$

Используя уравнение баланса по числу молей (15.3.10), перепишем уравнение в виде

$$\frac{\partial u}{\partial t} = c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_{k,j} u_k \nu_{jk} v_j - \sum_k u_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k \quad (15.4.6)$$

где $\sum_{k,j} u_k \nu_{jk} v_j = \sum_{k,j} (\partial u / \partial n_k)_T \nu_{jk} v_j$ — изменение внутренней энергии в результате химической реакции в единице объема при постоянной T . Эту теплоту j -й реакции при постоянных температуре и объеме будем обозначать через $(r_{V,T})_j$. Для экзотермических реакций $(r_{V,T})_j$ отрицательна¹⁾. Кроме того, чтобы связать (15.4.6) с уравнением сохранения (15.4.3), можно использовать тождество $u_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \nabla \cdot (u_k \mathbf{J}_k) - \mathbf{J}_k \cdot (\nabla u_k)$ и переписать (15.4.6) в виде

$$\frac{\partial u}{\partial t} = c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_j (r_{V,T})_j v_j + \sum_k \mathbf{J}_k \cdot (\nabla u_k) - \sum_k \nabla \cdot (u_k \mathbf{J}_k) \quad (15.4.7)$$

С учетом (15.4.2) и (15.4.7) уравнение сохранения энергии (15.4.3) может быть записано в более явном виде

$$\frac{\partial e}{\partial t} = c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_j (r_{V,T})_j v_j + \sum_k \mathbf{J}_k \cdot (\nabla u_k) - \sum_k \nabla \cdot (u_k \mathbf{J}_k) + \frac{\partial}{\partial t}(\text{KE}) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_e \quad (15.4.8)$$

где (KE) — кинетическая энергия, связанная с конвекцией и диффузией:

$$(\text{KE}) \equiv \left(\frac{\rho}{2} \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2} \sum_k M_k n_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v})^2 \right) \quad (15.4.9)$$

¹⁾ В термодинамической шкале теплот. — *Прим. ред.*

Поток энергии \mathbf{J}_e может быть теперь установлен через *определение потока теплоты* \mathbf{J}_q :

$$-\nabla \cdot \mathbf{J}_q \equiv c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_j (r_{V,T})_j v_j + \sum_k \mathbf{J}_k \cdot (\nabla u_k) + \frac{\partial}{\partial t}(\text{KE}) \quad (15.4.10)$$

И наконец, подставляя (15.4.10) в (15.4.8), можно представить поток энергии как

$$\mathbf{J}_e = \mathbf{J}_q + \sum_k u_k \mathbf{J}_k \quad (15.4.11)$$

Определение потока теплоты (15.4.10) приводит к физически разумной интерпретации процессов, изменяющих внутреннюю энергию и температуру. Используя (15.4.7) и (15.4.10), получаем

$$-\nabla \cdot \mathbf{J}_q = \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\sum_k u_k \mathbf{J}_k \right) + \frac{\partial}{\partial t}(\text{KE})$$

что можно переписать как

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_u = -\frac{\partial}{\partial t}(\text{KE}) \quad (15.4.12)$$

где

$$\mathbf{J}_u = \sum_k u_k \mathbf{J}_k + \mathbf{J}_q \quad (15.4.13)$$

Это уравнение баланса внутренней энергии. Оно показывает, что определенная выше внутренняя энергия может быть связана с потоком \mathbf{J}_u и источником в правой части уравнения (15.4.12), который описывает скорость затухания (диссипации) кинетической энергии. Уравнение (15.4.12) показывает, что изменение в u является результатом потока теплоты \mathbf{J}_q , потока вещества $u_k \mathbf{J}_k$ и диссипации кинетической энергии. Затухание кинетической энергии в жидкости можно связать с силами вязкости.

Из определения потока теплоты (15.4.10) также следует уравнение изменения температуры

$$c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q = \sigma_{\text{тепл}} \quad (15.4.14)$$

$$\sigma_{\text{тепл}} = - \sum_j (r_{V,T})_j v_j - \sum_k \mathbf{J}_k \cdot (\nabla u_k) - \frac{\partial}{\partial t}(\text{KE}) \quad (15.4.15)$$

Уравнение (15.4.14) является обобщением уравнения Фурье переноса теплоты в присутствии дополнительного теплового источника $\sigma_{\text{тепл}}$. Полезно отметить, что $\nabla u_k = \sum_i (\partial u_k / \partial n_i) \nabla n_i + (\partial u_k / \partial T) \nabla T$. Для идеальных систем в отсутствие температурных градиентов, так как парциальная молярная энергия

u_k не зависит от n_k , этот член обращается в нуль; в неидеальной системе при взаимодействии молекул, когда изменяется плотность числа частиц, теплота излучается или поглощается. В последующих главах системы с конвекцией не рассматриваются, там речь пойдет только о тех случаях, когда кинетическая энергия, связанная с конвекцией и диффузией, остается почти постоянной, так что $\partial(KE)/\partial t = 0$.

Определение \mathbf{J}_q (15.4.10) — одно из многочисленных определений потока теплоты. В зависимости от конкретных физических условий и экспериментально измеряемых величин, используются различные определения \mathbf{J}_q . Более широкое обсуждение этого вопроса можно найти в литературе [12]. Разумеется, различные определения \mathbf{J}_q дают одинаковые физические результаты.

Как отмечалось ранее (гл. 10), в присутствии внешних полей энергия взаимодействия $\sum_k \tau_k n_k \psi$ (где τ_k — «постоянная взаимодействия», а ψ — потенциал) также должна быть включена в u , так что

$$u(T, n_k) = u^0(T, n_k) + \sum_k n_k \tau_k \psi \quad (15.4.16)$$

где $u^0(T, n_k)$ — плотность энергии в отсутствие полей. Для электрического поля $\tau_k = Fz_k$, где F — постоянная Фарадея, z_k — зарядовое число ионного компонента; ψ — электрический потенциал ϕ . Для гравитационных полей $\tau_k = M_k$ — молярная масса; ψ — гравитационный потенциал. Для временной производной от u вместо (15.4.5) теперь получаем

$$\frac{\partial u}{\partial t} = c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_k (u_k^0 + \tau_k \psi) \frac{\partial n_k}{\partial t} \quad (15.4.17)$$

где $u_k^0 = (\partial u^0 / \partial n_k)_T$. Уравнение (15.4.17) отличается от (15.4.5) только тем, что u_k заменяется на $(u_k^0 + \tau_k \psi)$. Это означает, что соответствующие выражения для \mathbf{J}_q и \mathbf{J}_e могут быть получены простой заменой u_k на $(u_k^0 + \tau_k \psi)$. Таким образом, приходим к уравнению сохранения энергии:

$$\boxed{\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_e^\psi = 0} \quad (15.4.18)$$

где

$$\boxed{\mathbf{J}_e^\psi = \mathbf{J}_q + \sum_k (u_k^0 + \tau_k \psi) \mathbf{J}_k} \quad (15.4.19)$$

В этом случае поток теплоты определяется как

$$-\nabla \cdot \mathbf{J}_q \equiv c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_j (r_{V,T})_j v_j + \sum_k \mathbf{J}_k \cdot (\nabla u_k) + \frac{\partial}{\partial t} (KE) + \sum_k \tau_k \mathbf{J}_k \cdot \nabla \psi \quad (15.4.20)$$

Сравним (15.4.20) с (15.4.10). В последнем члене $\nabla \psi$ характеризует силу поля. В случае электрического поля это $-\mathbf{I} \cdot \mathbf{E}$, где $\mathbf{E} = -\nabla \psi$ — электрическое поле,

а $\mathbf{I} = \sum_k \tau_k \mathbf{J}_k$ — полный ток; $\mathbf{I} \cdot \mathbf{E}$ — омическая теплота, создаваемая электрическим током. Для уравнения баланса внутренней энергии u вместо (15.4.12) имеем

$$\boxed{\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_u = -\frac{\partial}{\partial t}(\text{KE}) + \mathbf{I} \cdot \mathbf{E}} \quad (15.4.21)$$

в котором $\mathbf{J}_u = \sum_k u_k^0 \mathbf{J}_k + \mathbf{J}_q$. Подобным же образом (15.4.14) изменяется так, что теперь источник теплоты содержит дополнительный член, обусловленный омической теплотой

$$c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q = \sigma_{\text{тепл}} \quad (15.4.22)$$

$$\sigma_{\text{тепл}} = -\sum_j (r_{V,T})_j v_j - \sum_k \mathbf{J}_k \cdot (\nabla u_k) - \frac{\partial}{\partial t}(\text{KE}) + \mathbf{I} \cdot \mathbf{E} \quad (15.4.23)$$

Здесь рассматриваются только системы, находящиеся в механическом равновесии, в которых кинетическая энергия диффузии мала.

15.5. Уравнение баланса энтропии

Используя уравнения сохранения энергии и баланса по числу молей, можно вывести уравнение баланса энтропии. Последнее содержит явные выражения для потока энтропии \mathbf{J}_S и производства энтропии σ , которое может быть связано с такими необратимыми процессами, как теплопроводность, диффузия и химические реакции. Формальное уравнение баланса энтропии имеет вид

$$\boxed{\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_S = \sigma} \quad (15.5.1)$$

Для получения явного вида \mathbf{J}_S и σ поступим следующим образом. Для упрощения рассмотрим систему в отсутствие внешних полей и диссипации кинетической энергии, обусловленной конвекцией или диффузией. Из соотношения Гиббса $Tds = du - \sum \mu_k dn_k$ следует, что¹⁾

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \sum_k \frac{\mu_k}{T} \frac{\partial n_k}{\partial t} \quad (15.5.2)$$

Теперь с учетом уравнения баланса числа молей (15.3.10) и уравнения баланса внутренней энергии (15.4.12), где $\partial(\text{KE})/\partial t = 0$, выражение (15.5.2) может быть записано как

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_u + \sum_k \frac{\mu_k}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_k - \sum_{k,j} \frac{\mu_k}{T} \nu_{jk} v_j \quad (15.5.3)$$

¹⁾ Так можно написать, потому что полная, или субстанциональная, производная экстенсивной величины C по времени dC/dt связана с частной, или локальной, производной $\partial C/\partial t$ соотношением

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial C}{\partial t} + v \nabla C$$

Таким образом, в отсутствие конвекции ($v = 0$) производные совпадают. — Прим. ред.

Это же уравнение может быть упрощено и записано в виде (15.5.1), если учесть следующие замечания. Прежде всего, сродство A_j реакции j имеет вид

$$A_j = - \sum_k \mu_k v_{jk} \quad (15.5.4)$$

Во вторых, если g — скалярная функция, а \mathbf{J} — вектор, то

$$\nabla \cdot (g\mathbf{J}) = \mathbf{J} \cdot (\nabla g) + g(\nabla \cdot \mathbf{J}) \quad (15.5.5)$$

С учетом (15.5.4) и (15.5.5) и после некоторых несложных преобразований можно переписать уравнение баланса энтропии (15.5.3) в следующем виде:

$$\boxed{\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k \mathbf{J}_k}{T} \right) = \mathbf{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \sum_j \frac{A_j v_j}{T}} \quad (15.5.6)$$

Сравнивая это уравнение с (15.5.1), получаем, что

$$\boxed{\mathbf{J}_s = \left(\frac{\mathbf{J}_u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k \mathbf{J}_k}{T} \right)} \quad (15.5.7)$$

$$\boxed{\sigma = \mathbf{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \sum_j \frac{A_j v_j}{T} \geq 0} \quad (15.5.8)$$

т. е. это выражение — один из вариантов записи второго закона: $\sigma \geq 0$.

Если поток теплоты определить как $\mathbf{J}_u = \mathbf{J}_q + \sum_k u_k \mathbf{J}_k$, то, поскольку $u_k = \mu_k + T s_k$ (упр. 15.2), где $s_k = (\partial s / \partial n_k)_T$ — парциальная молярная энтропия компонента k , поток энтропии \mathbf{J}_S может быть записан как

$$\mathbf{J}_S = \left(\frac{\mathbf{J}_q}{T} + \sum_k \frac{u_k - \mu_k}{T} \mathbf{J}_k \right) = \left(\frac{\mathbf{J}_q}{T} + \sum_k s_k \mathbf{J}_k \right) \quad (15.5.9)$$

Как и в случае потока энергии, выражение для потока энтропии содержит две части: первая обязана своим появлением потоку теплоты, а вторая — потоку вещества.

Если добавляется внешнее поле с потенциалом ψ , из уравнения Гиббса $T ds = du - \sum_k \mu_k dn_k + \sum_k \tau_k \psi dn_k$ следует, что

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} - \sum_k (\mu_k + \tau_k \psi) \frac{\partial n_k}{\partial t} \quad (15.5.10)$$

Таблица 15.1. Термодинамические силы и потоки

Процесс	Сила F_α	Поток (или ток) J_α
Теплопроводность	$\nabla \frac{1}{T}$	Поток энергии \mathbf{J}_u
Диффузия	$-\nabla \frac{\mu_k}{T}$	Диффузионный ток \mathbf{J}_k
Электропроводность	$-\frac{\nabla \phi}{T} = \frac{\mathbf{E}}{T}$	Ионный ток \mathbf{I}_k
Химические реакции	$\frac{A_j}{T}$	Скорость реакции $v_j = \frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt}$

Сравнивая (15.5.2) с (15.5.10), видим, что отличие состоит в замене химического потенциала μ_k на $(\mu_k + \tau_k \psi)^1$. Соответственно, выражения для потока энтропии (15.5.7) и производства энтропии (15.5.8) теперь принимают вид

$$\mathbf{J}_S = \left(\frac{\mathbf{J}_k^\psi}{T} - \sum_k \frac{(\tau_k \psi + \mu_k)}{T} \mathbf{J}_k \right) \quad (15.5.11)$$

$$\sigma = \mathbf{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + \frac{\mathbf{I} \cdot (-\nabla \psi)}{T} + \sum_j \frac{A_j v_j}{T} \quad (15.5.12)$$

где $\mathbf{J}_u = \mathbf{J}_q + \sum_k u_k^0 \mathbf{J}_k$, причем u_k^0 — парциальная молярная энергия в отсутствие поля, а $\mathbf{I} = \sum_k \tau_k \mathbf{J}_k$. Для статического электрического поля \mathbf{E} имеем $-\nabla \psi = \mathbf{E}$ и \mathbf{I} — электрический ток.

Выражение (15.5.12) для производства энтропии лежит в основе неравновесной термодинамики. Оно показывает, что производство энтропии имеет билинейную форму по силам F_α и потокам J_α ²⁾

$$\sigma = \sum_\alpha F_\alpha J_\alpha \quad (15.5.13)$$

Это выражение определяет термодинамические силы и вызываемые ими потоки. Например, сила $\nabla(1/T)$ вызывает поток \mathbf{J}_u , химическое сродство A_j приводит к химической реакции со скоростью v_j . Эти силы и соответствующие им потоки приведены в табл. 15.1.

Преобразование, сохраняющее σ инвариантным, и другие формы записи σ обсуждаются в приложении 15.1.

¹⁾ Химический потенциал, учитывающий наличие внешнего поля, называется полным. — *Прим. ред.*

²⁾ Уравнение (15.5.13) называют соотношением де Донде. — *Прим. ред.*

Приложение 15.1. Производство энтропии

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ, СОХРАНЯЮЩИЕ σ ИНВАРИАНТНЫМ

Производство энтропии остается инвариантным при определенных преобразованиях. Одна из теорем [13] гласит, что *в состоянии механического равновесия σ инвариантно при преобразованиях*

$$\mathbf{J}_k \rightarrow \mathbf{J}'_k = \mathbf{J}_k + \mathbf{V}n_k \quad (\text{A15.1.1})$$

где \mathbf{J}_k — поток вещества, n_k — концентрация компонента k и \mathbf{V} — произвольная скорость. Это утверждение означает, что однородная «дрейфовая скорость», приложенная ко всем компонентам системы, не изменяет производство энтропии.

Для доказательства этой теоремы, прежде всего, получим соотношение, которому должны удовлетворять химические потенциалы в механическом равновесии. Если $n_k \mathbf{f}_k$ — сила, действующая на компонент k , то при механическом равновесии

$$\sum_k n_k \mathbf{f}_k - \nabla p = 0 \quad (\text{A15.1.2})$$

Используя соотношение Гиббса—Дюгема, это условие можно переписать через химические потенциалы как

$$sdT - dp + \sum_k n_k d\mu_k = 0 \quad (\text{A15.1.3})$$

При изотермических условиях ($dT = 0$) и замене в (A15.1.3)

$$dp = (\nabla p) \cdot d\mathbf{r} \quad \text{и} \quad d\mu_k = (\nabla \mu_k) \cdot d\mathbf{r} \quad (\text{A15.1.4})$$

получаем

$$\nabla p = \sum_k n_k \nabla \mu_k \quad (\text{A15.1.5})$$

С учетом этого выражения условие (A15.1.2) для механического равновесия можно записать через химические потенциалы как

$$\sum_k (n_k \mathbf{f}_k - n_k \nabla \mu_k) = 0 \quad (\text{A15.1.6})$$

Тогда инвариантность производства энтропии при преобразовании (A15.1.1) может быть показана следующим образом. По определению $\mathbf{f}_k = -\tau_k \nabla \psi$, где \mathbf{f}_k — внешняя, действующая на компонент k сила, отнесенная к 1 молю, производство энтропии на единицу объема (15.5.12) в изотермических условиях может быть записано в виде

$$\sigma = \sum_k \frac{\mathbf{J}_k}{T} \cdot (\mathbf{f}_k - \nabla \mu_k) \quad (\text{A15.1.7})$$

Преобразование (A15.1.1) означает, что $\mathbf{J}_k = \mathbf{J}'_k - \mathbf{V}n_k$. Подставим это выражение в (A15.1.7), и формула для производства энтропии примет вид

$$\sigma = \sum_k \frac{\mathbf{J}'_k}{T} \cdot (\mathbf{f}_k - \nabla \mu_k) - \mathbf{V} \cdot \sum_k (n_k \mathbf{f}_k - n_k \nabla \mu_k) \quad (\text{A15.1.8})$$

Из-за условия механического равновесия (A15.1.6) вторая сумма справа (A15.1.6) обращается в нуль. Таким образом, получаем теорему инвариантности для преобразования $\mathbf{J}_k \rightarrow \mathbf{J}'_k = \mathbf{J}_k + \mathbf{V}n_k$ (где \mathbf{V} — произвольная скорость):

$$\sigma = \sum_k \frac{\mathbf{J}_k}{T} \cdot (\mathbf{f}_k - \nabla \mu_k) = \sum_k \frac{\mathbf{J}'_k}{T} \cdot (\mathbf{f}_k - \nabla \mu_k) \quad (\text{A15.1.9})$$

ДРУГИЕ ФОРМЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ

Различные определения потока теплоты \mathbf{J}_q дают несколько отличающиеся выражения для σ . Простым примером этого может быть случай, когда \mathbf{J}_q принимается равным \mathbf{J}_u ; тогда поток, связанный с $\nabla(1/T)$, будет тепловым. Другая форма σ появляется, когда сила, связанная с потоком вещества \mathbf{J}_k , представлена как $-\nabla \mu_k$ вместо $-\nabla(\mu_k/T)$. Отделяя градиент μ_k от градиента $(1/T)$, нетрудно показать, что выражение (15.5.12) может быть переписано как

$$\sigma = \mathbf{J}'_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k \frac{\mathbf{J}_k \cdot \nabla \mu_k}{T} + \sum_k \frac{\mathbf{I}_k \cdot (-\nabla \psi)}{T} + \sum_j \frac{A_j v_j}{T} \quad (\text{A15.1.10a})$$

где

$$\mathbf{J}'_u = \mathbf{J}_u - \sum_k \mu_k \mathbf{J}_k = \mathbf{J}_q + \sum_k (u_k^0 - \mu_k) \mathbf{J}_k = \mathbf{J}_q + \sum_k T s_k \mathbf{J}_k \quad (\text{A15.1.10б})$$

Когда имеют место градиенты концентраций при постоянной T , полезно записать выражение (15.5.12) через градиенты μ при постоянной T . Это может быть сделано, принимая во внимание, что

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial x} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{n_k} \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_k} \right)_T \frac{\partial n_k}{\partial x}$$

Так как это верно и для производных по y и по z , то

$$\nabla \mu_k = \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \nabla T + (\nabla \mu_k)_T \quad (\text{A15.1.11})$$

где $(\nabla \mu_k)_T = \sum_k (\partial \mu_k) / (\partial n_k)_T \nabla n_k$. Как следствие (A15.1.11),

$$\begin{aligned} \nabla \frac{\mu_k}{T} &= \left[\mu_k - T \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right) \right] \nabla \frac{1}{T} + \frac{(\nabla \mu)_T}{T} \\ &= u_k^0 \nabla \frac{1}{T} + \frac{(\nabla \mu)_T}{T} \end{aligned} \quad (\text{A15.1.12})$$

При выводе использовано соотношение $u_k^0 \equiv (\partial u^0 / \partial n_k)_T = \mu_k + T s_k = \mu_k - T(\partial \mu / \partial T)_{n_k}$ (упр. 15.2). Подстановка (A15.1.12) в (15.5.12) дает

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k \frac{\mathbf{J}_k \cdot (\nabla \mu_k)_T}{T} + \sum_k \frac{\mathbf{I}_k \cdot (-\nabla \psi)}{T} + \sum_j \frac{A_j v_j}{T} \quad (\text{A15.1.13})$$

(можно установить связь полученных выражений для потоков теплоты, с теми, которые используются в классическом учебнике Де Гроота и Мазура [12]: $\mathbf{J}_u = \mathbf{J}_q^{\text{DM}}$ и $\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_q'^{\text{DM}}$, где верхний индекс DM означает величины, используемые Де Гроотом и Мазуром).

Литература

1. Alder B. J., Wainright T. in: Transport Processes in Statistical Mechanics. — N.Y.: Interscience, 1958.
2. Prigogine I. Physica, **XV**, 272–284 (1949).
3. Prigogine I., Xhrouet E. Physica, **XV**, 913 (1949).
4. Prigogine I., Mahieu M. Physica, **XVI**, 51 (1950).
5. Present R. D. J. Chem. Phys., **31**, 747 (1959).
6. Ross J., Mazur P. J. Chem. Phys., **35**, 19 (1961).
7. Baras F., Malek-Mansour M. Physica A, **188**, 253 (1992).
8. Jou D. Extended Irreversible Thermodynamics. — N.Y.: Springer, 1993.
9. Jou D. Extended Irreversible Thermodynamics. — N.Y., Berlin: Springer, 1996.
10. Müller I., Ruggeri T. Extended Thermodynamics. — N.Y.: Springer, 1993.
11. Salamon P., Sieniutycz S. (eds). Extended Thermodynamic Systems. — N.Y.: Taylor & Francis, 1992.
12. De Groot S. R., Mazur P. Non-Equilibrium Thermodynamics. — Amsterdam: North Holland, 1969. (Русский перевод: Де Гроот С., Мазур П.. Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964, 456 с.)
13. Prigogine I. Etude Thermodynamique des Processus Irreversibles. — Liège: Desoer, 1947. (Русский перевод: Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. — М.: ИЛ, 1960.)

Упражнения

15.1. Предположим, что соотношение Гиббса $dU = Tds - pdV + \sum_k \mu_k dn_k$ справедливо для малого элемента объема V . Покажите справедливость соотношения $Tds = du - \sum_k \mu_k dn_k$, в котором $s = (S/V)$, $u = (U/V)$ и $n_k = (N_k/V)$.

15.2. а) Используя плотность энергии Гельмгольца f и соответствующее соотношение Максвелла, покажите, что

$$u_k \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial n_k} \right)_T = \mu_k + T s_k = \mu_k - T \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{n_k}$$

где

$$s_k = \left(\frac{\partial s}{\partial n_k} \right)_T$$

б) При наличии поля $u = u^0 + \sum_k \tau_k n_k \psi$. Покажите, что $f_k = (\mu_k + \tau_k \psi)$ и

$$u_k^0 \equiv \left(\frac{\partial u^0}{\partial n_k} \right)_T = \mu_k + T s_k = \mu_k - T \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{n_k}$$

15.3. Используя закон сохранения энергии (15.4.3) и уравнение баланса по числу молей (15.3.10), покажите, что выражение для потока (15.4.11) удовлетворяет уравнению сохранения энергии (15.4.8).

15.4. Из (15.4.16) и (15.4.17) получите (15.4.18) и (15.4.19).

15.5. Получите (A15.1.10a) и (A15.1.10б) из (15.5.12).

16 НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ЛИНЕЙНЫЙ РЕЖИМ

16.1. Линейные феноменологические законы

Для состояний, близких к равновесию, может быть сформулирована общая теория, основанная на линейных соотношениях между силами и потоками. В предыдущей главе мы видели, что производство энтропии на единицу объема σ может быть записано в виде

$$\sigma = \sum_k F_k J_k \quad (16.1.1)$$

где F_k — силы, например градиент $(1/T)$, а J_k — потоки, например поток теплоты. Силы вызывают потоки; неисчезающий градиент $(1/T)$ вызывает поток теплоты. В равновесии все силы и соответствующие потоки обращаются в нуль, т. е. потоки J_k являются функциями сил F_k , так что они обращаются в нуль, когда $F_k = 0$. Для малого отклонения сил от их нулевого равновесного значения можно предположить, что потоки являются линейными функциями сил. (Другими словами, предполагается, что потоки описываются аналитическими функциями сил, как и в случае с большинством физических переменных.) Отсюда предполагается следующее феноменологическое соотношение между потоками и силами:

$$J_k = \sum_j L_{kj} F_j \quad (16.1.2)$$

Здесь L_{kj} являются константами и называются **феноменологическими коэффициентами**¹⁾. Отметим, что (16.1.2) подразумевает, что, например, такая сила, как градиент $(1/T)$, может вызывать не только поток теплоты, но и другие потоки, как, например, поток вещества или электрический ток²⁾. Термоэлектрический эффект выявляет один из таких перекрестных эффектов, при котором температурный градиент вызывает не только тепловой поток, но и электрический ток, и наоборот (рис. 16.1). Другой пример — перекрестная диффузия, при которой градиент концентрации одного компонента

¹⁾ Эти коэффициенты называют также кинетическими, коэффициентами Онсагера или обобщенной проводимостью, поскольку они равны потоку при единичной силе. — *Прим. ред.*

²⁾ Поток, или, что то же, перенос обобщенной координаты называется самопроизвольным, если он вызван сопряженной с ним термодинамической силой. Поток, вызванный не сопряженной с ним силой, называется вынужденным. Само явление переноса какой-либо координаты, которое сопровождается переносом других координат в отсутствие сопряженных с ними термодинамических сил, получило название эффекта увлечения одних обобщенных координат другими. — *Прим. ред.*

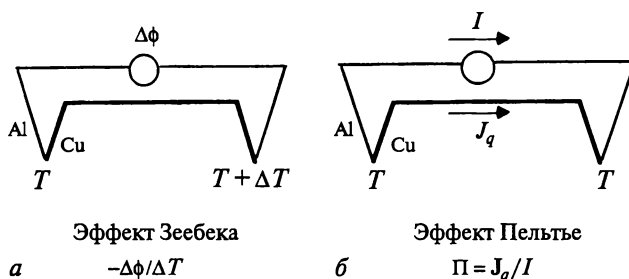


Рис. 16.1. Термоэлектрический эффект — перекрестный эффект между термодинамическими силами и потоками. *a* — эффект Зеебека: два разнородных металлических проводника соединены в цепь, и каждое соединение находится при разных температурах. В результате генерируется ЭДС. Эта ЭДС, составляющая $\sim 10^{-5}$ В/К, может различаться от образца к образцу. *б* — эффект Пельтье: два соединения находятся при одинаковой температуре и через них проходит ток. Электрический ток приводит к появлению теплового потока от одного соединения к другому. Тепловой поток Пельтье обычно составляет $\sim 10^{-5}$ Дж/(с · А) [1].

вызывает диффузионный поток другого. Такие перекрестные эффекты были известны задолго до термодинамической формулировки теории необратимых процессов, и каждый перекрестный эффект изучался самостоятельно без какого-либо общего формализма. Так, например, термоэлектрические явления были исследованы в 1850-х годах, и Уильям Томсон (лорд Кельвин) [2] дал теоретические объяснения эффектам, обнаруженным Зеебеком и Пельтье (рис. 16.1). (Впоследствии объяснение Кельвина было признано неверным.)

Подобным же образом в XIX в. были обнаружены и изучены другие перекрестные эффекты. В пренебрежении перекрестными эффектами прочно установились следующие феноменологические соотношения:

$$\text{Закон теплопроводности Фурье:} \quad \mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T(x) \quad (16.1.3)$$

$$\text{Закон диффузии Фика:} \quad \mathbf{J}_k = -D_k \nabla n_k(x) \quad (16.1.4)$$

$$\text{Закон электропроводности Ома:} \quad I = \frac{V}{R} \quad (16.1.5a)$$

$$\text{Другая форма закона Ома:} \quad \mathbf{I} = \frac{\mathbf{E}}{\rho} \quad (16.1.5b)$$

где κ — коэффициент теплопроводности, D_k — коэффициент диффузии компонента k и n_k — концентрация компонента k . Закон Ома обычно формулируют в форме (16.1.5a), где I — сила тока, R — сопротивление и V — напряжение, но можно также использовать формулировку через плотность электрического тока \mathbf{I} , электрическое поле \mathbf{E} и удельное сопротивление ρ (сопротивление на единицу длины и единицу площади поперечного сечения). Другие величины в вышеприведенных уравнениях определены в табл. 15.1.

В качестве конкретного примера общего соотношения (16.1.2) рассмотрим упомянутые выше (рис. 16.1) термоэлектрические явления. Уравнения, описывающие термоэлектрические перекрестные эффекты, имеют вид

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{qe} \frac{\mathbf{E}}{T} \quad (16.1.6)$$

$$\mathbf{I}_e = L_{ee} \frac{\mathbf{E}}{T} + L_{eq} \nabla \frac{1}{T} \quad (16.1.7)$$

где коэффициенты L_{qq} , L_{qe} и т. д. соответствуют L_{ij} в (16.1.2); они могут быть экспериментально измерены для различных проводников. Эти и другие примеры обсуждаются детально в последующих разделах этой главы.

Феноменологические законы и перекрестные эффекты изучались независимо, и единая теория перекрестных эффектов отсутствовала до тех пор, пока в 1930-х годах не был развит излагаемый здесь формализм. Установление связи производства энтропии с феноменологическими соотношениями является первым шагом в развитии единой теории. В условиях, когда справедливы линейные феноменологические соотношения (16.1.2), производство энтропии (16.1.1) принимает квадратичную форму:

$$\sigma = \sum_{jk} L_{jk} F_j F_k > 0 \quad (16.1.8)$$

где сила F_k может быть как положительной, так и отрицательной. Матрица L_{jk} , удовлетворяющая условию (16.1.8), должна быть положительно определенной. Свойства **положительной определенности** матриц хорошо известны. Например, двумерная матрица L_{ij} положительно определена только тогда, когда удовлетворяются следующие условия (упр. 16.1):

$$L_{11} > 0 \quad L_{22} > 0 \quad (L_{12} + L_{21})^2 < 4L_{11}L_{22} \quad (16.1.9)$$

В общем случае диагональные элементы положительно определенной матрицы должны быть положительны. Дополнительно необходимым и достаточным условием положительно определенной матрицы L_{ij} является положительность определителя и всех главных миноров. Таким образом, согласно второму началу термодинамики, «собственные коэффициенты» L_{kk} должны быть положительными; «перекрестные коэффициенты» L_{ik} ($i \neq k$) могут иметь любой знак. Более того, как мы увидим в следующем разделе, элементы L_{jk} также удовлетворяют соотношению взаимности Онсагера $L_{jk} = L_{kj}$. Положительность производства энтропии и соотношения Онсагера составляют основу неравновесной термодинамики.

16.2. Соотношения взаимности Онсагера и принцип симметрии

Соотношения взаимности $L_{ij} = L_{ji}$, обусловленные перекрестными эффектами, были отмечены Уильямом Томсоном (лордом Кельвином) еще в XIX в.



Ларс Онсагер (1903–1976). (Воспроизведено с разрешения Emilio Segré Visual Archives of the American Institute of Physics.)

В первых объяснениях соотношений взаимности были использованы не совсем обоснованные термодинамические рассуждения. По этой причине Томсон рассматривал соотношения взаимности только как предположения. Хорошо обоснованное теоретическое объяснение этих соотношений было развито Ларсом Онсагером (1903–1976) в 1931 г. [3]. Теория Онсагера основана на *принципе детального равновесия, или микроскопической обратимости*, который справедлив для равновесных систем.

Принцип детального равновесия, или микроскопической обратимости, формулируется на основе общей термодинамической теории равновесных флуктуаций, которые рассмотрены в разд. 14.2; основные выводы этой теории сводятся к следующему:

- Энтропия $\Delta_i S$, обусловленная флуктуациями α_i , может быть записана в виде

$$\Delta_i S = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{ij} \alpha_j \alpha_i = \frac{1}{2} \sum_i F_i \alpha_i \quad (16.2.1)$$

где F_k — сила, сопряженная термодинамическому потоку $d\alpha_k/dt$, определяется следующим образом:

$$F_k = \frac{\partial \Delta_i S}{\partial \alpha_k} = - \sum_j g_{kj} \alpha_j \quad (16.2.2)$$

- Согласно формуле Эйнштейна (14.2.2), энтропия, обусловленная флуктуациями, определяет следующее распределение вероятности флуктуаций:

$$P(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = Z \exp(\Delta_i S/k) = Z \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{ij} \alpha_i \alpha_j \right] \quad (16.2.3)$$

где k — постоянная Больцмана и Z — нормировочный коэффициент.

- Как показано в разд. 14.2, используя распределение вероятности (16.2.3), можно получить следующие выражения для корреляций между F_i и α_j :

$$\langle F_i \alpha_j \rangle = -k \delta_{ij} \quad (16.2.4)$$

$$\langle \alpha_i \alpha_j \rangle = k (g^{-1})_{ij} \quad (16.2.5)$$

где $(g^{-1})_{ij}$ — матрица, обратная матрице g_{ij} .

Это основные результаты теории флуктуаций, необходимые при выводе соотношений взаимности $L_{ik} = L_{ki}$.

СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ ОНСАГЕРА

Теория Онсагера исходит из предположения, что в случае выполнения линейных феноменологических законов отклонение α_k затухает по линейному закону

$$J_k = \frac{d\alpha_k}{dt} = \sum_j L_{kj} F_j \quad (16.2.6a)$$

Эта формула благодаря (16.2.2) может быть также записана в виде

$$J_k = \frac{d\alpha_k}{dt} = - \sum_{j,i} L_{kj} g_{ji} \alpha_i = \sum_i M_{ki} \alpha_i \quad (16.2.6b)$$

где матрица M_{ki} — произведение матриц L_{kj} и g_{ji} . Эквивалентность (16.2.6a) и (16.2.6b) показывает, что феноменологические уравнения для потоков, которые обычно записываются в виде (16.2.6b), могут быть преобразованы в (16.2.6a), где потоки являются линейными функциями сил F_k .

Как показано далее, в соответствии с принципом детального равновесия действие α_i на $(d\alpha_k/dt)$ такое же, как и действие α_k на $(d\alpha_i/dt)$. Такое условие может быть выражено через корреляцию $\langle \alpha_i d\alpha_k/dt \rangle$ между α_i и $d\alpha_k/dt$ следующим образом:

$$\left\langle \alpha_i \frac{d\alpha_k}{dt} \right\rangle = \left\langle \alpha_k \frac{d\alpha_i}{dt} \right\rangle \quad (16.2.7)$$

Эта корреляция выделяет ту часть потока $d\alpha_k/dt$, которая зависит от переменной α_i . Как только справедливость (16.2.7) установлена, соотношения взаимности следуют прямо из (16.2.6а). Умножая (16.2.6а) на α_i и производя усреднение, получаем

$$\left\langle \alpha_i \frac{d\alpha_k}{dt} \right\rangle = \sum_j L_{kj} \langle \alpha_i F_j \rangle = -k \sum_j L_{kj} \delta_{ij} = -k L_{ki} \quad (16.2.8)$$

где мы использовали $\langle F_i \alpha_j \rangle = -k \delta_{ij}$. Подобным же образом

$$\left\langle \alpha_k \frac{d\alpha_i}{dt} \right\rangle = \sum_j L_{ij} \langle \alpha_k F_j \rangle = -k \sum_j L_{ij} \delta_{kj} = -k L_{ik} \quad (16.2.9)$$

Если равенство (16.2.7) справедливо, немедленно получаем **соотношения взаимности Онсагера**

$$\boxed{L_{ki} = L_{ik}}^{1)} \quad (16.2.10)$$

Естественно возникает вопрос: почему справедливо (16.2.7)? Онсагер исходил из того, что это равенство справедливо в силу **микроскопической обратимости**, которое, согласно Онсагеру, звучит следующим образом:

Переходы между двумя конфигурациями (классами конфигураций) А и В должны происходить в заданный отрезок времени τ одинаково часто как в направлении $A \rightarrow B$, так и в направлении $B \rightarrow A$ [3, р. 418].

Это утверждение совпадает с **принципом детального равновесия**, который обсуждался в гл. 9. В соответствии с этим принципом, если α_i принимает значение $\alpha_i(t)$ в момент времени t и если в момент времени $t + \tau$ некоторая связанная с α_i переменная α_k принимает значение $\alpha_k(t + \tau)$, то обращенный по времени переход должен происходить столь же часто. Это означает, что

$$\boxed{\langle \alpha_i(t) \alpha_k(t + \tau) \rangle = \langle \alpha_k(t) \alpha_i(t + \tau) \rangle} \quad (16.2.11)$$

Отметим, что (16.2.11) не изменяется при замене τ на $-\tau$.

Из этого равенства может быть получено соотношение (16.2.7), если учесть, что

$$\frac{d\alpha_k}{dt} \approx \frac{\alpha_k(t + \tau) - \alpha_k(t)}{\tau}$$

так что

$$\left\langle \alpha_i \frac{d\alpha_k}{dt} \right\rangle = \left\langle \alpha_i(t) \left\{ \frac{\alpha_k(t + \tau) - \alpha_k(t)}{\tau} \right\} \right\rangle = \frac{1}{\tau} \langle \alpha_i(t) \alpha_k(t + \tau) - \alpha_i(t) \alpha_k(t) \rangle \quad (16.2.12)$$

$$\left\langle \alpha_k \frac{d\alpha_i}{dt} \right\rangle = \left\langle \alpha_k(t) \left\{ \frac{\alpha_i(t + \tau) - \alpha_i(t)}{\tau} \right\} \right\rangle = \frac{1}{\tau} \langle \alpha_k(t) \alpha_i(t + \tau) - \alpha_k(t) \alpha_i(t) \rangle \quad (16.2.13)$$

¹⁾ При наличии магнитного поля **В** коэффициенты L_{ij} могут быть функциями **В** и соотношения взаимности принимают вид $L_{ki}(\mathbf{B}) = L_{ik}(-\mathbf{B})$.

Если теперь использовать соотношение $\langle \alpha_i(t) \alpha_k(t + \tau) \rangle = \langle \alpha_k(t) \alpha_i(t + \tau) \rangle$ и тот факт, что $\langle \alpha_i(t) \alpha_k(t) \rangle = \langle \alpha_k(t) \alpha_i(t) \rangle$ в (16.2.12) и (16.2.13), то придем к равенству (16.2.7).

Таким образом, принцип детального равновесия, или микроскопической необратимости, выраженный как $\langle \alpha_i(t) \alpha_k(t + \tau) \rangle = \langle \alpha_k(t) \alpha_i(t + \tau) \rangle$, приводит к соотношениям взаимности $L_{ij} = L_{ji}$.

ПРИНЦИП СИММЕТРИИ

В общем случае силы и потоки взаимосвязаны, однако эта возможность ограничена общим принципом симметрии, который утверждает, что *макроскопические причины всегда обладают меньшим или равным числом элементов симметрии, чем действия, которые они вызывают*. Принцип симметрии был впервые сформулирован Пьером Кюри [4], но не в контексте термодинамики. В неравновесную термодинамику этот принцип был введен Пригожиным [5], что дало возможность, основываясь на симметрии, исключить сопряжение между определенными силами и потоками. Здесь будем ссылаться на этот принцип, называя его «**принципом симметрии**»; в ряде учебников этот принцип называется **принципом Кюри**. Например, скалярная термодинамическая сила — химическое сродство, имеющее очень высокую симметрию изотропии, не может вызывать тепловой поток, который обладает меньшей симметрией из-за своей направленности. В качестве явного примера рассмотрим систему, в которой происходит перенос теплоты и химическая реакция. Производство энтропии определяется следующим выражением:

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} + \frac{A}{T} v \quad (16.2.14)$$

Из этого выражения вытекают следующие общие линейные феноменологические законы:

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \nabla \frac{1}{T} + L_{qc} \frac{A}{T} \quad (16.2.15)$$

$$v = L_{cc} \frac{A}{T} + L_{cq} \nabla \frac{1}{T} \quad (16.2.16)$$

В соответствии с принципом симметрии, скалярный процесс химической реакции из-за своей высокой степени изотропии и однородности не может вызывать поток теплоты, который имел бы направленность и, следовательно, был бы анизотропен. Другая формулировка этого принципа: скалярная причина не может вызвать векторный эффект. Поэтому $L_{qc} = 0$. Как следствие соотношений взаимности, запишем $L_{qc} = L_{cq} = 0$. В общем случае необратимые процессы различного тензорного ранга (скаляры, векторы и тензоры высшего порядка) не связаны друг с другом.

Из принципа симметрии следует, что каждый вклад в производство энтропии от процессов скалярного, векторного и тензорного характера должен быть положительным. Тогда в вышеупомянутом случае

$$\mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \geq 0 \quad \frac{A}{T} v \geq 0 \quad (16.2.17)$$

(Производство энтропии из-за химической реакции в каждой фазе также порознь положительно.) Таким образом, принцип симметрии обеспечивает ограничения на взаимосвязь необратимых процессов и производство энтропии в них.

Для иллюстрации экспериментальных приложений соотношений взаимности Онсагера рассмотрим подробно в следующих разделах некоторые перекрестные эффекты.

16.3. Термоэлектрические явления

В качестве первой иллюстрации теории рассмотрим термоэлектрические эффекты, при которых имеет место поток теплоты \mathbf{J}_q и электрический ток \mathbf{I}_e в проводниках (нижний индекс e означает, что речь идет о потоке электронов). Производство энтропии в единице объема, обусловленное этими двумя необратимыми процессами, и связанные с ними линейные феноменологические законы записываются следующим образом:

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\mathbf{I}_e \cdot \mathbf{E}}{T} \quad (16.3.1)$$

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{qe} \frac{\mathbf{E}}{T} \quad (16.3.2)$$

$$\mathbf{I}_e = L_{ee} \frac{\mathbf{E}}{T} + L_{eq} \nabla \frac{1}{T} \quad (16.3.3)$$

где \mathbf{E} — электрическое поле. Для одномерной системы, такой, как проводники, векторный характер \mathbf{J}_q и \mathbf{I}_e не играет роли, и оба потока могут рассматриваться как скаляры. Чтобы связать коэффициенты L_{qq} и L_{ee} с теплопроводностью κ и сопротивлением R , можно записать уравнения (16.3.2) и (16.3.3) в одномерной системе как

$$J_q = -\frac{1}{T^2} L_{qq} \frac{\partial}{\partial x} T + L_{qe} \frac{E}{T} \quad (16.3.4)$$

$$I_e = L_{ee} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{eq} \frac{\partial}{\partial x} T \quad (16.3.5)$$

Закон теплопроводности Фурье (16.1.3) справедлив, когда нет электрического поля, т.е. $E = 0$. Сравнение выражения для теплопроводности $J_q = -(1/T^2)L_{qq}\partial T/\partial x$ с законом Фурье (16.1.3) приводит к соотношению

$$\kappa = \frac{L_{qq}}{T^2} \quad (16.3.6)$$

Теперь можно более точно определить, что значит **близкий к равновесию линейный режим**. Это означает, что коэффициенты L_{qq} , L_{ee} и т.д. могут рассматриваться как константы. Так как $T(x)$ — функция координат, то такое предположение, строго говоря, неверно. Оно соблюдается только в приближении, когда температурные (T) изменения от одного конца системы до другого

малы по сравнению со средней температурой, т.е. если для всех x выполняется неравенство $|T(x) - T_{\text{ср}}|/T_{\text{ср}} \ll 1$, где $T_{\text{ср}}$ — средняя температура, в нашем случае средняя температура проводника. Следовательно, можно аппроксимировать: $T^2 \approx T_{\text{ср}}^2$ и использовать $\kappa T_{\text{ср}}^2$ вместо κT^2 .

Чтобы найти соотношение между L_{ee} и сопротивлением R , отметим, что ЭДС $V = -\Delta\phi = \int_0^l E dx$, где l — длина системы. Ток I_e не зависит от x . При постоянной температуре ($\partial T/\partial x = 0$) ток всецело определяется разностью электрических потенциалов. Интегрируя (16.3.5) по длине системы, получаем

$$\int_0^l I_e dx = \frac{L_{ee}}{T} \int_0^l E dx \quad \text{или} \quad I_e l = \frac{L_{ee}}{T} V \quad (16.3.7)$$

Сравнение этого уравнения с законом Ома (16.1.5а) дает

$$L_{ee} = \frac{T}{(R/l)} = \frac{T}{r} \quad (16.3.8)$$

где r — сопротивление на единицу длины. Как отмечено в (16.1.5б), закон Ома может быть сформулирован в общем виде как

$$\mathbf{I} = \frac{\mathbf{E}}{\rho} \quad (16.3.9)$$

где ρ — удельное сопротивление, \mathbf{I} — плотность тока, \mathbf{E} — электрическое поле. Сравнивая (16.3.5) с (16.3.9), получаем общее соотношение:

$$L_{ee} = \frac{T}{\rho} \quad (16.3.10)$$

В одномерной системе ρ заменяется на r , т.е. на сопротивление на единицу длины.

ЭФФЕКТ ЗЕЕБЕКА

Перекрестные коэффициенты L_{qe} и L_{eq} могут быть связаны также с экспериментально измеряемыми величинами. В эффекте Зеебека (см. разд. Д.16.1) разность температур между двумя контактами различных металлов производит ЭДС. Эта ЭДС измеряется при нулевом токе. Для такой системы могут быть использованы уравнения (16.3.4) и (16.3.5). Полагая, что в (16.3.5) $I_e = 0$, получаем

$$0 = L_{ee}ET - L_{eq}\frac{\partial}{\partial x}T \quad (16.3.11)$$

Чтобы вывести соотношение между разностью температур ΔT и ЭДС, порожденной этой разностью температур, $\Delta\phi = -\int E dx$ проинтегрируем это уравнение. При этом предполагаем, что полное изменение ΔT мало и можно использовать приближение $\int T E dx \approx T \int E dx = -T\Delta\phi$. Тогда

$$L_{eq} = -L_{ee}T \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I=0} \quad (16.3.12)$$

Экспериментально измеряемый параметр $-(\Delta\phi/\Delta T)_{I=0}$, называется **термо-электрической мощностью**. Некоторые типичные значения термоэлектрической мощности представлены в табл. 16.1; их знак может быть как положительным, так и отрицательным. Используя (16.3.12), коэффициент L_{eq} может быть связан с измеряемыми величинами.

ЭФФЕКТ ПЕЛЬТЬЕ

В эффекте Пельтье два контакта находятся при постоянной температуре, в то время как через систему протекает ток I (см. разд. Д.16.1). Это вызывает поток теплоты от одного контакта к другому. Два контакта поддерживаются при одинаковой температуре только при удалении теплоты от одного из контактов, таким образом поддерживается постоянный тепловой поток J_q . При этих условиях

$$\Pi = \left(\frac{J_q}{I_e} \right). \quad (16.3.13)$$

Этот параметр можно измерить; он называется **теплотой Пельтье**. Некоторые типичные значения Π/T представлены в табл. 16.1. Феноменологический коэффициент L_{qe} может быть связан с теплотой Пельтье. Так как между двумя контактами отсутствует разность температур, $\partial T/\partial x = 0$, и уравнения (16.3.4) и (16.3.5) принимают вид

$$J_q = L_{qe} \frac{E}{T} \quad (16.3.14)$$

$$I_e = L_{ee} \frac{E}{T} \quad (16.3.15)$$

Поделив одно уравнение на другое и используя (16.3.8) и (16.3.12), получаем

$$L_{qe} = \Pi L_{ee} = \Pi \frac{T}{(R/l)} = \Pi \frac{T}{r} \quad (16.3.16)$$

Таким образом, все феноменологические коэффициенты L_{qe} и L_{eq} могут быть связаны с экспериментально определяемыми параметрами перекрестных эффектов.

Теперь, определив все линейные феноменологические коэффициенты через экспериментально измеряемые величины, можно вернуться к соотношениям взаимности. Пусть надо найти один из перекрестных коэффициентов:

$$L_{qe} = L_{eq} \quad (16.3.17)$$

Используя (16.3.12) для L_{eq} и (16.3.16) для L_{qe} , находим

$$-L_{ee}T \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right) = \Pi L_{ee} \quad \text{или} \quad \boxed{- \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right) = \frac{\Pi}{T}} \quad (16.3.18)$$

Экспериментальные значения, подтверждающие эти расчеты, для некоторых пар проводников представлены в табл. 16.1.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.16.1. Соотношения взаимности Онсагера в термоэлектрических явлениях

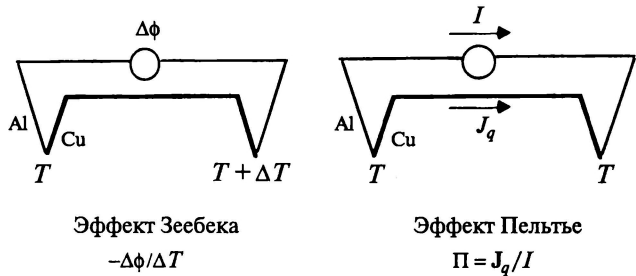


Таблица 16.1. Некоторые экспериментальные данные, подтверждающие соотношения взаимности Онсагера^{а)}

Термопара	$T, ^\circ\text{C}$	$\Pi/T, \text{мкВ/К}$	$-\Delta\phi/\Delta T, \text{мкВ/К}$	L_{qe}/L_{eq}
Cu-Al	15,8	2,4	3,1	0,77
Cu-Ni	0	18,6	20,0	0,930
Cu-Ni	14	20,2	20,7	0,976
Cu-Fe	0	-10,16	-10,15	1,00
Cu-Bi	20	-71	-66	1,08
Fe-Ni	16	33,1	31,2	1,06
Fe-Hg	18,4	16,72	16,66	1,004

^{а)} Более обширные данные можно найти в [1].

16.4. Диффузия

В этом разделе применим теорию линейной неравновесной термодинамики к процессу диффузии. Когда одновременно диффундируют несколько компонентов, то поток одного компонента влияет на поток другого. Производство энтропии в единице объема, вызванное многокомпонентной диффузией, равно

$$\sigma = - \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \quad (16.4.1)$$

где \mathbf{J}_k — поток вещества, а μ_k — химический потенциал компонента k . При изотермических условиях соответствующие линейные соотношения имеют вид:

$$\mathbf{J}_i = - \sum_k \frac{L_{ik}}{T} \nabla \mu_k \quad (16.4.2)$$

Нашей первой задачей является найти связь линейных коэффициентов L_{ik} с экспериментально измеряемыми коэффициентами диффузии D_{ik} . Для мно-

Таблица 16.2. Феноменологические коэффициенты для диффузии в расплаве силиката^{а)}

T, K	$D_{11}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{12}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{21}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{22}, \text{м}^2/\text{с}$
1723	$(6,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$	$(-2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$	$(-3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$	$(4,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-11}$
1773	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	$(-2,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$	$(-4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$	$(7,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-11}$
1823	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	$(-4,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$	$(-6,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$

^{а)} Состав силиката (масс. %): 40% CaO, 20% Al₂O₃ и 40% SiO₂ [6, 7].

гокомпонентной диффузии (в изотермических условиях) «обобщенный закон Фика» может быть записан в виде

$$\mathbf{J}_i = - \sum_k D_{ik} \nabla n_k(x) \quad (16.4.3)$$

где $n_k(x)$ — концентрация компонента k в точке x . В качестве примера в табл. 16.2 представлены коэффициенты диффузии D_{ij} расплава силиката CaO–Al₂O₃–SiO₂ при различных температурах [6, 7]. (Коэффициенты диффузии для некоторых газов и жидкостей представлены в гл. 10.) Рассмотрим систему, состоящую из двух компонентов. Согласно соотношению Гиббса–Дюгема, химические потенциалы, а следовательно, и силы $-\nabla(\mu_k/T)$ не все независимы. Для двухкомпонентной системы, когда T и p постоянны, имеем

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (16.4.4)$$

Так как $d\mu_k = d\mathbf{r} \cdot \nabla \mu_k$ для произвольного $d\mathbf{r}$, уравнение (16.4.4) приводит к следующему соотношению между градиентами химических потенциалов:

$$n_1 \nabla \mu_1 + n_2 \nabla \mu_2 = 0 \quad (16.4.5)$$

Это показывает, что термодинамические силы не все независимы. Так же и не все потоки \mathbf{J}_k независимы. В большинстве физических состояний соотношения между потоками наиболее удобно выражать как условия «отсутствия объемного потока» [1], например для двухкомпонентной системы:

$$\mathbf{J}_1 \nu_1 + \mathbf{J}_2 \nu_2 = 0 \quad (16.4.6)$$

где ν_k — парциальный молярный объем¹⁾. В целях упрощения для обозначения парциальных молярных объемов вместо $V_{m,k}$ используем ν_k . Это уравнение означает, что диффузионные потоки не влияют на изменения в объеме (рис. 16.2).

¹⁾ Выбор сечения, через которое проходят потоки с соблюдением условия (16.4.6), называется системой отсчета Фика. Отметим, что только в этом случае в бинарной системе $D_{12} = D_{21}$. В системе центра масс $D_{12} = D_{21} \cdot v_1/v_2$, где v_1 и v_2 — парциальные молярные объемы. — Прим. ред.

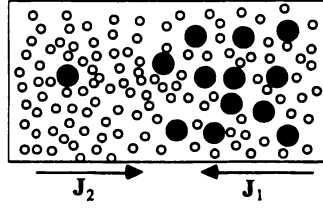


Рис. 16.2. Диффузия в двухкомпонентной системе. В большинстве физических примеров диффузионный поток компонентов не вызывает изменения объема.

Принимая во внимание (16.4.5), производство энтропии из-за диффузии при изотермических условиях можно записать как (упр. 16.4)¹⁾:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \left(\mathbf{J}_1 - \frac{n_1}{n_2} \mathbf{J}_2 \right) \cdot \nabla \mu_1 \quad (16.4.7)$$

Теперь, используя условие (16.4.6), выражение для производства энтропии в отсутствие объемного потока может быть записано в виде

$$\sigma = -\frac{1}{T} \left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \mathbf{J}_1 \cdot \nabla \mu_1 \quad (16.4.8)$$

Линейное феноменологическое соотношение, связывающее поток \mathbf{J}_1 с сопряженной силой в (16.4.8), имеет вид

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \nabla \mu_1 \quad (16.4.9)$$

Можно связать это уравнение с законом Фика, записав $\mathbf{J}_1 = -D_1 \nabla n_1$ и заметив, что $\nabla \mu_1 = (\partial \mu_1 / \partial n_1) \nabla n_1$. Таким образом,

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right) \nabla n_1 = -D_1 \nabla n_1 \quad (16.4.10)$$

Отсюда следует соотношение между феноменологическим коэффициентом L_{11} и коэффициентом диффузии D

$$L_{11} = \frac{D_1 T}{\left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)} \quad (16.4.11)$$

Для диффузии вещества в растворе n_2 — число молей растворенного вещества в единице объема, а n_1 — число молей растворителя в единице объема. Напомним, что для разбавленного идеального раствора $\mu_1 = \mu_0(p, T) + RT \ln x_1$, где

¹⁾ Как показано в приложении 15.1, даже при постоянном объемном потоке производство энтропии σ остается неизменным.

$x_1 = n_1/(n_1 + n_2) \approx n_1/n_2$, причем $n_1 \ll n_2$. Эти условия упрощают соотношения между L_{11} и D :

$$L_{11} = \frac{D_1 n_1}{R} \quad (16.4.12)$$

Эта формула, устанавливающая связь между обычным коэффициентом диффузии и соответствующим феноменологическим коэффициентом, уже встречалась в гл. 10.

Чтобы проверить соотношения взаимности Онсагера, необходимо иметь в системе как минимум три компонента. Для трехкомпонентной изотермической диффузии производство энтропии в единице объема равно

$$\sigma = -\frac{\mathbf{J}_1}{T} \cdot \nabla \mu_1 - \frac{\mathbf{J}_2}{T} \cdot \nabla \mu_2 - \frac{\mathbf{J}_3}{T} \cdot \nabla \mu_3 \quad (16.4.13)$$

Запишем для трехкомпонентной системы уравнение Гиббса — Дюгема и условие отсутствия объемного потока [см. (16.4.5) и (16.4.6)]:

$$n_1 \nabla \mu_1 + n_2 \nabla \mu_2 + n_3 \nabla \mu_3 = 0 \quad (16.4.14)$$

$$\mathbf{J}_1 \nu_1 + \mathbf{J}_2 \nu_2 + \mathbf{J}_3 \nu_3 = 0 \quad (16.4.15)$$

Предположим, что \mathbf{J}_3 и μ_3 — переменные растворителя, а \mathbf{J}_1 , μ_1 и \mathbf{J}_2 , μ_2 — переменные двух растворенных веществ, чья перекрестная диффузия нас интересует. Используя (16.4.14) и (16.4.15), из выражения для производства энтропии можно исключить \mathbf{J}_3 и μ_3 . Производство энтропии тогда может быть записано только через переменные двух растворенных веществ \mathbf{J}_1 , μ_1 и \mathbf{J}_2 , μ_2 (упр. 16.5):

$$\sigma = \mathbf{F}_1 \cdot \mathbf{J}_1 + \mathbf{F}_2 \cdot \mathbf{J}_2 \quad (16.4.16)$$

где термодинамические силы \mathbf{F}_1 и \mathbf{F}_2 имеют вид

$$\mathbf{F}_1 = -\frac{1}{T} \left[\nabla \mu_1 + \frac{n_1 \nu_1}{n_3 \nu_3} \nabla \mu_1 + \frac{n_2 \nu_2}{n_3 \nu_3} \nabla \mu_2 \right] \quad (16.4.17)$$

$$\mathbf{F}_2 = -\frac{1}{T} \left[\nabla \mu_2 + \frac{n_2 \nu_2}{n_3 \nu_3} \nabla \mu_2 + \frac{n_1 \nu_1}{n_3 \nu_3} \nabla \mu_1 \right] \quad (16.4.18)$$

Итак, запишем феноменологические соотношения:

$$\mathbf{J}_1 = L_{11} \mathbf{F}_1 + L_{12} \mathbf{F}_2 \quad (16.4.19)$$

$$\mathbf{J}_2 = L_{21} \mathbf{F}_1 + L_{22} \mathbf{F}_2 \quad (16.4.20)$$

Для проверки соотношений взаимности теперь надо связать L_{ik} и экспериментально измеряемые коэффициенты диффузии D_{ik} обобщенного закона Фика:

$$\mathbf{J}_1 = -D_{11} \nabla n_1 - D_{12} \nabla n_2 \quad (16.4.21)$$

$$\mathbf{J}_2 = -D_{21} \nabla n_1 - D_{22} \nabla n_2 \quad (16.4.22)$$

Следует отметить, что при $\mathbf{J}_2 = 0$ эти уравнения приводят к тому, что постоянный поток $\mathbf{J}_1 = \text{const}$, связанный с градиентом концентрации n_1 , вызывает градиент концентрации n_2 . Предположим, что потоки и градиенты концентраций направлены вдоль только одного направления, скажем x , так что все градиенты соответствуют производным по x . (Расширение последующих вычислений на трехмерный случай нетрудно сделать.) Поскольку химические потенциалы μ_k являются функциями n_k , можно переписать силы F_k через градиенты концентраций двух диффундирующих компонентов. Таким образом,

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial x} + \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \frac{\partial n_2}{\partial x} \quad (16.4.23)$$

Подобное соотношение может быть записано и для градиента μ_2 . Используя эти соотношения в (16.4.17) и (16.4.18) и подставляя их в (16.4.19) и (16.4.20), потоки \mathbf{J}_k могут быть записаны через градиенты n_k . После некоторых вычислений (упр. 16.6) могут быть получены следующие соотношения между коэффициентами диффузии и линейными коэффициентами Онсагера:

$$L_{11} = \frac{dD_{11} - bD_{12}}{ad - bc} \quad L_{12} = \frac{aD_{12} - cD_{11}}{ad - bc} \quad (16.4.24)$$

$$L_{21} = \frac{dD_{21} - bD_{22}}{ad - bc} \quad L_{22} = \frac{aD_{22} - cD_{21}}{ad - bc} \quad (16.4.25)$$

в которых

$$a = \left(1 + \frac{n_1 \nu_1}{n_3 \nu_3}\right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right) + \frac{n_2 \nu_2}{n_3 \nu_3} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right) \quad b = \left(1 + \frac{n_2 \nu_2}{n_3 \nu_3}\right) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right) + \frac{n_2 \nu_2}{n_3 \nu_3} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right) \quad (16.4.26)$$

$$c = \left(1 + \frac{n_1 \nu_1}{n_3 \nu_3}\right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right) + \frac{n_2 \nu_2}{n_3 \nu_3} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right) \quad d = \left(1 + \frac{n_2 \nu_2}{n_3 \nu_3}\right) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right) + \frac{n_2 \nu_2}{n_3 \nu_3} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right) \quad (16.4.27)$$

(Отметим, что единственное отличие (16.4.26) от (16.4.27) состоит в том, что производные $\partial/\partial n_1$ заменены на $\partial/\partial n_2$.) Эти соотношения могут быть записаны более компактно в матричной форме (упр. 16.7). Очевидно, смысл соотношений взаимности $L_{12} = L_{21}$ сводится к следующему:

$$aD_{12} + bD_{22} = cD_{11} + dD_{21} \quad (16.4.28)$$

Таблица 16.3. Экспериментальные данные по перекрестной диффузии в расплаве силиката и проверка соотношений взаимности Онсагера [1, 6, 7].

Система	$D_{11}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{12}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{21}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{22}, \text{м}^2/\text{с}$	L_{12}/L_{21}	T, K
CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂	$6,8 \cdot 10^{-11}$	$-2,0 \cdot 10^{-11}$	$-3,3 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$1,46 \pm 0,44$	1723
CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$-2,8 \cdot 10^{-11}$	$-4,2 \cdot 10^{-11}$	$7,3 \cdot 10^{-11}$	$1,46 \pm 0,44$	1773
CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$-4,6 \cdot 10^{-11}$	$-6,4 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,29 \pm 0,36$	1823

Таблица 16.4. Экспериментальные значения коэффициентов диффузии для системы толуол—хлорбензол—бромбензол при $T = 30^\circ\text{C}$ и проверка соотношений взаимности Онсагера [8]^{а)}

x_1	x_2	$D_{11} \times 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{12} \times 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{21} \times 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{22} \times 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	L_{12}/L_{21}
0,25	0,50	1,848	−0,063	−0,052	1,797	1,052
0,26	0,03	1,570	−0,077	−0,012	1,606	0,980
0,70	0,15	2,132	0,051	−0,071	2,062	0,942
0,15	0,70	1,853	0,049	−0,068	1,841	0,915

^{а)} x_1 — мольная доля толуола; x_2 — мольная доля хлорбензола.

Экспериментальные данные для некоторых трехкомпонентных систем приведены в табл. 16.3 и 16.4. Связь между химическими потенциалами и концентрациями не всегда точно известна, а достоверные измерения коэффициентов диффузии довольно затруднительны. Тем не менее видно, что в пределах ошибки эксперимента соотношения взаимности выполняются очень хорошо.

16.5. Химические реакции

В этом разделе рассмотрим линейные феноменологические соотношения применительно к химическим реакциям. Выполнение принципа детального равновесия, или микроскопической обратимости, неизбежно приводит к соотношениям Онсагера. Основная задача этого раздела состоит в установлении связи коэффициентов Онсагера с L_{ij} экспериментально измеряемыми константами скоростей реакций.

Производство энтропии, обусловленное химическими реакциями, определяется формулой

$$\sigma = \sum_k \frac{A_k}{T} \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right) = \sum_k \frac{A_k}{T} v_k \quad (16.5.1)$$

где v_k — скорость k -й реакции. Здесь *скорости реакций определены в единице объема*. В этом случае термодинамические силы определены как $F_k = (A_k/T)$, а потоки — как $J_k = v_k$. В гл. 9 мы видели, что *для химических реакций, которые могут быть определены как элементарные стадии*, скорость v и сродство A могут быть связаны с прямой и обратной реакциями следующими соотношениями:

$$v_k = (R_{kf} - R_{kr}) \quad (16.5.2)$$

$$A_k = RT \ln \left(\frac{R_{kf}}{R_{kr}} \right) \quad (16.5.3)$$

где R_{kf} и R_{kr} — скорости прямой и обратной k -й реакции, R — газовая постоянная. Используя (16.5.3) и (16.5.2), скорость v_k можно представить как

$$v_k = R_{kf} \left(1 - e^{A_k/RT} \right) \quad (16.5.4)$$

Это полезное выражение для обсуждения линейных феноменологических соотношений вблизи термодинамического равновесия. Важно иметь в виду, что (16.5.4) справедливо только для элементарной стадии. Отметим, что (16.5.3) включает принцип детального равновесия, или микроскопической обратимости, согласно которому в равновесии скорости прямой и обратной реакций каждой элементарной стадии равны (что приводит к соотношениям взаимности Онсагера). Кроме того, $\lim A_k \rightarrow \infty$ означает, что скорость полностью обусловлена прямой реакцией.

Поскольку коэффициент R_f надо еще установить, уравнение (16.5.4) *не определяет* скорость реакции v_k как функцию сродства A_k . Общее термодинамическое соотношение, связывающее скорости и сродство, отсутствует. Скорости реакций зависят от многих нетермодинамических факторов, таких, как, например, наличия катализаторов. (Катализаторы не оказывают влияние на состояние равновесия; поскольку катализатор изменяет прямую и обратную скорости в одинаковое число раз, то он не влияет и на сродство.) Однако вблизи термодинамического равновесия существуют общие линейные соотношения между этими величинами. В этом контексте общий вид линейного феноменологического соотношения принимает вид

$$v_k = \sum_j L_{kj} \frac{A_j}{T} \quad (16.5.5)$$

Как показано ниже, коэффициенты L_{kj} могут быть связаны с такими экспериментально измеряемыми величинами, как скорости реакций.

РЕАКЦИЯ, ПРОТЕКАЮЩАЯ В ОДНУ СТАДИЮ

Для простоты рассмотрим реакцию, которая протекает в одну стадию. Тогда (16.5.4) принимает вид

$$v = R_f(1 - e^{-A/RT}) \quad (16.5.6)$$

В равновесии $A = 0$. Обозначим через $R_{f,eq}$ равновесную скорость прямой реакции. Вдали от равновесия A имеет ненулевое значение. Под выражением «близко к равновесию» следует понимать, что

$$\frac{A}{RT} \ll 1 \quad (16.5.7)$$

Когда A мало по сравнению с RT и $R_f = R_{f,eq} + \Delta R_f$, то (16.5.6) можно разложить в ряд и получить линейное соотношение между v и A , пренебрегая такими малыми величинами, как произведение ΔR_f на A :

$$v = R_{f,eq} \frac{A}{RT} + \dots \quad (16.5.8)$$

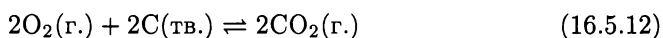
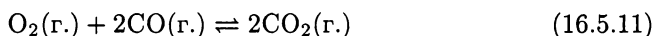
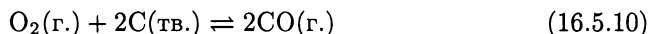
Сравнивая (16.5.8) с феноменологическим соотношением $v = LA/T$, получаем

$$L = \frac{R_{f,eq}}{R} = \frac{R_{r,eq}}{R} \quad (16.5.9)$$

При этом было учтено, что в равновесии скорости прямой и обратной реакций в каждой элементарной стадии равны.

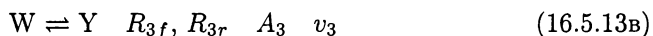
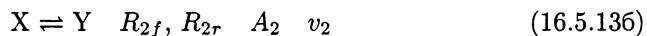
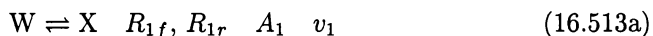
СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Когда система содержит много реагирующих компонентов и между ними протекает много реакций, не все реакции являются независимыми. Рассмотрим, например, следующие реакции:



Третья реакция является суммой первых двух реакций. Вследствие этого эти три реакции не являются независимыми. Термодинамически это означает, что *сродство третьей реакции есть сумма сродства первых двух*, о чем уже упоминалось в гл. 4 для произвольного числа реакций. Так как феноменологические соотношения записываются через независимые термодинамические силы, то должны использоваться только независимые величины сродства. Без потери общности можно рассматривать только сродство элементарных стадий, так как любая реакция может быть к ним сведена.

Если все химические реакции в системе являются независимыми, то вблизи равновесия каждая скорость v_k зависит только от соответствующего сродства, и равновесная скорость реакции определяется соотношением (16.5.8). Здесь отсутствуют перекрестно-связанные члены. В общем формализме перекрестные члены в химических реакциях появляются, когда полное число реакций не совпадает с числом независимых реакций. В этом случае сродство для некоторых реакций можно выразить как линейные функции сродства других реакций. Для простоты, но без потери общности, рассмотрим простую систему мономолекулярных реакций:



где индексы f и r относятся к прямой и обратной реакциям. Только две из этих трех реакций являются независимыми, поскольку третья может быть выражена как сумма первых двух. Следовательно,

$$A_1 + A_2 = A_3 \quad (16.5.14)$$

Производство энтропии в единице объема в этих трех реакциях определяется выражением

$$\sigma = v_1 \frac{A_1}{T} + v_2 \frac{A_2}{T} + v_3 \frac{A_3}{T} \quad (16.5.15)$$

Используя соотношение между сродством реакций (16.5.14), это выражение можно записать через два независимых сродства A_1 и A_2 :

$$\begin{aligned}\sigma &= (v_1 + v_3) \frac{A_1}{T} + (v_2 + v_3) \frac{A_2}{T} \\ &= v'_1 \frac{A_1}{T} + v'_2 \frac{A_2}{T} > 0\end{aligned}\quad (16.5.16)$$

где $v'_1 = v_1 + v_3$ и $v'_2 = v_2 + v_3$. Линейные феноменологические соотношения могут быть записаны через эти независимые скорости и сродство

$$v'_1 = L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T} \quad (16.5.17)$$

$$v'_2 = L_{21} \frac{A_1}{T} + L_{22} \frac{A_2}{T} \quad (16.5.18)$$

Используя общее соотношение (16.5.4) между скоростями v_k и сродством A_k , можно получить соотношение между феноменологическими коэффициентами L_{ik} и экспериментально измеряемыми скоростями реакций. Например, вблизи равновесия при $(A_k/RT) \ll 1$ можно, используя тот факт, что вблизи равновесия $R_{kf} \approx R_{kf,eq}$ — скорость прямой реакции в равновесии, можно записать v'_1 как

$$\begin{aligned}v'_1 &= v_1 + v_3 = R_{1f} \left(1 - e^{-A_1/RT}\right) + R_{3f} \left(1 - e^{-A_3/RT}\right) \\ &\approx R_{1f,eq} \frac{A_1}{RT} + R_{3f,eq} \frac{A_3}{RT} = \left(\frac{R_{1f,eq} + R_{3f,eq}}{R}\right) \frac{A_1}{T} + \frac{R_{3f,eq}}{R} \frac{A_3}{T}\end{aligned}\quad (16.5.19)$$

Сравнивая (16.5.19) с (16.5.17), видим, что

$$L_{11} = \left(\frac{R_{1f,eq} + R_{3f,eq}}{R}\right) \quad \text{и} \quad L_{12} = \frac{R_{3f,eq}}{R} \quad (16.5.20)$$

Подобным образом, легко показать, что

$$L_{22} = \left(\frac{R_{2f,eq} + R_{3f,eq}}{R}\right) \quad \text{и} \quad L_{21} = \frac{R_{3f,eq}}{R} \quad (16.5.21)$$

Итак, можно связать феноменологические коэффициенты L_{ik} со скоростями реакций в равновесии. Очевидно, что $L_{12} = L_{21}$. Так как принцип детального равновесия, или микроскопической обратимости, включается в формализм через $R_{3f} = R_{3r} = R_{3f,eq}$, то соотношения взаимности Онсагера выполняются.

ДРУГАЯ ФОРМА ЗАПИСИ σ

Из вышеизложенного следует, что производство энтропии можно выразить через A_2 и A_3 вместо A_1 и A_2 . Единый способ записи производства энтропии отсутствует. Каким бы способом не были выбраны независимые сродства и

скорости, могут быть получены соответствующие феноменологические соотношения. Производство энтропии σ может быть записано через различные наборы независимых скоростей реакций и сродство:

$$\sigma = \sum_k v_k \frac{A_k}{T} = \sum_k v'_k \frac{A'_k}{T} > 0 \quad (16.5.22)$$

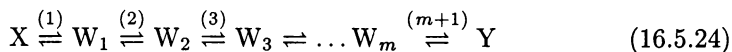
Примеры такой записи — уравнения (16.5.15) и (16.5.16). Число независимых реакций ограничено числом реагирующих компонентов. В однородных системах, в которых изменение концентраций всех реагирующих компонентов определяется только химическими реакциями, для определения состояния системы вместо концентрации n_k можно выбрать степень полноты реакции ξ_k . Химический потенциал μ_k — функция ξ_k , p и T . Однако, так как степень полноты реакции связывает изменения, как минимум, двух компонентов, в системах, содержащих r реагирующих веществ, имеется максимум $(r - 1)$ независимых степеней полноты реакций ξ_k . Таким образом, все химические потенциалы могут быть выражены через функцию $\mu_k(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{r-1}, p, T)$. Откуда следует, что при любых заданных давлении p и температуре T имеется только $(r - 1)$ независимых степеней полноты реакций. Так как сродство A_k — линейная функция химических потенциалов, *в системе с r реагирующими компонентами могут быть максимум $(r - 1)$ независимых величин сродства*. (Иногда этот факт выводится с использованием «закона сохранения масс» в химических реакциях. Несмотря на то что это может быть справедливо в обычных химических реакциях, этот аргумент не сохраняет общность, например, для ядерных реакций, когда массы изменяются. В действительности, масса связана с химической реакцией, главным следствием которой является изменение числа молекул различных реагирующих компонентов.)

ЛИНЕЙНОСТЬ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЯХ РЕАКЦИЙ

Было показано, что линейные феноменологические соотношения справедливы для химических реакций со сродством A , удовлетворяющим условию $A/RT \ll 1$. Однако, если полная химическая реакция



содержит m промежуточных стадий W_1, W_2, \dots, W_m , использование линейности может быть еще оправдано, даже если не выполняется условие $A/RT \ll 1$. Предположим, что полная реакция (16.5.23) протекает через последовательность реакций:



Производство энтропии для этого набора $(m + 1)$ реакций равно

$$T\sigma = A_1 v_1 + A_2 v_2 + \dots A_{m+1} v_{m+1} \quad (16.5.25)$$

Если промежуточные компоненты W_k быстро взаимопревращаются, то скорость каждой из этих реакций определяется скоростью наиболее медленной реакции, которая называется **скоростьюлимитирующей**. Пусть последняя реакция $W_m \rightleftharpoons Y$ и есть скоростьюлимитирующая. Запишем кинетические уравнения:

$$\frac{d[X]}{dt} = -v_1, \quad \frac{d[W_1]}{dt} = v_1 - v_2, \quad \frac{d[W_2]}{dt} = v_2 - v_3, \quad \dots \quad \frac{d[Y]}{dt} = v_{m+1} \quad (16.5.26)$$

Из-за быстрой взаимопревращаемости можно предположить, что стационарное состояние устанавливается для $[W_k]$, так что $d[W_k]/dt \approx 0$. (Такое предположение используется, например, при выводе закона Михаэлиса—Ментен в ферментивной кинетике.) Это означает, что

$$v_1 = v_2 = \dots = v_{m+1} = v \quad (16.5.27)$$

Тогда производство энтропии системы принимает вид

$$T\sigma = (A_1 + A_2 + \dots + A_{m+1})v = Av \quad (16.5.28)$$

где полное сродство

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_{m+1} \quad (16.5.29)$$

Если $A_k/RT \ll 1$ для каждой из $(m+1)$ реакций, то попадаем в область применимости линейных феноменологических законов, так что из (16.5.8) имеем

$$v_1 = R_{1f,eq} \frac{A_1}{RT} \quad v_2 = R_{2f,eq} \frac{A_2}{RT} \quad v_{m+1} = R_{(m+1)f,eq} \frac{A_{m+1}}{RT} \quad (16.5.30)$$

где $R_{1f,eq}$ — равновесная скорость прямой реакции (1) на схеме (16.5.24) и т. д.

В приведенном случае, даже если $A = \sum_{k=1}^{m+1} A_k \gg RT$, применимы линейные феноменологические соотношения. Используя (16.5.27), (16.5.28) и (16.5.30), с помощью несложных преобразований (упр. 16.9) получаем

$$v = \frac{R_{\text{эфф}}}{RT} A \quad (16.5.31)$$

где «эффективная скорость реакции» $R_{\text{эфф}}$ определяется как

$$\frac{1}{R_{\text{эфф}}} = \frac{1}{R_{1f,eq}} + \frac{1}{R_{2f,eq}} + \frac{1}{R_{3f,eq}} + \dots + \frac{1}{R_{(m+1)f,eq}} \quad (16.5.32)$$

Так как полная реакция является результатом многих элементарных стадий, то соотношение $v = R_{\text{эфф}}(1 - e^{-A/RT})$ не выполняется.

Хотя при выводе (16.5.31) мы рассматривали систему мономолекулярных реакций (16.5.24), полученный результат имеет более общее обоснование. Таким образом, *линейное феноменологическое соотношение справедливо для полной реакции, если $A/RT \ll 1$ для каждой элементарной стадии и если концентрации веществ в промежуточных стадиях не изменяются.*

16.6. Теплопроводность в анизотропных твердых телах

В анизотропных твердых телах поток теплоты может отличаться по направлению от градиента температуры; температурный градиент в одном направлении может вызывать тепловой поток в другом направлении. Производство энтропии определяется выражением

$$\sigma = \sum_{i=1}^3 \mathbf{J}_{qi} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (16.6.1)$$

где x_i — декартовы координаты. Феноменологические законы для такой системы имеют вид

$$\mathbf{J}_{qi} = \sum_k L_{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) = \sum_k \left(\frac{-L_{ik}}{T^2} \right) \frac{\partial T}{\partial x_k} \quad (16.6.2)$$

Для анизотропных твердых тел теплопроводность является тензором второго ранга. Эмпирический закон Фурье в этом случае записывается как

$$\mathbf{J}_{qi} = - \sum_k \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \quad (16.6.3)$$

Сравнение (16.6.2) с (16.6.3) приводит к следующему:

$$L_{ik} = T^2 \kappa_{ik} \quad (16.6.4)$$

Соотношение взаимности $L_{ik} = L_{ki}$ тогда означает, что

$$\kappa_{ik} = \kappa_{ki} \quad (16.6.5)$$

т. е. теплопроводность является симметричным тензором. Для многих твердых тел из симметрии их кристаллической структуры следует, что $\kappa_{ik} = \kappa_{ki}$. Однако это вовсе не означает подтверждения соотношений взаимности, поскольку из тригональной (C_3, C_{3i}), тетрагональной (C_4, S_4, C_{4h}) и гексагональной (C_6, C_{3h}, C_{6h}) симметрии кристаллов вытекает, что

$$\kappa_{12} = -\kappa_{21} \quad (16.6.6)$$

Если соотношения взаимности справедливы, то

$$\kappa_{12} = \kappa_{21} = 0 \quad (16.6.7)$$

Уравнение (16.6.6) подразумевает, что температурный градиент в направлении x вызывает поток теплоты в положительном направлении y , но градиент в направлении y вызывает поток теплоты в отрицательном направлении x . Из соотношения взаимности Онсагера следует, что это невозможно. Метод экспериментальной проверки этого соотношения принадлежит Войту и Кюри (рис. 16.3). Другой метод основан на работе Миллера [1]. Для кристаллов апатита (фосфата кальция) и доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) найдено $(\kappa_{12}/\kappa_{11}) < 0,0005$ [1], что подтверждает справедливость соотношений взаимности.

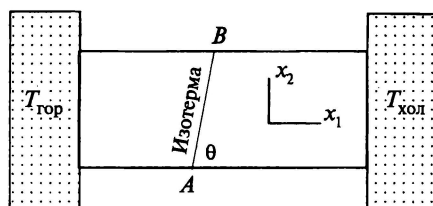


Рис. 16.3. Метод Кюри и Войта проверки соотношений взаимности для анизотропной теплопроводности. Пусть анизотропное твердое тело с такой симметрией кристаллов, что $\kappa_{12} = -\kappa_{21}$, помещено между двумя тепловыми резервуарами с температурами $T_{\text{гор}}$ и $T_{\text{хол}}$. Если соотношение взаимности выполняется, то $\kappa_{12} = \kappa_{21} = 0$, и изотерма перпендикулярна оси x_1 , т. е. $\theta = 90^\circ$.

16.7. Электрокинетические явления. Соотношение Саксена

Электрокинетические явления соответствуют взаимодействию между электрическим током и потоком вещества. Рассмотрим два сосуда 1 и 2, разделенные пористой перегородкой. Если между двумя сосудами приложено напряжение V (рис. 16.4), то ток течет до тех пор, пока разность давлений Δp не примет стационарного значения. Эта разность давлений называется *электроосмотическим давлением*. Наоборот, если поток жидкости J из одного сосуда в другой создается поршнем, то между электродами протекает электрический ток, называемый *током течения*. Как и раньше, термодинамическое описание этих эффектов начинается с формулы для производства энтропии при вышеприведенных условиях. В этом случае имеем существенно дискретную систему, в которой отсутствуют градиенты, но имеется разность химических потенциалов между двумя сосудами¹⁾. Для дискретных систем производство энтропии в единице объема σ заменяется на полное производство энтропии $d_i S/dt$. Кроме того, энтропия, произведенная потоком из сосуда 1 в сосуд 2, может быть формально представлена как химическая реакция, для которой разность электрехимических потенциалов превращается в сродство. Таким образом,

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{\tilde{A}_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \quad (16.7.1)$$

где

$$\tilde{A}_k = (\mu_k^1 + z_k F \phi^1) - (\mu_k^2 + z_k F \phi^2) \quad (16.7.2)$$

$$d\xi_k = -dn_k^1 = dn_k^2 \quad (16.7.3)$$

В этих уравнениях верхние индексы указывают на два объема; z_k — заряд иона компонента k , F — постоянная Фарадея и ϕ — электрический потенциал. Для относительно малой разности давлений между двумя сосудами, так как $(\partial\mu_k/\partial p) = \nu_k$ — парциальный молярный объем, можно записать

$$(\mu_k^1 - \mu_k^2) = \nu_k \Delta p \quad (16.7.4)$$

¹⁾Такую неравновесную систему называют прерывной. Существуют такие **непрерывные системы**, в которых интенсивные свойства являются непрерывной функцией пространственных координат, и **однородные системы**, в которых интенсивные свойства не изменяются во времени. — Прим. ред.

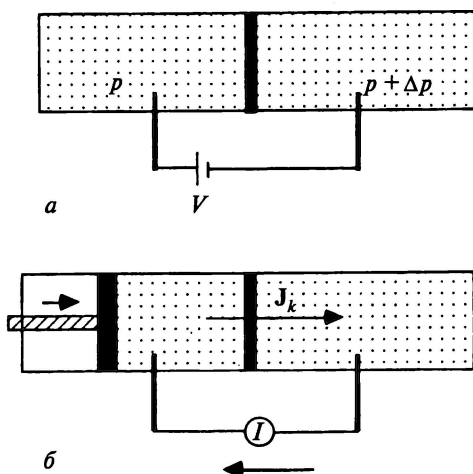


Рис. 16.4. Электрокинетические явления. Две ячейки с электролитами разделены пористой перегородкой или капилляром. *а* — приложенный потенциал V создает разность давлений Δp , называемую *электроосмотическим давлением*; *б* — если поток жидкости из одной ячейки в другую создается поршнем, то возникает электрический ток I , называемый *током течения*.

Уравнение (16.7.5) может быть теперь преобразовано

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_k \left(-\nu_k \frac{dn_k^1}{dt} \right) \Delta p + \frac{1}{T} \sum_k (-I_k) \Delta \phi \quad (16.7.5)$$

где $\Delta \phi = \phi^1 - \phi^2$ и $I_k = z_k F dn_k^1/dt$ — электрический ток, обусловленный потоком компонента k . Уравнение (16.7.5) можно записать в компактной форме, если объединить поток вещества и поток ионов:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{J \Delta p}{T} + \frac{I \Delta \phi}{T} \quad (16.7.6)$$

где

$$\text{«объемный поток» } J = - \sum_k \nu_k \frac{dn_k^1}{dt} \quad (16.7.7)$$

$$\text{электрический ток } I = - \sum_k I_k \quad (16.7.8)$$

Феноменологические уравнения и соотношения взаимности, следующие из (16.7.6), имеют вид

$$I = L_{11} \frac{\Delta \phi}{T} + L_{12} \frac{\Delta p}{T} \quad (16.7.9)$$

$$J = L_{21} \frac{\Delta \phi}{T} + L_{22} \frac{\Delta p}{T} \quad (16.7.10)$$

$$L_{12} = L_{21} \quad (16.7.11)$$

Экспериментально могут быть измерены следующие величины:

- потенциал течения

$$\left(\frac{\Delta\phi}{\Delta p}\right)_{I=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (16.7.12)$$

- электроосмос

$$\left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta p=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (16.7.13)$$

- электроосмотическое давление

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta\phi}\right)_{J=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \quad (16.7.14)$$

- ток течения

$$\left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta\phi=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (16.7.15)$$

Из соотношений взаимности $L_{12} = L_{21}$ и (16.7.12–16.7.15) следует, что

$$\left(\frac{\Delta\phi}{\Delta p}\right)_{I=0} = -\left(\frac{J}{I}\right)_{\Delta p=0} \quad (16.7.16)$$

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta\phi}\right)_{J=0} = -\left(\frac{I}{J}\right)_{\Delta\phi=0} \quad (16.7.17)$$

Эти два соотношения, называемые соотношениями Саксена, были первоначально получены на основании кинетических соображений для частных случаев, однако при использовании формализма неравновесной термодинамики их справедливость имеет более общий характер.

16.8. Термодиффузия

Взаимодействие между потоками теплоты и вещества вызывают два эффекта: **эффект Соре** и **эффект Дюфура**. В эффекте Соре поток теплоты порождает поток вещества. В эффекте Дюфура при смешении газов выделяется теплота. В данном случае соотношения взаимности могут быть получены, если воспользоваться выражением для производства энтропии при диффузии и теплопроводности:

$$\begin{aligned} \sigma &= \mathbf{J}_u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{k=1}^w \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T}\right) \\ &= \left(\mathbf{J}_u - \sum_{k=1}^w \mathbf{J}_k \mu_k\right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{k=1}^w \mathbf{J}_k \cdot \frac{1}{T} \nabla \mu_k \end{aligned} \quad (16.8.1)$$

Однако, как бы того ни хотелось, это выражение не разделяет полностью градиент температуры и градиент концентрации, поскольку $\nabla\mu_k$ является функцией T , n_k и p . Явную форму $\nabla\mu_k$ можно записать, используя соотношение

$$d\mu_k = (d\mu_k)_{p,T} + \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial T}\right)_{n_k,p} dT + \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial p}\right)_{n_k,T} dp \quad (16.8.2)$$

где $(d\mu_k)_{p,T} = \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial n_k}\right)_{p,T} dn_k$ — изменение только из-за концентраций.

Тогда

$$\left(\frac{\partial\mu_k}{\partial T}\right)_{n_k,p} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial}{\partial n_k} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)\right)_{p,T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{p,T}$$

Таким образом, (16.8.2) можно записать как

$$d\mu_k = (d\mu_k)_{p,T} - S_k dT + \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial p}\right)_{n_k,T} dp \quad (16.8.3)$$

где парциальная молярная энтропия $S_k = (\partial S / \partial n_k)_{p,T}$ (разд. 5.5). Здесь рассматриваются системы в состоянии механического равновесия, для которых $dp = 0$. Так как изменение некой величины Y по координате можно записать как $dY = (\nabla Y) \cdot d\mathbf{r}$, то, используя (16.8.3), получаем

$$\begin{aligned} \nabla\mu_k &= (\nabla\mu_k)_{p,T} - S_k \nabla T \\ &= (\nabla\mu_k)_{p,T} + S_k T^2 \nabla \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (16.8.4)$$

Предполагается, что система находится в механическом равновесии, причем учитывается, что $dp = 0$. Подставим (16.8.4) в (16.8.1):

$$\sigma = \left(\mathbf{J}_u - \sum_{k=1}^w \mathbf{J}_k (\mu_k + TS_k) \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^w \mathbf{J}_k \cdot \frac{1}{T} (\nabla\mu_k)_{p,T} \quad (16.8.5)$$

Теперь, используя $G = H - TS$, легко увидеть, что $\mu_k + TS_k = H_k$, где парциальная молярная энтальпия $H_k = (\partial H / \partial n_k)_{p,T}$. Используя такое определение, поток теплоты, учитывающий поток вещества, может быть определен как

$$\mathbf{J}_q \equiv \mathbf{J}_u - \sum_{k=1}^w H_k \mathbf{J}_k \quad (16.8.6)$$

В замкнутой системе при постоянном объеме изменение энтальпии из-за изменения состава равно обмену теплоты с внешней средой. В открытой системе при фиксированном объеме обмен теплоты определяется разностью между изменениями энергии и энтальпии, обусловленными потоком вещества. Вектор

\mathbf{J}_q , определенный в (16.8.6), называется **приведенным тепловым потоком**. В терминах \mathbf{J}_q производство энтропии может быть записано как

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^w \mathbf{J}_k \cdot \frac{(\nabla \mu_k)_{T,p}}{T} \quad (16.8.7)$$

Для простоты рассмотрим двухкомпонентную систему. Как уже отмечалось в разд. 16.4 для диффузии, в силу соотношения Гиббса—Дюгема при постоянных p и T химические потенциалы не являются независимыми. Из (16.4.5) получаем

$$n_1(\nabla \mu_1)_{p,T} + n_2(\nabla \mu_2)_{p,T} = 0 \quad (16.8.8)$$

Кроме того, в отсутствие объемного потока из (16.4.6) получаем условие

$$\mathbf{J}_1 \nu_1 + \mathbf{J}_2 \nu_2 = 0 \quad (16.8.9)$$

Как и при выводе (16.4.8), соотношения (16.8.8) и (16.8.9) могут быть использованы в (16.8.7), так что

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \mathbf{J}_1 \cdot (\nabla \mu_1)_{p,T} \quad (16.8.10)$$

Теперь можно записать феноменологические соотношения для потоков теплоты и вещества:

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - L_{q1} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) (\nabla \mu_1)_{p,T} \quad (16.8.11)$$

$$\mathbf{J}_1 = L_{1q} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - L_{11} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) (\nabla \mu_1)_{p,T} \quad (16.8.12)$$

Чтобы связать эти выражения с законами теплопроводности Фурье и законами диффузии Фика, запишем градиенты как $\nabla \mu_1 = (\partial \mu_1 / \partial n_1) \nabla n_1$ и $\nabla(1/T) = -(1/T^2) \nabla T$, так что два потока принимают вид:

$$\mathbf{J}_q = -\frac{L_{qq}}{T^2} \nabla T - L_{q1} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \nabla n_1 \quad (16.8.13)$$

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{L_{1q}}{T^2} \nabla T - L_{11} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \nabla n_1 \quad (16.8.14)$$

Теперь можно определить коэффициенты диффузии и теплопроводности

$$D_1 = L_{11} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \quad \kappa = \frac{L_{qq}}{T^2} \quad (16.8.15)$$

и получить соотношения взаимности

$$L_{q1} = L_{1q} \quad (16.8.16)$$

Перекрытый поток $-(L_{1q}/T^2)\nabla T$ обычно представляется как $-n_1 D_T \nabla T$, в котором D_T — коэффициент термодиффузии, так что поток вещества пропорционален n_1 . Отношение коэффициента термодиффузии к коэффициенту обычной диффузии называется коэффициентом Соре¹⁾.

$$s_T = \frac{D_T}{D_1} = \frac{L_{1q}}{D_1 T^2 n_1} \quad (16.8.17)$$

В закрытой системе с градиентом температуры (рис. 16.5) из-за потоков теплоты устанавливаются градиенты концентраций. Полагая $\mathbf{J}_1 = 0$, можно получить стационарную величину градиента концентрации

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{L_{1q}}{T^2} \nabla T - D_1 \nabla n_1 = 0 \quad (16.8.18)$$

Поскольку $L_{1q}/T^2 = n_1 D_T$, отношение градиентов запишем следующим образом:

$$\frac{\nabla n_1}{\nabla T} = -\frac{n_1 D_T}{D_1} = -n_1 s_T \quad (16.8.19)$$

¹⁾ При описании процесса термодиффузии используют несколько характеристик. Вызвано это тем, что история открытия термодиффузии и родственных ей явлений растянулась почти на сто лет. Вначале стали известны термоэлектрические явления, связанные с термодиффузией электронов. К ним относятся эффекты Зеебека (1821), Пельтье (1834), Томсона (1854). В 1856 г. Людвиг обнаружил термодиффузию в жидкостях, в 1873 г. Дюфур впервые наблюдал диффузионный термоэффект. Эксперименты Людвиг и Дюфура не произвели большого впечатления на ученых того времени и были забыты, а затем обнаруженные ими явления были открыты вновь. Термодиффузию жидких смесей снова открыл и более подробно исследовал в 1879–1881 гг. Соре, диффузионный термоэффект — в 1942 г. Клузиус и Вальдман.

В 1911 г. Энског и независимо от него Чепмен разрабатывали кинетическую теорию неоднородных газов. Ими теоретически было установлено, что диффузия в газовой смеси может быть вызвана не только градиентом концентрации, но и градиентом температуры. Этот вывод оказался современникам неожиданным и ему не верили до тех пор, пока он в 1917 г. не был подтвержден экспериментально Чепменом и Дутсоном.

В молекулярной теории газов и жидкостей помимо коэффициента термодиффузии D_T , так же используют величину D_T/D обозначаемую через k_T и называемую термодиффузионным отношением. Причем в отличие от данной книги и других монографий по неравновесной термодинамике термодиффузионное отношение k_T — безразмерная величина, т. е. считается, что D_T имеет размерность коэффициента диффузии. Из молекулярно-кинетической теории известно, что k_T является сложной функцией концентрации и наряду с другими сомножителями, зависящими от состава раствора, содержит сомножитель, равный произведению концентраций. Поэтому для ослабления концентрационной зависимости для характеристики процесса вводят новую величину — термодиффузионный фактор α_T (иногда называемый постоянной термодиффузии)

$$\alpha_T = k_T/x_1 x_2 \quad (\text{где } x_i \text{ — мольные доли})$$

Исторически сложилось так, что при описании процесса в жидкостях используют еще один коэффициент Соре

$$s_T = \alpha_T/T$$

который отличается от коэффициента Соре, используемого в данной книге, на множитель $1/x_1 x_2$. — Прим. ред.

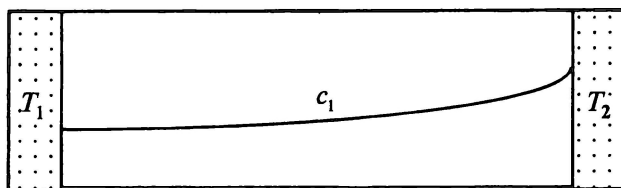


Рис. 16.5. Термодиффузия. Градиент температуры и обусловленный этим поток теплоты вызывает градиент концентрации.

Коэффициент Соре имеет размерность T^{-1} . В общем случае он мал и составляет от 10^{-2} до 10^{-3} для электролитов, неэлектролитов и газов [10], но в полимерных растворах может принимать большие значения. Явление термодиффузии может использоваться при разделении изотопов [11]¹⁾.

Поток теплоты, вызываемый потоком вещества, определяется **коэффициентом Дюфура** D_d . Поскольку теплота сопровождает поток вещества и пропорциональна концентрации n_1 , коэффициент Дюфура определяется как

$$n_1 D_d = L_{q1} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \quad (16.8.20)$$

Так как $L_{1q}/T^2 = n_1 D_T$, то соотношение взаимности Онсагера $L_{1q} = L_{q1}$ определяет отношение коэффициента Дюфура и к коэффициенту термодиффузии:

$$\frac{D_d}{D_T} = T \left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \quad (16.8.21)$$

Это соотношение было подтверждено экспериментально.

Таким образом, неравновесная термодинамика представляет обобщенную теорию необратимых процессов. Соотношения взаимности Онсагера являются общими и справедливыми для всех систем, в которых выполняются линейные феноменологические соотношения.

¹⁾ В одноступенчатом процессе сдвиг концентраций не велик. Практическое значение термодиффузия приобрела в результате работ Клузиуса и Диккеля (1938), которые предложили усилить разделительный эффект конвекционными потоками. В разработанной ими **термогравитационной колонне** характерной особенностью является наличие двух противоположно направленных потоков (противотока), между которыми происходят тепло- и массообмен и переход на концах аппарата одного потока в другой, так называемое «обращение фаз».

В термогравитационных колоннах были разделены изотопы инертных газов, кислорода, хлора в HCl . В научно-исследовательском центре Министерства военно-морского флота США в 1943 г. Абельсон повысил концентрацию урана-235 в жидком гексафториде урана от 0,7 до 91,4%. Фирмой «Стандарт Ойл» запатентован впечатляющий результат по термодиффузионному разделению циклогексана и 2,4-диметилпентана, температуры кипения которых различаются на $0,24^\circ\text{C}$. Из этих веществ, содержащих примерно по 1% примесей, был приготовлен 50%-ный раствор, который поместили в термогравитационную колонну длиной 1,5 м. Перепад температур на зазоре составлял 23 К. После достижения стационарного состояния были отобраны фракции, представляющие собой более чистые вещества, чем исходные. — *Прим. ред.*

Литература

1. Miller D. G. Thermodynamics of irreversible processes. Chem. Rev., **60**, 15–37 (1960).
2. Thomson W. Proc. R. Soc. (Edinburgh), **3**, 225 (1854).
3. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes I. Phys. Rev., **37**, 405–426 (1931).
4. Curie P. Oeuvres de Pierre Curie. — Paris: Gauthiers-Villars, 1908.
5. Prigogine I. Etude Thermodynamique des Processus Irreversibles. — Liège: Desoer, 1947. (Русский перевод: Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. — М.: ИЛ, 1960.)
6. Sugawara H., Nagata K., Goto K. Metall. Trans. B., **8**, 605 (1977).
7. Spera F. J., Trial A. Verification of the Onsager reciprocal relations in molten silicate solution. Science, **259**, 204–206 (1993).
8. Kett T. K., Anderson D. K. Ternary isothermal diffusion and the validity of the Onsager reciprocal relations. J. Phys. Chem., **73**, 1268–1274 (1969).
9. Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. — N.Y.: John Wiley, 1967.
10. Jost J. Diffusion in Solids, Liquids and Gases. — N.Y.: Academic Press, 1960.
11. Jones R. C., Furry W. H. The separation of isotopes by thermal diffusion. Rev. Mod. Phys., **18**, 151–224 (1946). (Русский перевод: Джонс К., Ферри В. Разделение изотопов методом термодиффузии. — М.: ИЛ, 1947.)

Дополнительная литература

- Katchalsky A. Nonequilibrium Thermodynamics and Biophysics. — Cambridge, MA.: Harvard University Press, 1965.
- De Groot S. R., Masur P. Non-Equilibrium Thermodynamics. — Amsterdam: North Holland, 1969. (Русский перевод: Де Гроот С. Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964.)
- Forland K. S. Irreversible Thermodynamics: Theory and Applications. — N.Y.: John Wiley, 1988.
- Haase R. Thermodynamics of Irreversible Processes. — N.Y.: Dover, 1990. (Русский перевод: Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. — М.: Мир, 1967.)
- Kuiken G. D. C. Thermodynamics of Irreversible Processes. — N.Y.: John Wiley, 1994.
- Landsberg P. T. Nature, **238**, 229–231 (1972).
- Samohyl I. Thermodynamics of Irreversible Processes in Fluid Mixtures: Approached by Rational Thermodynamics. — Leipzig: B. G. Teubner, 1987.
- Стратонович П. Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. — М.: Наука, 1994.
- Wisniewski S. Thermodynamics of Nonequilibrium Processes. — Dordrecht: D. Reidel, 1976.
- Об эволюции концентрации к стационарному состоянию в случае тепловой диффузии: De Groot S. R. Physica, **9**, 699 (1952).
- О стационарных состояниях с тепловой диффузией и химическими реакциями: Prigogine I., Buess R. in: Acad. R. Belg., **38**, 711 (1952).

Упражнения

16.1. Для положительно определенной 2×2 -матрицы покажите, что должно выполняться (16.1.9).

16.2. Приведите примеры выполнения равенства (16.2.11), предложенного Онсагером. Приведите примеры, когда оно несправедливо.

16.3. По данным табл. 16.2 для разумных значений градиентов оцените перекрестно-диффузионный поток одного компонента, обусловленный градиентом другого.

16.4. Получите (16.4.7) из (16.4.1) и (16.4.5).

16.5. Для диффузии в трехкомпонентной системе покажите, что производство энтропии равно

$$\sigma = \mathbf{F}_1 \cdot \mathbf{J}_1 + \mathbf{F}_2 \cdot \mathbf{J}_2$$

где термодинамические силы \mathbf{F}_1 и \mathbf{F}_2 равны

$$\mathbf{F}_1 = -\frac{1}{T} \left[\nabla \mu_1 + \frac{n_1 \nu_1}{n_3 \nu_3} \nabla \mu_1 + \frac{n_2 \nu_1}{n_3 \nu_3} \nabla \mu_2 \right]$$

$$\mathbf{F}_2 = -\frac{1}{T} \left[\nabla \mu_2 + \frac{n_2 \nu_2}{n_3 \nu_3} \nabla \mu_2 + \frac{n_1 \nu_2}{n_3 \nu_3} \nabla \mu_1 \right]$$

16.6. Для диффузии в трехкомпонентной системе покажите, что феноменологические коэффициенты определяются формулами (16.4.24)–(16.4.27). (Можете использовать программы Mathematica или Maple.)

16.7. Для диффузии в трехкомпонентной системе запишите уравнения (16.4.17)–(16.4.27) в матричных обозначениях.

16.8. Для одной из реакций, приведенных в гл. 9, определите условия, при которых могут быть использованы линейные феноменологические соотношения.

16.9. Используя (16.5.27), (16.5.28) и (16.5.30), покажите, что может быть получено линейное феноменологическое соотношение $\nu = (R_{\text{эфф}}/RT)A$ (уравнение 16.5.31), в котором эффективная скорость реакции $R_{\text{эфф}}$ определяется выражением

$$\frac{1}{R_{\text{эфф}}} = \frac{1}{R_{1f,eq}} + \frac{1}{R_{2f,eq}} + \frac{1}{R_{3f,eq}} + \cdots + \frac{1}{R_{(m+1)f,eq}}$$

17 НЕРАВНОВЕСНЫЕ СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ. ЛИНЕЙНЫЙ РЕЖИМ

17.1. Стационарные состояния в неравновесных условиях

Система может находиться в неравновесном состоянии благодаря потокам энергии и вещества. В предыдущей главе приведены примеры неравновесных систем в линейном режиме. Для понимания природы неравновесных состояний в этой главе изучим более детально некоторые из этих систем. В общем случае система вдали от состояния термодинамического равновесия не обязана находиться в стационарном (не зависящем от времени) состоянии. Действительно, как мы увидим в гл. 18 и 19, находящаяся вдали от равновесия система, для которой линейные феноменологические соотношения не выполняются, может проявлять очень сложное поведение, такое, как колебания концентраций, распространение волн и даже хаос. В линейном режиме, однако, все системы приходят к стационарному состоянию, в котором производство энтропии постоянно. Для лучшего понимания причин возникновения энтропии и появляющегося в неравновесном стационарном состоянии в линейном режиме потока энтропии рассмотрим несколько простых примеров.

ГРАДИЕНТЫ ТЕПЛОТЫ

Рассмотрим систему длиной L , которая находится в контакте с одной стороны с горячим тепловым резервуаром с температурой $T_{\text{гор}}$, а с другой, — с холодным резервуаром с температурой $T_{\text{хол}}$ (рис. 17.1). Производство энтропии, вызванное потоком теплоты, уже обсуждалось в разд. 3.5 и более детально в гл. 16, но при этом не рассматривался подробно баланс энтропии. Для нашей системы предположим, что происходит только один необратимый процесс — теплопроводность. Используя табл. 15.1 для потоков и сил, видим, что производство энтропии в единице объема для такой системы составляет

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \quad (17.1.1)$$

Если предположить, что температурные градиенты направлены вдоль оси x , то σ на единицу длины определяется выражением

$$\sigma(x) = J_{qx} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T(x)} = -J_{qx} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T(x)}{\partial x} \quad (17.1.2)$$

Полное производство энтропии равно

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_0^L \sigma(x) dx = \int_0^L J_q \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T} \right) dx \quad (17.1.3)$$

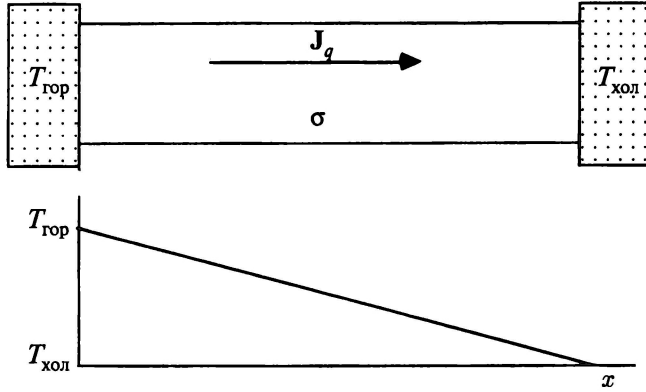


Рис. 17.1. Пример наличия градиента температуры, поддерживаемого постоянным потоком теплоты. В стационарном состоянии поток энтропии $J_{s,\text{out}} = d_i S/dt + J_{s,\text{in}}$, где $J_{s,\text{out}}$ — энтропия, вытекающая из системы, $J_{s,\text{in}}$ — энтропия, поступающая в систему. Стационарное состояние может быть получено как решение уравнения Фурье для теплопроводности или с использованием теоремы минимума производства энтропии. Оба метода приводят к линейной зависимости температуры $T(x)$ от координаты x .

Такая система достигает состояния со стационарным распределением температуры и однородным тепловым потоком \mathbf{J}_q . (Стационарная температура $T(x)$ подразумевает, что тепловой поток однороден; в противном случае имело бы место накопление или расход теплоты, что, в свою очередь, привело бы к временной зависимости температуры.) Эволюция температурного распределения может быть получена явно с помощью закона теплопроводности Фурье:

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q \quad \mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T \quad (17.1.4)$$

в котором C — теплоемкость единицы объема, κ — коэффициент теплопроводности. Первое из этих уравнений выражает сохранение энергии, когда изменение энергии обусловлено только теплопроводностью. (В понимании Фурье, который поддерживал теорию теплорода, это уравнение выражало сохранение теплоты.) В одномерном случае эти два уравнения могут быть объединены:

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (17.1.5)$$

Отсюда видно, что стационарное состояние, т.е. когда $\partial T/\partial t = 0$, есть такое состояние, когда $T(x)$ — линейная функция от x (рис. 17.1) и $\mathbf{J}_q = \text{const.}$ Стационарное состояние означает также, что все другие термодинамические величины, такие, как полная энтропия S системы, постоянны, т.е.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = 0 \quad (17.1.6)$$

Полная энтропия может быть постоянной только тогда, когда энтропия, вытекающая из системы, равна сумме энтропии, поступающей в систему, и эн-

тропии, возникающей в самой системе. Это явно видно из оценки интеграла (17.1.3) ($J_q = \text{const}$):

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_0^L J_q \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T} \right) dx = \frac{J_q}{T} \Big|_0^L = \frac{J_q}{T_{\text{хол}}} - \frac{J_q}{T_{\text{гор}}} > 0 \quad (17.1.7)$$

где $(J_q/T_{\text{гор}})$ можно определить как энтропию, поступающую в систему, т. е. $J_{s,\text{in}}$, а $(J_q/T_{\text{хол}})$ — как энтропию, вытекающую из системы, т. е. $J_{s,\text{out}}$. Обмен энтропии с окружающей средой определяется разностью: $d_e S/dt = [(J_q/T_{\text{гор}}) - (J_q/T_{\text{хол}})]$. Отметим, что производство энтропии — положительная величина, если поток J_q положителен. Таким образом, получаем уравнение баланса энтропии

$$\frac{d_i S}{dt} + (J_{s,\text{in}} - J_{s,\text{out}}) = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt} = 0 \quad (17.1.8)$$

Поскольку $d_i S/dt > 0$, то обмен энтропией с окружающей средой $d_e S/dt = (J_{s,\text{in}} - J_{s,\text{out}}) < 0$. Неравновесное состояние поддерживается за счет обмена отрицательной энтропией с окружающей средой. Можно сказать, что неравновесное состояние «сбрасывает» энтропию, выработанную необратимыми процессами.

ОТКРЫТЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В открытой химической системе, обменивающейся энергией и веществом с окружающей средой, можно определить потоки энергии и энтропии, обусловленные обменом энергией и веществом. В качестве примера рассмотрим химическую систему с мономолекулярной реакцией изомерного превращения:



Соответствующее производство энтропии в единице объема равно

$$\sigma = \frac{A_1}{T} v_1 + \frac{A_2}{T} v_2 > 0 \quad (17.1.10)$$

где A_k и v_k ($k = 1, 2$) — сродство и скорости двух реакций: R_{kf} — скорость прямой реакции и R_{kr} — обратной. Тогда

$$v_k = R_{kf} - R_{kr} \quad \text{и} \quad A_k = RT \ln \left(\frac{R_{kf}}{R_{kr}} \right) \quad (17.1.11)$$

Для поддержания однородной концентрации и температуры предположим, что система хорошо перемешивается. Как показано на рис. 17.2, эта система находится в контакте с резервуарами, в которых имеются вещества А и В, и теплота реакции компенсируется тепловым потоком, который поддерживает систему при постоянной температуре.

В стационарном состоянии полная энтропия остается неизменной, т. е.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = 0, \quad \text{где} \quad \frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV > 0 \quad (17.1.12)$$

это означает, что энтропия обмена с окружающей средой должна быть отрицательной

$$\frac{d_e S}{dt} = -\frac{d_i S}{dt} < 0 \quad (17.1.13)$$

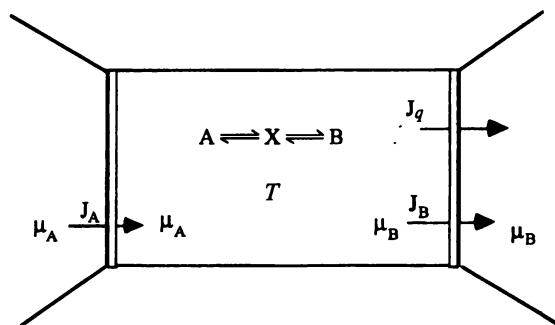


Рис. 17.2. Открытая химическая система, в которой химические потенциалы μ_A и μ_B поддерживаются при заданном неравновесном значении с помощью притока компонента А и оттока компонента В. В такой системе поддерживается заданная неравновесная концентрация X. Благодаря отводу теплоты реакции система поддерживается при постоянной температуре.

Как и в случае теплопроводности, можно установить связь энтропии обмена с притоком А и оттоком В из-за контакта с химическими резервуарами. В разд. 15.5 показано (15.5.7), что поток энтропии J_s равен

$$J_s = \frac{J_u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k J_k}{T} \quad (17.1.14)$$

где J_u — поток энергии. Полный поток энтропии в систему $d_e S/dt$ получается при интегрировании J_s . Таким образом, можно записать

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d\Phi}{dt} - \frac{\mu_A}{T} \frac{d_e N_A}{dt} - \frac{\mu_B}{T} \frac{d_e N_B}{dt} < 0 \quad (17.1.15)$$

где $d\Phi/dt$ — полный поток энергии (который должен отличаться от скорости изменения полной внутренней энергии dU/dt) и dN_A/dt , dN_B/dt — полные потоки А и В. Используя (15.5.9), поток энтропии можно также записать как $J_s = J_q/T + \sum_k s_k J_k$, где $s_k = (\partial s / \partial n_k)_T$ — парциальная молярная энтропия и J_q — поток теплоты. Если тепловой поток отсутствует, то поток молярной энтропии принимает вид

$$\frac{d_e S}{dt} = s_A \frac{d_e N_A}{dt} + s_B \frac{d_e N_B}{dt} \quad (17.1.16)$$

и, как было отмечено выше, поток энтропии должен быть отрицательным для неравновесной системы. Это означает, что компоненты, вытекающие из системы, должны нести больше энтропии, чем компоненты, поступающие в нее.

Стационарное значение $[X]$ легко получить из кинетического уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= v_1 - v_2 = (R_{1f} - R_{1r}) - (R_{2f} - R_{2r}) \\ &= k_{1f}[A] - k_{1r}[X] - k_{2f}[X] + k_{2r}[B] \end{aligned} \quad (17.1.17)$$

Запись кинетического уравнения (17.1.17) через концентрации чаще используется, но кинетика, выраженная через скорости, — более общий случай, так

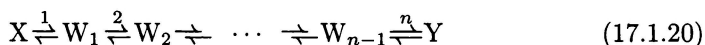
как при такой записи нет необходимости делать какие-то оговорки о скоростях реакций, что также более удобно для термодинамического формализма химических реакций. Решение (17.1.1) в стационарном состоянии $d[X]/dt = 0$, тогда в (17.1.17)

$$v_1 = v_2 \quad (17.1.18)$$

или

$$[X] = \frac{k_{1f}[A] + k_{2r}[B]}{k_{1r} + k_{2f}} \quad (17.1.19)$$

Если имеем ряд последовательных реакций:



с притоком M и оттоком N , вышеприведенный результат для стационарного состояния может быть обобщен (упр. 17.4):

$$v_1 = v_2 = \dots = v_n \quad (17.1.21)$$

где v_k — скорости указанных реакций.

Производство энтропии в элементах электрической цепи

Необратимый переход электрической энергии в теплоту в таких элементах электрической цепи, как сопротивление, емкость и индуктивность, также приводит к производству энтропии. Учитывая изменения энергии в элементах цепи, можно развить соответствующий термодинамический формализм. В разд. 10.1 показано, что при наличии поля

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k + \sum_k Fz_k \phi_k dN_k \quad (17.1.22)$$

где F — постоянная Фарадея и z_k — зарядовое число ионного компонента; $Fz_k N_k$ — количество переданного заряда dQ . Если этот заряд передается в результате необратимого процесса, происходящего внутри системы, от потенциала ϕ_1 к потенциалу ϕ_2 , то производство энтропии равно

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_k \mu_k \frac{dN_k}{dt} - \frac{(\phi_2 - \phi_1)}{T} \sum_k Fz_k \frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{T} \sum_k A_k v_k - \frac{(\phi_2 - \phi_1)}{T} \frac{dQ}{dt} \quad (17.1.23)$$

Здесь первый член представляет собой производство энтропии в химических реакциях; он может быть опущен при рассмотрении только элементов электрических цепей. Для сопротивления и конденсатора разность $(\phi_1 - \phi_2)$ можно определить как напряжение V , приложенное к элементу, а dQ/dt — как электрический ток I . Если R — сопротивление, то согласно закону Ома напряжение на сопротивлении равно $V_R = (\phi_1 - \phi_2) = IR$. Производство энтропии равно

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{V_R I}{T} = \frac{RI^2}{T} > 0 \quad (17.1.24)$$

В этом выражении RI^2 — хорошо известная омическая теплота, создаваемая в единицу времени током, проходящим через сопротивление. Итак, производство энтропии равно скорости омического нагревания, деленной на температуру.

Для конденсатора с емкостью C уменьшение напряжения dV_C при передаче заряда dQ определяется формулой $dV_C = -dQ/C$. Тогда производство энтропии запишется так:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{V_C I}{T} = \frac{V_C}{T} \frac{dQ}{dt} = -\frac{C}{T} V_C \frac{dV_C}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{d}{dt} \left(\frac{CV_C^2}{2} \right) = -\frac{1}{T} \frac{d}{dt} \left(\frac{Q^2}{2C} \right) > 0 \quad (17.1.25)$$

где член $CV_C^2/2 = Q^2/2C$ — электростатическая энергия, запасенная в конденсаторе. Производство энтропии равно скорости потери этой энергии, деленной на температуру. Идеальный конденсатор, будучи однажды заряжен, должен сохранять эту энергию неограниченно долго. В таком идеальном конденсаторе отсутствует диссипация энергии и производство энтропии. Но все реальные конденсаторы в конце концов теряют заряд и достигают равновесия; уравнение (17.1.25) соответствует производству энтропии, обусловленному таким необратимым процессом. (Внутренний разряд конденсатора определяется реакцией $e^- + M^+ \rightarrow M$, в которой M — атом, несущий заряд. Отметим также, что поток заряда в конденсаторе, вызванный приложенным напряжением, соответствует $d_e S$.)

Подобным же образом может быть записано производство энтропии, обусловленное индуктивностью, с тем отличием, что энергия, запасенная в индуктивности L , при прохождении тока I равна $LI^2/2$, а напряжение на индуктивности равно $V_L = -LdI/dt$. (упр. 17.5). Запасаемая энергия превращается в магнитное поле. Производство энтропии, связанное с диссипацией этой энергии, равно

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{d}{dt} \left(\frac{LI^2}{2} \right) = -\frac{LI}{T} \frac{dI}{dt} = \frac{V_L I}{T} > 0 \quad (17.1.26)$$

Как и в случае идеального конденсатора, в идеальной индуктивности не должно быть потери энергии; ток должен продолжать существовать, как в идеальном сверхпроводнике, бесконечно долго. В реальных индуктивностях ток затухает со временем. Производство энтропии в таких необратимых процессах определяется формулой (17.1.26).

Производство энтропии в элементах цепи [(17.1.24)–(17.1.26)] в общем виде есть произведение термодинамической силы на соответствующий поток. В каждом случае можно записать следующие феноменологические соотношения, связывающие потоки с силами:

$$I = L_R \frac{V_R}{T} \quad (17.1.27)$$

$$I = L_C \frac{V_C}{T} = -\frac{L_C}{T} \frac{Q}{C} \quad (17.1.28)$$

$$L \frac{dI}{dt} = -L_L \frac{I}{T} \quad (17.1.29)$$

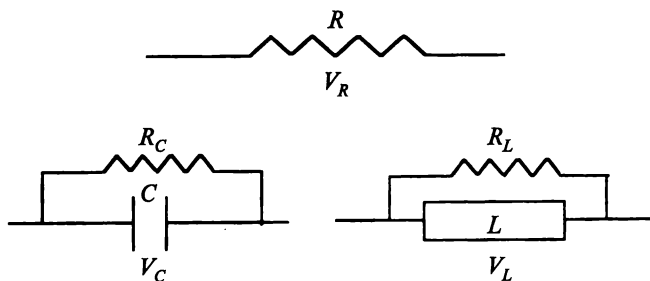


Рис. 17.3. Элементы простой электрической цепи: сопротивление R , конденсатор C и индуктивность L поглощают энергию и производят энтропию. В термодинамической формулировке электрическая цепь составлена не из идеальных элементов и в отсутствие диссипации энергии. Производство энтропии и диссипацию энергии определяют линейные феноменологические соотношения.

где L_R , L_C , L_L — линейные феноменологические коэффициенты. Для случая сопротивления в соответствии с законом Ома отождествляем (L_R/T) с $(1/R)$. Для конденсатора можно представить, что имеется внутреннее сопротивление $R_C = (T/L_C)$, которое и обуславливает разряд конденсатора. Уравнение (17.1.28) соответствует электрической цепи с сопротивлением и конденсатором (рис. 17.3). При замене в (17.1.28) I на dQ/dt получим дифференциальное уравнение для потери заряда в конденсаторе. Подобным же образом для индуктивности определим внутреннее сопротивление как $R_L = (L_L/T)$. Уравнение (17.1.29) описывает необратимое затухание тока в индуктивности. Для всех трех случаев производство энтропии равно произведению напряжения на ток, деленный на температуру.

17.2. Теорема о минимуме производства энтропии

В предыдущем разделе было рассмотрено несколько примеров неравновесных стационарных состояний, в которых одна или несколько термодинамических сил имели ненулевое значение. Так, для случая теплопроводности, согласно закону теплопроводности Фурье (17.1.5), стационарное состояние соответствует постоянному тепловому потоку. В открытой химической системе (17.1.9), в которой концентрации A и B постоянны, с помощью кинетического уравнения (17.1.17) было найдено, что в стационарном состоянии скорости двух реакций равны. Этот случай может быть обобщен на случай многих промежуточных реакций (17.1.20), когда в стационарном состоянии скорости всех реакций равны.

В гл. 16 было показано, как различные потоки J_k ($k = 1, 2, \dots, n$) сопрягаются с термодинамическими силами F_k . Система может находиться вдали от равновесия, удерживая некоторые силы F_k ($k = 1, 2, \dots, s$) при фиксированных ненулевых значениях и оставляя остальные силы F_k ($k = s + 1, \dots, n$) свободными. В этом случае найдено, что потоки, соответствующие удерживаемым силам, достигают постоянных значений ($J_k = \text{const}$, где $k = 1, 2, \dots, s$), в то время как свободные силы приводят соответствующие потоки к нулевому

значению $J_k = 0$ ($k = s + 1, \dots, n$). Примером таких систем является системы с термодиффузией, когда стационарное состояние соответствует нулевому потоку вещества и постоянному потоку теплоты (рис. 16.5). В линейном режиме, когда выполняются соотношения взаимности Онсагера, все стационарные состояния характеризуются следующим экстремальным принципом [1, 2]:

В линейном режиме полное производство энтропии в системе, подверженной потоку энергии и вещества, $d_i S/dt = \int \sigma dV$, в неравновесном стационарном состоянии достигает минимального значения¹⁾.

Такой общий критерий был найден лордом Рэлеем, который предложил «принцип наименьшей диссипации энергии». Ларс Онсагер (1903–1976) в своей хорошо известной работе о соотношениях взаимности исследовал этот принцип и предположил, что «скорость увеличения энтропии играет роль потенциала» [4]. Общая формулировка и демонстрация важного значения этого принципа принадлежат Пригожину [1]. Рассмотрим некоторые примеры реализации этого принципа.

В случае сопряженных сил и потоков принцип минимума производства энтропии может быть представлен следующим образом. Рассмотрим систему с двумя силами и сопряженными с ними потоками. Для удобства обозначим через P полное производство энтропии в единицу времени. Тогда

$$P \equiv \frac{d_i S}{dt} = \int (F_1 J_1 + F_2 J_2) dV \quad (17.2.1)$$

Предположим, что сила F_1 принимает фиксированное значение при наложении какого-либо неравновесного условия (например, осуществляется контакт с неким резервуаром). Из кинетического рассмотрения в общем случае найдено, что в стационарном состоянии $J_1 = \text{const}$ и $J_2 = 0$, т. е. при фиксированной F_1 сила F_2 вынуждает к тому, что $J_2 = 0$. Покажем, что это стационарное состояние соответствует состоянию, в котором производство энтропии P минимально.

Запишем линейные феноменологические соотношения:

$$J_1 = L_{11}F_1 + L_{12}F_2 \quad \text{и} \quad J_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2 \quad (17.2.2)$$

Подставляя (17.2.2) в (17.2.1) и используя соотношения взаимности Онсагера $L_{12} = L_{21}$, получаем

$$P = \int (L_{11}F_1^2 + 2L_{12}F_2F_1 + L_{22}F_2^2) dV \quad (17.2.3)$$

Из (17.2.3) следует, что для фиксированной F_1 производство P как функция F_2 минимально при условии

$$\frac{\partial P}{\partial F_2} = \int 2(L_{22}F_2 + L_{21}F_1) dV = 0 \quad (17.2.4)$$

¹⁾ Полное приращение энтропии равно $\Delta_i S = \int_V \int_t \sigma dV dt$, а стационарность состояния, т. е. неизменяемость величин во времени, состоит в том, что возникшая энтропия $\Delta_i S$ не может оставаться в системе и «вытекает» в окружающую среду, $\Delta_i S = -\Delta_e S$. — Прим. ред.

Это уравнение справедливо при любом объеме, поэтому подынтегральное выражение равно нулю. Заметим, что $J_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2$, тогда производство энтропии минимально, если

$$J_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2 = 0 \quad (17.2.5)$$

Это означает, что $P \equiv d_i S/dt$ минимально, когда поток J_2 , соответствующий свободной силе F_2 , обращается в нуль. Этот результат может быть легко обобщен на произвольное число сил и потоков. Стационарное состояние — состояние с минимумом производства энтропии, в котором потоки J_k , соответствующие свободным силам, равны нулю. Хотя неравновесные стационарные состояния следуют в общем случае из кинетического рассмотрения, минимизация производства энтропии обеспечивает другой способ их получения.

Представим теперь несколько примеров, поясняющих обоснованность принципа минимума производства энтропии.

ПРИМЕР 1. СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим химическую систему (17.1.9), исследованную в предыдущем разделе (рис. 17.2):



Как и раньше, потоки компонентов А и В поддерживают химические потенциалы μ_A и μ_B постоянными, что означает, что сумма сродства реакций \bar{A} фиксирована:

$$A_1 + A_2 = (\mu_A - \mu_X) + (\mu_X - \mu_B) = \mu_A - \mu_B \equiv \bar{A} \quad (17.2.7)$$

В предыдущем разделе, исследуя кинетику реакции, мы уже видели, что неравновесное стационарное состояние полностью определяется условием (17.1.18)

$$v_1 = v_2 \quad (17.2.8)$$

Покажем сейчас, как это условие может быть получено также из принципа минимума производства энтропии. Для данной системы (которая предполагается однородной) производство энтропии в единице объема равно

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{P}{V} = \sigma = \frac{A_1}{T} v_1 + \frac{A_2}{T} v_2 = \frac{A_1}{T} v_1 + \frac{(\bar{A} - A_1)}{T} v_2 \quad (17.2.9)$$

где V — объем системы. Здесь мы явно учли условие (17.2.7). Химический потенциал (или концентрация) компонента X в стационарном состоянии определяет сродство A_1 , а, следовательно, и производство энтропии (17.2.9). Как уже было показано в предыдущем разделе, стационарное состояние полностью определяется условием $v_1 = v_2$; теперь же установим, что в линейном режиме

тот же результат можно получить путем минимизации σ (или P) как функции A_1 . В линейном режиме, когда обе реакции независимы,

$$v_1 = L_{11} \frac{A_1}{T} \quad v_2 = L_{22} \frac{A_2}{T} = L_{22} \frac{(\bar{A} - A_1)}{T} \quad (17.2.10)$$

при этом использовали (17.2.7). Подставляя (17.2.10) в (17.2.9), получаем σ как функцию A_1 :

$$\sigma(A_1) = L_{11} \frac{A_1^2}{T^2} + L_{22} \frac{(\bar{A} - A_1)^2}{T^2} \quad (17.2.11)$$

Эта функция достигает минимального значения, когда

$$\frac{\partial \sigma(A_1)}{\partial A_1} = \frac{L_{11}}{T^2} 2A_1 - \frac{L_{22}}{T^2} 2(\bar{A} - A_1) = 0 \quad (17.2.12)$$

т. е.

$$\frac{L_{11} A_1}{T} - \frac{L_{22} A_2}{T} = v_1 - v_2 = 0 \quad (17.2.13)$$

В линейном режиме производство энтропии достигает минимального значения в неравновесном стационарном состоянии.

Мы выразили σ как функцию от A_1 . Это удобно, но вовсе не обязательно выражать производство энтропии σ через сродство системы; σ можно также выразить через концентрацию $[X]$. Концентрация $[X]$, минимизирующая σ , относится к стационарному состоянию. Оставляя детали для самостоятельных упражнений, наметим главные этапы другого доказательства принципа минимума производства энтропии.

В разд. 9.5 показано, что производство энтропии в единице объема для двух реакций (17.2.6) может быть записано как

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \sigma = R \{ R_{1f} - R_{1r} \} \ln(R_{1f}/R_{1r}) + (R_{2f} - R_{2r}) \ln(R_{2f}/R_{2r}) \} \quad (17.2.14)$$

где R_{kf} и R_{kr} — скорости прямой и обратной реакций компонента k , а R — газовая постоянная. Теперь, если эти скорости обратной и прямой реакций записать через концентрации, то получим выражение для σ через концентрации. Предполагая реакции (17.2.6) элементарными, скорости могут быть записаны как

$$R_{1f} = k_{1f}[A] \quad R_{1r} = k_{1r}[X] \quad R_{2f} = k_{2f}[X] \quad R_{2r} = k_{2r}[B] \quad (17.2.15)$$

В равновесии каждая реакция компенсируется обратной. Используя принцип детального равновесия, легко найти равновесные концентрации:

$$[X]_{eq} = \frac{k_{1f}}{k_{1r}} [A]_{eq} = \frac{k_{2r}}{k_{2f}} [B]_{eq} \quad (17.2.16)$$

Определим теперь малые отклонения концентраций от равновесных значений:

$$\delta_A = [A] - [A]_{eq} \quad \delta_X = [X] - [X]_{eq} \quad \delta_B = [B] - [B]_{eq} \quad (17.2.17)$$

Отклонения $[A]$ и $[B]$ вызваны притоком A и оттоком B , малости величин δ_A и δ_B определяются потоками. Только концентрация δ_X определяется химической реакцией. Подставив (17.2.17) в (17.2.14), производство энтропии в первом порядке по отклонениям (17.2.17) можно записать (упр. 17.8) в виде

$$\sigma(\delta_X) = R \left\{ \frac{(k_{1f}\delta_A - k_{1r}\delta_X)^2}{k_{1f}[A]_{eq}} + \frac{(k_{2f}\delta_X - k_{2r}\delta_B)^2}{k_{2f}[X]_{eq}} \right\} \quad (17.2.18)$$

Полагая $\partial\sigma/\partial\delta_X = 0$, легко показать, что δ_X , которое минимизирует σ (упр. 17.8), равно

$$\delta_X = \frac{k_{1f}\delta_A + k_{2r}\delta_B}{k_{1r} + k_{2f}} \quad (17.2.19)$$

[Это другой способ выражения условия (17.2.8)]. То, что δ_X , определяемое (17.2.19), тождественно стационарному значению, может быть легко проверено. Кинетическое уравнение для $[X]$ в случае протекания двух реакций (17.2.6) имеет вид

$$\frac{d[X]}{dt} = k_{1f}[A] - k_{1r}[X] - k_{2f}[X] + k_{2r}[B] \quad (17.2.20)$$

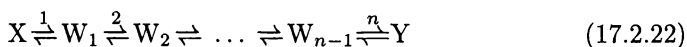
Подстановка (17.2.17) в (17.2.20) определяет стационарное состояние:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_{1f}\delta_A - k_{1r}\delta_X - k_{2f}\delta_X + k_{2r}\delta_B = 0 \quad (17.2.21)$$

Решение этого уравнения для δ_X тождественно выражению (17.2.19). Таким образом, стационарное значение δ_X также есть величина, при которой производство энтропии минимально.

ПРИМЕР 2. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Принцип минимума производства энтропии может быть легко продемонстрирован для более сложных химических реакций. Пример 1 может быть обобщен для произвольного числа промежуточных реакций.



Производство энтропии в этом случае имеет вид

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \sigma = \frac{1}{T} (v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_n A_n) \quad (17.2.23)$$

Предполагая, что система однородна, без потери общности можно положить, что $V = 1$. Сродство \bar{A} суммарной реакции $X \rightleftharpoons Y$ есть сумма сродства промежуточных реакций:

$$\bar{A} = \sum_{k=1}^n A_k \quad (17.2.24)$$

Приток X и отток Y сохраняет \bar{A} при фиксированном ненулевом значении, поддерживая тем самым систему вдали от термодинамического равновесия.

Это неравновесное ограничение может быть введено явно, если записать, что $A_n = (\bar{A} - \sum_{k=1}^{n-1} A_k)$, и подставить в (17.2.23). Таким образом, можем представить σ как функцию $(n-1)$ независимых A_k :

$$\sigma = \frac{1}{T} \left(v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_{n-1} A_{n-1} + v_n \left(\bar{A} - \sum_{k=1}^{n-1} A_k \right) \right) \quad (17.2.25)$$

Подставляя теперь линейные феноменологические соотношения $v_k = L_{kk}(A_k/T)$ в это уравнение, получаем

$$\sigma = \frac{1}{T^2} \left(L_{11} A_1^2 + L_{22} A_2^2 + \dots + L_{(n-1)(n-1)} A_{n-1}^2 + L_{nn} \left(\bar{A} - \sum_{k=1}^{n-1} A_k \right)^2 \right) \quad (17.2.26)$$

Несложные расчеты показывают, что условие минимума производства энтропии $\partial\sigma/\partial A_k = 0$ приводит к $v_k = v_n$. Так как это справедливо для любых k , получаем следующее обобщение (17.2.8):

$$v_1 = v_2 = \dots v_{n-1} = v_n \quad (17.2.27)$$

Запишем кинетическое уравнение для (17.2.22)

$$\frac{d[W_k]}{dt} = v_k - v_{k+1} \quad (17.2.28)$$

Ясно, что стационарное состояние $d[W_k]/dt = 0$ тождественно состоянию с минимумом производства энтропии.

ПРИМЕР 3. СВЯЗАННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ¹⁾

В качестве примера химической реакции, в которой сродство одной из реакций не ограничено неравновесными условиями, рассмотрим синтез HBr из H₂ и Br₂. Полагаем, что в стационарном состоянии скорость реакции равна нулю. Для полной реакции



сродство определяется ненулевыми притоками H₂ и Br₂ и оттоком HBr. Промежуточные вещества водород H и бром Br появляются в результате превращений



Сродство полной реакции (17.2.29) есть сумма

$$A_2 + A_3 = \bar{A} \quad (17.2.33)$$

¹⁾ Термина «связанные химические реакции» (coupled chemical reactions) в химической кинетике нет. Есть термин «сопряженные химические реакции». Однако при переводе мы использовали русский эквивалент авторского термина, так как приведенная здесь реакция не является сопряженной, а представляет собой цепную реакцию. — *Прим. ред.*

и, как предполагается, сродство сохраняется на ненулевом значении. Сродство реакции (17.2.30) A_1 не является ограниченным. Производство энтропии в единице объема для этой системы составляет

$$\sigma = \frac{1}{T}(v_1 A_1 + v_2 A_2 + v_3 A_3) = \frac{1}{T}(v_1 A_1 + v_2 A_2 + v_3(\bar{A} - A_2)) \quad (17.2.34)$$

Снова предполагаем, что система однородна с $V = 1$, так что минимизация σ эквивалентна минимизации производства полной энтропии P . Как приведено выше, используя феноменологическое соотношение $v_k = L_{kk}(A_k/T)$ и полагая $\partial\sigma/\partial A_k = 0$ для независимого сродства A_1 и A_2 двух реакций, находим, что производство энтропии достигает экстремума, когда

$$v_1 = 0 \quad \text{и} \quad v_2 = v_3 \quad (17.2.35)$$

Это состояние должно быть также стационарным. Возвратимся к кинетическим уравнениям для H и Br

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = v_2 - v_3 \quad (17.2.36)$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 \quad (17.2.37)$$

Стационарные состояния этих уравнений такие же, как (17.2.35).

ПРИМЕР 4. СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

В качестве примера непрерывных систем рассмотрим стационарные состояния в задаче о теплопроводности, приведенной на рис. 17.1. Запишем производство энтропии для одномерной системы

$$P \equiv \frac{d_i S}{dt} = \int_0^L J_q \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T} \right) dx \quad (17.2.38)$$

Используя линейное феноменологическое соотношение $J_q = L_{qq}\partial(1/T)\partial x$, это выражение может привести к виду

$$P = \int_0^L L_{qq} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T} \right)^2 dx \quad (17.2.39)$$

Из всех возможных функций $T(x)$ мы хотим получить функцию, которая минимизирует производство энтропии P . Это может быть сделано при использовании следующей основной формулы вариационного исчисления:

$$I = \int_0^L \Lambda(f(x), \dot{f}(x)) dx \quad (17.2.40)$$

где подынтегральное выражение $\Lambda(f(x), \dot{f}(x))$ есть функция от f и ее производной $\dot{f} \equiv \partial f / \partial x$ (для удобства производную запишем как \dot{f} вместо $\partial f / \partial x$); экстремальное значение наступает, когда функция $f(x)$ является решением следующего уравнения:

$$\frac{d}{dx} \frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{f}} - \frac{\partial \Lambda}{\partial f} = 0 \quad (17.2.41)$$

Применяя этот результат к производству энтропии (17.2.39), определим f через $(1/T)$, так что $\Lambda = L_{qq} \dot{f}^2$. Как и в разд. 16.3 (16.3.6), положим, что $L_{qq} = \kappa T^2 \approx \kappa T_{\text{ср}}^2$ (κ — коэффициент теплопроводности, а $T_{\text{ср}}$ — средняя температура) — постоянная с линейным приближением. Тогда, записывая (17.2.41) для производства энтропии, получаем

$$\frac{d}{dx} L_{qq} \dot{f} = 0 \quad (17.2.42)$$

Поскольку функция f равна $(1/T)$, отсюда следует, что

$$L_{qq} \dot{f} = L_{qq} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T} = J_q = \text{const} \quad (17.2.43)$$

Так как $L_{qq} \approx \kappa T_{\text{ср}}^2$, это же условие может быть так же записано в виде

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial x} = \text{const} \quad (17.2.44)$$

Таким образом, функция $T(x)$, минимизирующая производство энтропии, линейна по x , т. е. производство энтропии минимально, когда тепловой поток однороден вдоль длины системы. Этот результат имеет формальное подобие со скоростями последовательных реакций, которые постоянны вдоль всей цепочки реакций (пример 2). Как и ожидалось, стационарное состояние, полученное в предыдущем разделе (17.1.5), тождественно (17.2.44).

ПРИМЕР 5. СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ЭЛЕМЕНТАХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЦЕПИ

Как показано в предыдущем разделе, производство энтропии для элементов электрической цепи определяется как $T d_i S / dt = VI$, где V — напряжение, приложенное к элементу цепи, I — ток, проходящий через него. Для каждого элемента k феноменологические соотношения подразумевают, что $I_k = L_{kk}(V_k/T)$. Рассмотрим n элементов цепи, подключенных последовательно, как показано на рис. 17.4, в. Предполагаем, что полное напряжение V , приложенное к цепи, поддерживается при постоянном значении (например, в случае теплопроводности поддерживалась постоянная температура):

$$V = \sum_{k=1}^n V_k \quad (17.2.45)$$

Полное производство энтропии для такой системы имеет вид

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} (V_1 I_1 + V_2 I_2 + \dots + V_n I_n) \\
 &= \frac{1}{T^2} \left(L_{11} V_1^2 + L_{22} V_2^2 + \dots + L_{(n-1)(n-1)} V_{n-1}^2 + L_{nn} \left(V - \sum_{k=1}^{n-1} V_k \right)^2 \right)
 \end{aligned}
 \tag{17.2.46}$$

Чтобы исключить V_n , использовали (17.2.45). Уравнение (17.2.46) подобно уравнению (17.2.26), полученному для случая химических реакций. В нем V_k играет роль сродства реакции A_k . Теперь, полагая $\partial P / \partial V_k = 0$, можно минимизировать производство энтропии по $n - 1$ независимым V_k . Как и для химических реакций, в данном случае потоки I_k должны быть равными:

$$I_1 = I_2 = \dots = I_n \tag{17.2.47}$$

Таким образом, в элементах цепи производство энтропии минимально, когда ток однороден вдоль цепи. (Это соотношение между производством энтропии и однородностью электрического тока было обнаружено Фейнманом [5].) Так как мы не наблюдаем никаких накоплений заряда в любой части системы, то при анализе электрических цепей обычно налагается условие однородности тока. В электрических системах релаксация стационарного состояния однородного тока I происходит чрезвычайно быстро, следовательно, неоднородности или разрывы не наблюдаются.

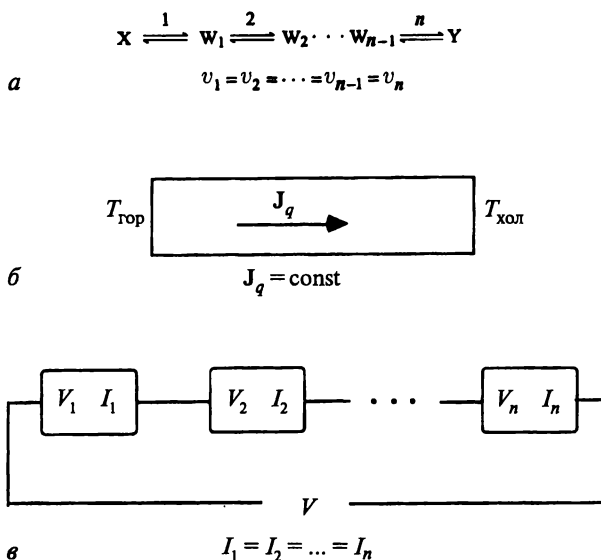


Рис. 17.4. Для неравновесной системы, состоящей из последовательного ряда подсистем, производство энтропии в линейном режиме минимально, когда все потоки равны. Это состояние является стационарным.

Примеры 2, 4 и 5 показывают общую картину принципа минимума производства энтропии (рис. 17.4): в ряде сопряженных систем производство энтропии экстремально, когда потоки равны. В химических реакциях роль таких потоков играют скорости химических реакций v_k ; в примере с теплопроводностью — тепловой поток J_q ; в электрической цепи — электрический ток I_k .

17.3. Изменение производства энтропии во времени и устойчивость стационарного состояния

В предыдущем разделе показано, что стационарные состояния в линейном режиме являются состояниями с экстремальными значениями производства внутренней энтропии. Рассмотрим теперь устойчивость этих состояний, а также покажем, что производство энтропии принимает *минимальное* значение. В гл. 14 мы видели, что флуктуации вблизи равновесного состояния уменьшают энтропию и что необратимые процессы приводят систему вновь в равновесное состояние с максимальной энтропией. Как только система достигает равновесного состояния, производство энтропии приближается к нулю. Приближение к равновесию может быть описано не только как устойчивое возрастание энтропии к максимальному значению, но и как устойчивое *уменьшение к нулю производства энтропии*. Этот последний подход естественно распространяется на линейный режим, близкий к равновесию.

Рассмотрим производство энтропии в открытых системах с химическими реакциями в линейном режиме. Как и раньше, предполагаем однородность и единичный объем. Запишем производство энтропии:

$$P \equiv \frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} v_k \quad (17.3.1)$$

В этом уравнении сродство всех реакций A_k являются функциями степени полноты реакции ξ_k . В линейном режиме, так как $v_k = \sum_i L_{ki}(A_i/T)$, уравнение (17.3.1) принимает вид

$$P = \sum_{ik} \frac{L_{ik}}{T^2} A_i A_k \quad (17.3.2)$$

Производная P по времени может быть теперь явно записана (заметим, что p и T постоянны):

$$\frac{dP_k}{dt} = \sum_j \left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j} \right) \frac{d\xi_j}{dt} \quad (17.3.3)$$

Таким образом,

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{T^2} \sum_{ijk} L_{ik} \left[A_k \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right) \frac{d\xi_j}{dt} + A_i \left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j} \right) \frac{d\xi_j}{dt} \right] \quad (17.3.4)$$

Используя соотношения взаимности Онсагера $L_{ik} = L_{ki}$ и тождество $d\xi_k/dt \equiv v_k = \sum_i L_{ki}(A_i/T)$, уравнение (17.3.4) можно переписать:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{T^2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right) v_i v_j \quad (17.3.5)$$

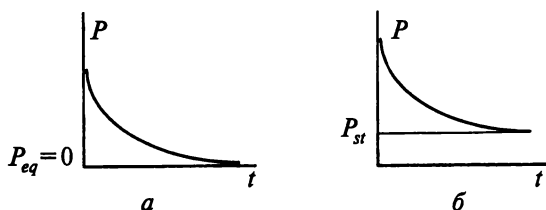


Рис. 17.5. Временное изменение производства энтропии $P = d_i S/dt = \sum_k F_k J_k$ для равновесия и состояния вблизи равновесия. *а* — при флуктуации от равновесного состояния начальное ненулевое P уменьшается к его равновесному нулевому значению. *б* — в линейном режиме флуктуация от неравновесного стационарного значения может только увеличить P выше стационарного P_{st} ; необратимые процессы приводят P вновь к минимальному значению P_{st} .

Чтобы убедиться, что (17.3.5) отрицательно, вернемся к условиям устойчивости (гл. 14), в частности к условию устойчивости (14.1.9б) по флуктуациям степени полноты реакции $\delta\xi_i$:

$$\Delta_i S = \frac{1}{2T} \sum_{ij} \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right)_{eq} \delta\xi_i \delta\xi_j < 0 \quad (17.3.6)$$

Поскольку малость $\delta\xi_k$ может быть положительной или отрицательной, то условие (17.3.6) устойчивости равновесного состояния означает, что матрица $(\partial A_i / \partial \xi_j)_{eq}$ должна быть отрицательно определенной, в том числе вблизи равновесного состояния. В этой области выражение (17.3.5) должно быть также отрицательно определенным. Следовательно, вблизи равновесия выполняются неравенства:

$$\boxed{P > 0} \quad (17.3.7)$$

$$\boxed{\frac{dP}{dt} = \frac{2}{T^2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right) v_i v_j < 0} \quad (17.3.8)$$

Эти условия обеспечивают устойчивость неравновесного стационарного состояния в линейном режиме вблизи равновесия (рис. 17.5). В стационарном состоянии производство энтропии P принимает минимальное значение. Если флуктуация увеличивает P , то необратимые процессы возвращают P к его минимальному стационарному значению. Результат $dP/dt < 0$ для неравновесных состояний может быть представлен в более общем виде [6]. Два условия (17.3.7) и (17.3.8) составляют «условие устойчивости состояния Ляпунова». Эта тема будет обсуждаться детально в следующей главе.

Литература

1. *Prigogine I. Etude Thermodynamique des Processus Irreversibles.* — Liège: Desoer, 1947. (Русский перевод: *Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов.* — М.: ИЛ, 1960.)

2. *Prigogine I.* Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. — N.Y.: John Wiley, 1967.
3. *Rayleigh I.* Proc. Math. Soc. London, **4**, 357–363 (1873).
4. *Onsager L.* Reciprocal Relations in Irreversible Processes, Phys. Rev., **37**, 405–426, (1931).
5. *Feynman R. P., Leighton R. B., Sands M.* The Feynman Lectures on Physics, Vol. II. — Reading, MA: Addison-Wesley, Ch. 19, p. 14, 1964. (Русский перевод: *Фейнман Р., Лейтон Р.* и др. Фейнмановские лекции по физике. — М.: Мир, 1963–1966.)
6. *Glansdorff P., Prigogine I.* Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations. — N.Y.: Wiley, 1971. (Русский перевод: *Глансдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973.)

Упражнения

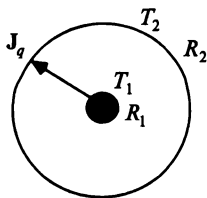
17.1. а) Используя закон Фурье $\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T$, получите нестационарное уравнение теплопроводности

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T$$

в котором C — теплоемкость в единичном объеме.

б) Для одномерной системы покажите, что стационарное состояние системы приводит к линейной температурной зависимости.

в) Ядра планет имеют более высокую температуру, чем их поверхности. Рассмотрите сферу радиуса R , ядро которой радиуса R_1 находится при температуре T_1 , а поверхность при T_2 ($T_1 > T_2$). Используя закон теплопроводности Фурье, получите стационарное распределение температуры $T(R)$ и определите тепловой поток \mathbf{J}_q как функцию R . (Теплопроводность планетарного вещества не может определяться тепловым потоком у поверхности планеты. Поэтому считается, что перенос теплоты обусловлен конвективными процессами внутри планеты.)



17.2. а) Записав молярную энтропию системы как $s_m = s_{m0} + C_{Vm} \ln T$, где C_{Vm} — молярная теплоемкость, получите выражение полной энтропии системы, приведенной на рис. 17.1. Пусть ρ — плотность, M — молярная масса. Расстояние между горячим и холодным концами равно L и площадь поперечного сечения равна 1. Плотность ρ почти однородна и не меняется с температурой T .

б) Предположим, что контакт системы с резервуаром был внезапно устранен и затем систему изолировали без потери теплоты.

1) Какова была бы конечная температура системы при достижении равновесия?

2) Какова была бы конечная энтропия системы?

3) Насколько бы возросла энтропия системы по сравнению с первоначальным неравновесным состоянием?

17.3. Составьте программу Mathematica для расчета кинетики реакции

$$\frac{d[X]}{dt} = k_{1f}[A] - k_{1r}[X] - k_{2f}[X] + k_{1r}[B]$$

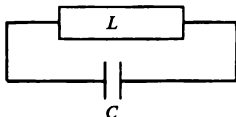
Используйте эту программу для изучения релаксации $[X]$ и производства энтропии при переходе ее к стационарному состоянию.

17.4. Для серии реакций $M \xrightleftharpoons{1} X_1 \xrightleftharpoons{2} X_2 \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons X_{n-1} \xrightleftharpoons{n} N$ с притоком M и оттоком N , покажите, что стационарное состояние задается следующим образом:

$$v_1 = v_2 = \dots = v_n$$

где v_k — скорости соответствующих реакций.

17.5. Рассмотрите идеальный конденсатор C , подключенный к индуктивности L .



Напряжение на обкладках конденсатора $V_C = -Q/C$, напряжение на индуктивности $V_L = -LdI/dt$. Для данной цепи сумма этих двух напряжений должна быть равна нулю, т.е. $V_C + V_L = 0$. Используя этот факт, напишите дифференциальное уравнение для Q и покажите, что $LI^2/2 + Q^2/2C$ не изменяется со временем. Покажите, что если в цепь добавить сопротивление R , то уравнение $dU/dt = -V_R I$ приводит к хорошо известному уравнению $Ld^2Q/dt^2 + RdQ/dt + Q/C = 0$.

17.6. Используя уравнения (17.1.28) и (17.1.29), получите зависимость $I(t)$ и $Q(t)$ для реального конденсатора и реальной индуктивности. С помощью (17.1.25) и (17.1.26) получите производство энтропии для любого момента времени t в этих элементах цепи с начальным током I_0 и начальным зарядом Q_0 .

17.7. Докажите принцип минимума производства энтропии для произвольного числа ограниченных и свободных термодинамических сил.

17.8. Рассмотрите реакцию $A \xrightleftharpoons{(1)} X \xrightleftharpoons{(2)} B$ и

а) покажите, что производство энтропии в единице объема равно

$$\sigma(\delta_X) = R \left\{ \frac{(k_{1f}\delta_A - k_{1r}\delta_X)^2}{k_{1f}[A]_{eq}} + \frac{(k_{2f}\delta_X - k_{2r}\delta_B)^2}{k_{2f}[X]_{eq}} \right\}$$

где $\delta_A = [A] - [A]_{eq}$, $\delta_X = [X] - [X]_{eq}$.

б) покажите, что σ достигает минимального значения при

$$\delta_X = \frac{k_{1f}\delta_A + k_{2r}\delta_B}{k_{1r} + k_{2f}}$$

ПОРЯДОК ЧЕРЕЗ ФЛУКТУАЦИИ

18 НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

18.1. Системы, далекие от равновесия

Системы, подверженные потоку энергии и вещества, могут переходить в состояние, далекое от термодинамического равновесия, в так называемый «нелинейный» режим. В нелинейном режиме термодинамические потоки J_α не являются больше линейными функциями термодинамических сил F_α . В случае химических реакций мы видели, что система находится в линейном режиме, если сродство реакций A_k мало по сравнению с RT , т.е. $(A_k/RT) \ll 1$. При $T = 300\text{ К}$ $RT \approx 2,5\text{ кДж/моль}$. Так как сродство химических реакций достигает значений $10\text{--}100\text{ кДж/моль}$, то химические реакции могут легко перейти в нелинейный режим (упр. 18.1). Гораздо труднее это сделать для явлений переноса, таких, как теплопроводность и диффузия.

В Природе часто встречаются далекие от равновесия системы. Земля в целом — открытая система, подверженная постоянному притоку энергии от Солнца. Этот приток энергии обеспечивает движущие силы для поддержания жизни и ответствен за поддержание атмосферы в состоянии, далеком от равновесия (упр. 18.2). Любая клетка живет за счет потоков энергии и вещества.

В последующих разделах показано, как состояния, далекие от равновесия, могут терять свою устойчивость и переходить к одному из многих возможных состояний. Неравновесные процессы и граничные условия не единственны в определении неравновесного состояния, к которому приходит система. Движимая внутренними флуктуациями или другими малыми воздействиями, система покидает неустойчивое состояние и переходит к одному из многих возможных новых состояний. Эти новые состояния могут быть высокоорганизованными. В этом мире неустойчивости и эволюции к новым организованным структурам решать «судьбу» системы могут очень малые факторы, часто выходящие за экспериментальный контроль. Что касается детерминированности ньютоновского и лапласовского планетарного движения и единственности равновесных состояний, то оба понятия теряют свою определенность; вместо этого обнаруживается вероятностная Природа, которая порождает новые организованные структуры; Природа создается самой жизнью.

18.2. Общие свойства производства энтропии

Как уже говорилось, в линейном режиме стационарные состояния есть такие состояния, в которых полное производство энтропии $P = \int_V \sigma dV$ достигает минимума. Это требование также обеспечивает устойчивость стационарного состояния. Столь общий принцип определения состояния системы отсутствует в далеком от равновесия нелинейном режиме. Состояния, далекие от равновесия, могут быть неустойчивыми и переходить к новым организованным состояниям. Далее будут установлены термодинамические условия, при которых это может происходить. Начнем с некоторых общих свойств полного производства энтропии P . Прежде всего, рассмотрим эволюцию δP , обусловленную малыми изменениями в силах δF_k и потоках δJ_k .

Пусть P — производство энтропии в неравновесном стационарном состоянии. Так как $P = \int_V \sigma dV = \int_V \sum_k F_k J_k dV$, изменения P из-за малых изменений dF_k и dJ_k можно записать как

$$\frac{dP}{dt} = \int_V \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) dV = \int_V \left(\sum_k \frac{dF_k}{dt} J_k \right) dV + \int_V \left(\sum_k F_k \frac{dJ_k}{dt} \right) dV \equiv \frac{d_F P}{dt} + \frac{d_J P}{dt} \quad (18.2.1)$$

где $d_F P/dt$ — изменения, вызванные силами F_k , а $d_J P/dt$ — изменения под действием потоков J_k . Теперь могут быть установлены два общих свойства [1–3]:

1) В линейном режиме

$$\boxed{\frac{d_F P}{dt} = \frac{d_J P}{dt}} \quad (18.2.2)$$

2) Для независимых от времени граничных условий, даже вне линейного режима

$$\boxed{\frac{d_F P}{dt} \leq 0} \quad (18.2.3)$$

(в стационарном состоянии $d_F P/dt = 0$).

Величина $d_F P$ не есть дифференциал функции состояния, и этим она отличается от термодинамических потенциалов, например свободной энергии Гиббса G . Следовательно, тот факт, что $d_F P$ может только уменьшаться, не позволяет делать никаких выводов о том, как будет развиваться процесс.

Первое из вышесформулированных свойств следует из линейных соотношений $J_k = \sum_i L_{ki} F_i$ и соотношений взаимности Онсагера $L_{ki} = L_{ik}$. Прежде всего, отметим, что

$$\sum_k dF_k J_k = \sum_{ki} dF_k L_{ki} F_i = \sum_{ki} (dF_k L_{ik}) F_i = \sum_i dJ_i F_i \quad (18.2.4)$$

Используя этот результат в определениях $d_F P$ и $d_J P$ (18.2.1), с очевидностью получаем, что

$$\frac{d_F P}{dt} = \int_V \left(\sum_k \frac{dF_k}{dt} J_k \right) dV = \int_V \left(\sum_k F_k \frac{dJ_k}{dt} \right) dV = \frac{d_J P}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dP}{dt} \quad (18.2.5)$$

Общее свойство (18.2.3), примененное к (18.2.5), дает результат, полученный в предыдущей главе:

$$\frac{dP}{dt} = 2 \frac{d_F P}{dt} \leq 0 \quad \text{в линейном режиме} \quad (18.2.6)$$

Соотношение (18.2.6) еще раз показывает, что отклонение полного производства энтропии P от стационарного значения, в соответствии с принципом минимума производства энтропии, монотонно уменьшается. Доказательство (18.2.3) приведено в приложении 18.1.

Итак, имеем два неравенства: $P \geq 0$ и $d_F P \leq 0$. Второе неравенство есть важный критерий эволюции. Кратко покажем, что существуют два следствия. Если изменения зависят только от одной переменной, скажем X , то $d_F P = v(X)(\partial A / \partial X) dX \equiv dW$. Определенная таким образом переменная W является «кинетическим потенциалом». Но это исключительный случай. Другое интересное следствие состоит в том, что независимые от времени функциональные связи могут приводить к состояниям, которые не являются стационарными, а осциллируют со временем. Примеры таких систем приведены в гл. 19; здесь же рассмотрен простой пример химической системы, далекой от равновесия, когда зависимость скоростей от сродства несимметрична, т. е. $v_1 = lA_2$, $v_2 = -lA_1$ (соотношения Онсагера не выполняются для состояний, далеких от равновесия). Производная $d_F P / dt$ в этом случае принимает вид:

$$\frac{d_F P}{dt} = v_1 \frac{dA_1}{dt} + v_2 \frac{dA_2}{dt} = lA_2 \frac{dA_1}{dt} - lA_1 \frac{dA_2}{dt} \leq 0 \quad (18.2.7)$$

Вводя полярные координаты $A_1 = r \cos \theta$ и $A_2 = r \sin \theta$, это уравнение может быть записано как

$$\frac{d_F P}{dt} = -lr^2 \frac{d\theta}{dt} \leq 0 \quad (18.2.8)$$

Система вращается по траектории, определенной знаком l . Примером такой ситуации является хорошо известная система Вольтерры—Лотки (жертва—хищник) (упр. 18.9). Неравенство (18.2.6) можно также использовать при выводе достаточного условия устойчивости стационарного состояния. Если все флуктуации $\delta_F P > 0$, то стационарное состояние устойчиво. В этом случае более целесообразно использовать теорию устойчивости Ляпунова.

18.3. Устойчивость неравновесных стационарных состояний

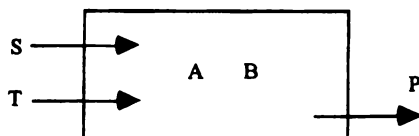
Наиболее общий критерий устойчивости был сформулирован Ляпуновым [4]. Получим условия устойчивости неравновесного состояния, используя теорию Ляпунова.

Формулировка Ляпунова определяет условия устойчивости в точной математической форме (с ясным интуитивным смыслом). Пусть X_s — стационарное

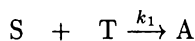
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д.18.1 Кинетические уравнения
и теория устойчивости Ляпунова.

Пример



Рассмотрим схематически изображенную выше открытую химическую систему со следующими химическими реакциями:



Для упрощения предположим, что обратными реакциями можно пренебречь. Если в системе имеется приток компонентов S и T и отток P, причем концентрации этих компонентов поддерживаются постоянными, то получаем следующие кинетические уравнения. Обозначим $X_1 \equiv [A]$, $X_2 \equiv [B]$. Тогда

$$\frac{dX_1}{dt} = k_1[S][T] - k_2[S]X_1 - k_3X_1X_2 \equiv Z_1(X_j, [S], [T])$$

$$\frac{dX_2}{dt} = k_2[S]X_1 - k_3X_1X_2 \equiv Z_2(X_j, [S], [T])$$

Здесь $[S]$ и $[T]$ соответствуют параметрам λ_j в (18.3.1). Для заданных значений этих параметров легко найти стационарные состояния, т. е. определить X_{s1} и X_{s2} , положив $dX_1/dt = dX_2/dt = 0$:

$$X_{s1} = \frac{k_1[S][T]}{2k_2} \quad X_{s2} = \frac{k_2[S]}{k_3}$$

Устойчивость этих стационарных состояний определяется эволюцией возмущений δX_1 и δX_2 от этих стационарных состояний. Как возможную функцию Ляпунова L можно, например, предложить следующую:

$$L(\delta X_1, \delta X_2) = [(\delta X_1)^2 + (\delta X_2)^2] > 0$$

Если можно показать, что $dL(\delta X_1, \delta X_2)/dt < 0$, то стационарное состояние (X_{s1}, X_{s2}) является устойчивым.

состояние системы. В общем случае X может быть r -мерным вектором с компонентами X_k ($k = 1, 2, \dots, r$). Обозначим компоненты X_s как X_{sk} . Допустим, что эволюция X описывается уравнением:

$$\frac{dX_k}{dt} = Z_k(X_1, X_2, \dots, X_r; \lambda_j) \quad (18.3.1)$$

где λ_j — параметры, которые могут зависеть, а могут и не зависеть от времени. Простой пример такой системы приведен в разд. Д.18.1. В общем случае, если X_k есть функция не только времени t , но и координаты x , (18.3.1) следует переписать в виде дифференциального уравнения в частных производных, в котором Z_k — оператор частного дифференцирования.

Стационарное состояние X_{sk} определяется решением системы уравнений:

$$\frac{dX_k}{dt} = Z_k(X_{s1}, X_{s2}, \dots, X_{sr}; \lambda_j) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, r) \quad (18.3.2)$$

Для понимания устойчивости стационарного состояния можно рассмотреть поведение малых возмущений δX_k . Прежде всего определим по касательной к точке X_k *положительную функцию* $L(\delta X)$ — так называемое «удаление». Если это «удаление» между X_{sk} и возмущенным состоянием $(X_{sk} + \delta X_k)$ монотонно уменьшается со временем, то стационарное состояние устойчиво. Таким образом, состояние X_{sk} устойчиво, если

$$L(\delta X_k) > 0 \quad \frac{dL(\delta X_k)}{dt} < 0 \quad (18.3.3)$$

Функция L , удовлетворяющая (18.3.3), называется **функцией Ляпунова**. Если переменные X_k являются функциями координат (например, в неравновесных системах это могут быть концентрации n_k), L называется **функционалом Ляпунова**. «Функционал» — это отображение, сопоставляющее множеству функций действительное или комплексное число. Понятие устойчивости не ограничено стационарным состоянием; оно может быть расширено на периодические состояния [4]. Однако, поскольку здесь мы интересуемся устойчивостью неравновесных стационарных состояний, то не будем больше вникать в устойчивость периодических (колебательных) состояний.

ВТОРАЯ ВАРИАЦИЯ ЭНТРОПИИ $-\delta^2 S$
КАК ФУНКЦИОНАЛ ЛЯПУНОВА

Итак, вторая вариация энтропии есть функция с определенным знаком для любой термодинамической системы. Рассматривая плотность энтропии $s(x)$

как функцию плотности энергии $u(x)$ и концентрации $n_k(x)$, можно записать отклонение энтропии от стационарного состояния в виде

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \left[\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{n_k} \delta u + \sum_k \left(\frac{\partial s}{\partial n_k} \right)_u \delta n_k \right] dV + \\ &+ \frac{1}{2} \int \left[\left(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \right) (\delta u)^2 + 2 \sum_k \left(\frac{\partial^2 s}{\partial u \partial n_k} \right) \delta u \delta n_k + \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 s}{\partial n_i \partial n_j} \right) \delta n_i \delta n_j \right] dV \\ &= \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S \end{aligned} \quad (18.3.4)$$

Так как речь идет о неравновесном стационарном состоянии, то термодинамические силы и соответствующие потоки энергии \mathbf{J}_u и вещества \mathbf{J}_k не обращаются в нуль. Следовательно, первая вариация отлична от нуля, $\delta S \neq 0$. Вторая вариация $\delta^2 S$ имеет определенный знак, потому что подинтегральное выражение, которое является второй вариацией равновесной энтропии в элементарном объеме, отрицательно (12.4.10):

$$\frac{1}{2} \delta^2 S < 0 \quad (18.3.5)$$

В приложении 18.2 приведен вывод следующего общего результата:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \frac{\delta^2 S}{2} = \sum_k \delta F_k \delta J_k} \quad (18.3.6)$$

В гл. 14 (уравнение 14.1.16) получено такое же уравнение для отклонений от равновесного состояния. Уравнение (18.3.6) показывает, что производная по времени от $\delta^2 S$ имеет такой же вид даже при неравновесных условиях. Отличие состоит в том, что вблизи равновесия $\sum_k \delta F_k \delta J_k = \sum_k F_k J_k > 0$, что не обязательно выполняется вдали от равновесия. Это свойство называется **избыточным производством энтропии**, но, строго говоря, речь идет об увеличении производства энтропии только вблизи равновесия; для возмущений от неравновесного состояния увеличение производства энтропии составляет $\delta P = \delta_F P + \delta_J P$.

Выражения (18.3.5) и (18.3.6) определяют бы функционал Ляпунова $L = -\delta^2 S$, если бы в стационарном состоянии $\sum_k \delta F_k \delta J_k > 0$. Таким образом, неравновесное стационарное состояние устойчиво, если

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta^2 S}{2} = \sum_k \delta F_k \delta J_k > 0 \quad (18.3.7)$$

Если это неравенство нарушается, то это означает, что система *может* быть неустойчивой, т. е. $\sum_k \delta F_k \delta J_k < 0$ является необходимым, но недостаточным условием неустойчивости.

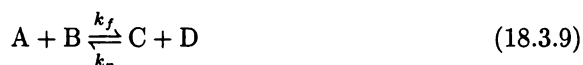
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРИТЕРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ

Поскольку в большинстве равновесных и неравновесных условий $\delta^2 S > 0$, то устойчивость стационарного состояния обеспечивается, если

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta^2 S}{2} = \sum_k \delta F_k \delta J_k > 0 \quad (18.3.8)$$

Для того, чтобы понять, когда неравновесная система может быть неустойчивой, применим это условие к простейшей химической реакции.

Рассмотрим следующую реакцию:



Полагая, что протекающая реакция является элементарной, запишем кинетические уравнения для прямой и обратной реакции:

$$R_f = k_f[A][B] \quad \text{и} \quad R_r = k_r[C][D] \quad (18.3.10)$$

Пусть система поддерживается в неравновесном состоянии за счет соответствующих потоков. Сродство A химической реакции (т. е. термодинамическая сила F) и скорость реакции v (т. е. термодинамический поток J), как было показано в разд. 9.5, определяются как $A = RT \ln(R_f/R_r)$ и $v = (R_f - R_r)$. Производную от $\delta^2 S$ по времени — «избыточное производство энтропии» (18.3.8) — можно записать с учетом $\delta F = \delta A/T$ и $\delta J = \delta v$. Для возмущения $\delta[B]$ от стационарного состояния легко показать (упр. 18.4), что

$$\frac{1}{2} \frac{d\delta^2 S}{dt} = \sum_{\alpha} \delta J_{\alpha} \delta F_{\alpha} = \frac{\delta A}{T} \delta v = R k_f \frac{[A]_s}{[B]_s} (\delta[B])^2 > 0 \quad (18.3.11)$$

где нижний индекс s указывает на неравновесные стационарные концентрации. Так как $d\delta^2 S/dt$ положительно, то стационарное состояние устойчиво.

Ситуация, однако, существенно изменяется в так называемых *автокаталитических* реакциях, например



Об этих реакциях речь пойдет в следующей главе. Для такой реакции неравновесное стационарное состояние характеризуется концентрациями $[X]_s$ и $[Y]_s$ и возмущение обозначается δX . Подставляя выражения для скоростей прямой $R_f = k_s[X]^2[Y]$ и обратной $R_r = k_r[X]^3$ реакций в $A = RT \ln(R_f/R_r)$ и $v = (R_f - R_r)$, можно вновь найти избыточное производство энтропии:

$$\frac{1}{2} \frac{d\delta^2 S}{dt} = \frac{\delta A}{T} \delta v = -R(2k_f[X]_s[Y]_s - 3k_r[X]_s^2) \frac{(\delta X)^2}{[X]_s} \quad (18.3.13)$$

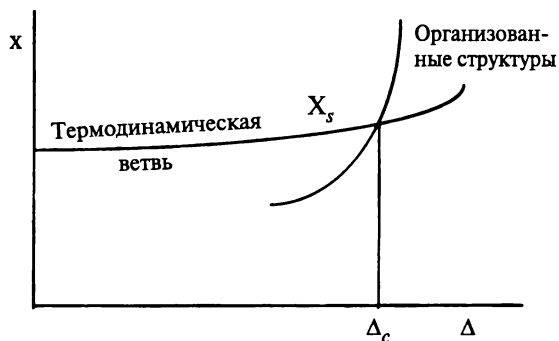


Рис. 18.1. Каждое X представляет некое состояние системы. Отклонение от равновесия характеризует параметр Δ . Когда $\Delta = 0$, система находится в состоянии термодинамического равновесия. Когда Δ мало, система находится вблизи равновесия, приближаясь к нему. Это семейство состояний называется *термодинамической ветвью*. В некоторых системах, таких, как автокаталитические реакции, когда Δ достигает критического значения Δ_c , состояния, принадлежащие термодинамической ветви, становятся неустойчивыми. В этом случае система переходит на новую ветвь, которая может соответствовать *организованным структурам*.

Избыточное производство энтропии может теперь быть отрицательным, в частности, если $k_f \gg k_r$. Следовательно, устойчивость больше не обеспечивается, и стационарное состояние *может* быть неустойчивым.

Вышеприведенное рассуждение может быть представлено с помощью диаграммы устойчивости (рис. 18.1). Пусть параметр Δ характеризует отклонение от равновесия. Для каждого значения Δ система будет релаксировать к стационарному состоянию, обозначенному через X_s . Условие равновесного состояния соответствует $\Delta = 0$; X_s является непрерывным расширением равновесного состояния, и оно называется **термодинамической ветвью**. Пока условие (18.3.8) выполняется, термодинамическая ветвь устойчива; если это условие нарушается, термодинамическая ветвь *может* стать неустойчивой. Если она становится неустойчивой, система может перейти на новую ветвь, которая в общем случае представляет собой организованные структуры.

Если кинетические уравнения системы известны, то существуют хорошо определенные математические методы выявления, в какой точке стационарное состояние становится неустойчивым. В следующем разделе обсуждается линейный анализ устойчивости. Неравновесные неустойчивости приводят к широкому разнообразию структур (гл. 19).

18.4. Линейный анализ устойчивости

Запишем в общем виде кинетические уравнения для химических реакций (18.3.1)

$$\frac{dX_k}{dt} = Z_k(X_1 \dots X_n; \lambda_j) \quad (18.4.1)$$

где X_k — концентрации [как $[X]$ и $[Y]$ в (18.3.12)] и λ_j — концентрации, которые поддерживают неравновесное состояние неизменным. Предположим вначале, что стационарное решение X_k^0 уравнения (18.4.1) известно, а значит

$$Z_k(X_i^0, \dots, X_n^0, \lambda) = 0 \quad (18.4.2)$$

Хотелось бы знать, является ли это стационарное решение устойчивым к малым возмущениям x_i . Линейный анализ устойчивости дает ответ на этот вопрос следующим образом. Рассмотрим малое возмущение x_k :

$$X_k = X_k^0 + x_i(t) \quad (18.4.3)$$

Тогда разложение $Z_k(x_i)$ в ряд Тейлора дает

$$Z_k(X_i^0 + x_i) = Z_k(X_i^0) + \sum_j \left(\frac{\partial Z_k}{\partial X_j} \right)_0 x_j + \dots \quad (18.4.4)$$

где индекс 0 указывает, что производная берется при стационарном состоянии X_i^0 . В линейном анализе устойчивости удерживаются только линейные члены x_j ; члены более высокого порядка отбрасываются, так как предполагается, что x_j мало. Подставляя (18.4.4) в (18.4.1), поскольку X_i^0 является стационарным состоянием, получаем для $x_k(t)$ линейное уравнение:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_j \Lambda_{kj}(\lambda) x_j \quad (18.4.5)$$

в котором $\Lambda_{kj}(\lambda) = (\partial Z_k / \partial X_j)_0$ — функция параметра λ . В матричном обозначении уравнение (18.4.5) может быть записано как

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \Lambda \mathbf{x} \quad (18.4.6)$$

где $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ — вектор, Λ_{kj} — элементы матрицы Λ . Под матрицей Λ иногда подразумевают **матрицу якобиана**.

Общее решение (18.4.6) может быть записано, если известны собственные значения и собственные функции матрицы Λ . Пусть ω_k — собственное значение, а ψ_k — соответствующий собственный вектор:

$$\Lambda \psi_k = \omega_k \psi_k \quad (18.4.7)$$

В общем случае, для n -мерной матрицы имеется n собственных значений и n собственных векторов. Если известны собственные значения ω_k и собственные функции ψ_k , то легко видеть, что решение уравнения (18.4.6), соответствующее каждому собственному вектору и собственному значению, имеет вид:

$$\mathbf{x} = e^{\omega_k t} \psi_k \quad (18.4.8)$$

Это можно легко показать, подставляя (18.4.8) в (18.4.6). Линейная комбинация решений линейного уравнения также есть решение, поэтому общее решение (18.4.6) может быть записано как

$$\mathbf{x} = \sum_k c_k e^{\omega_k t} \psi_k \quad (18.4.9)$$

где коэффициент c_k определяется \mathbf{x} при $t = 0$. Теперь вопрос об устойчивости зависит от того, приводит ли со временем возмущение \mathbf{x} к росту или к затуханию. Ясно, что если одно или более из собственных значений ω_k имеет положительную действительную часть, то соответствующее решение (18.4.8) возрастает экспоненциально. Соответствующие собственные вектора называются **неустойчивыми модами**. Так как случайные возмущения (18.4.9) включают неустойчивые моды, то существование единственного собственного значения с положительной действительной частью достаточно для роста возмущения со временем. Если все собственные значения имеют отрицательные действительные части, то любые малые возмущения вблизи стационарного решения экспоненциально затухают или возвращаются к нулю (что неверно для больших возмущений \mathbf{x} , для которых приближение (18.4.5) не выполняется).

Таким образом, необходимым и достаточным условием для устойчивости стационарного состояния является то, что все собственные значения матрицы якобиана Λ имеют отрицательные действительные части. Собственное значение с положительной действительной частью подразумевает неустойчивость.

Ниже приведен пример, иллюстрирующий приложение линейной теории устойчивости к химическим системам. Итак, термодинамическое рассмотрение приводит к заключению, что неустойчивости могут появиться только тогда, когда система находится вдали от термодинамического равновесия, в частности, когда происходит автокаталитическая реакция.

Экспоненциальный рост возмущений не продолжается бесконечно, он прекращается в конце концов из-за нелинейных вкладов, в результате система переходит из неустойчивого состояния в устойчивое. Таким образом, управляемая неустойчивостью система переходит в новое состояние. Это новое состояние часто является организованным состоянием, т. е. состоянием с меньшей энтропией. Организованные структуры, до тех пор пока сохраняются потоки, могут поддерживаться неопределенно долго.

ПРИМЕР

Проиллюстрируем применение линейной теории устойчивости к следующей системе кинетических уравнений. В качестве переменных вместо X_1 и X_2 используем концентрации $[X]$ и $[Y]$:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[B][X] + k_3[X]^2[Y] - k_4[X] = Z_1 \quad (18.4.10)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y] = Z_2 \quad (18.4.11)$$

Здесь $[A]$ и $[B]$ — параметры (концентрации, которые поддерживаются фиксированными), соответствующие параметру λ (18.4.1). Можно легко получить решения этих уравнений для стационарного состояния (упр. 18.6):

$$[X]_s = \frac{k_1}{k_4} [A] \quad [Y]_s = \frac{k_4 k_2}{k_3 k_1} \frac{[B]}{[A]} \quad (18.4.12)$$

Матрица якобиана, вычисленная для стационарного состояния, имеет вид

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial Z_1}{\partial [X]} & \frac{\partial Z_1}{\partial [Y]} \\ \frac{\partial Z_2}{\partial [X]} & \frac{\partial Z_2}{\partial [Y]} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_2[B] - k_4 & k_3[X]_s^2 \\ -k_2[B] & -k_3[X]_s^2 \end{bmatrix} = \Lambda \quad (18.4.13)$$

Стационарное состояние (18.4.12) становится неустойчивым, когда действительные части собственных значений (18.4.13) положительны. **Уравнение для собственного значения**, или **характеристическое уравнение**, матрицы Λ , решение которого является собственным значением, имеет вид

$$\text{Det}[\Lambda - \lambda I] = 0 \quad (18.4.14)$$

в котором «Det» обозначает детерминант. Легко видеть, что для 2×2 -матрицы, такой, как (18.4.13), характеристическим уравнением является

$$\lambda^2 - (\Lambda_{11} + \Lambda_{22})\lambda + (\Lambda_{11}\Lambda_{22} - \Lambda_{21}\Lambda_{12}) = 0 \quad (18.4.15)$$

в котором Λ_{ij} — элементы матрицы Λ . Если все матричные элементы Λ_{ij} действительны, как в случае химических систем, решения характеристического уравнения должны быть комплексно-сопряженной парой, потому что коэффициенты характеристического уравнения действительны. Рассмотрим для матрицы (18.4.13) случай комплексно-сопряженной пары. Эти решения найдем как функции концентраций $[B]$ и исследуем их изначально отрицательные реальные части, которые при соответствующих изменениях $[B]$ могут стать положительными. Точка, в которой действительная часть достигает нуля, есть точка перехода из устойчивости в неустойчивость.

Так как коэффициент линейного члена равен сумме корней с противоположным знаком (упр. 18.7), то для уравнения (18.4.15), если λ_{\pm} — два их корня, имеем

$$\lambda_+ + \lambda_- = (\Lambda_{11} + \Lambda_{22}) = k_2[B] - k_4 - k_3[X]_s^2 \quad (18.4.16)$$

Если действительные части этой комплексно-сопряженной пары, λ_{\pm} , отрицательны, тогда $k_2[B] - k_4 - k_3[X]_s^2 < 0$; если они положительны, то тогда $k_2[B] - k_4 - k_3[X]_s^2 > 0$ ¹⁾. Таким образом, условие, требующее для появления

¹⁾ Если λ_{\pm} — действительные корни, то $\lambda_+ + \lambda_- > 0$ означает, что по меньшей мере один из корней положителен.

неустойчивости положительность действительных частей, приводит к следующему результату

$$[B] > \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3}{k_2} [X]_s^2$$

или

$$[B] > \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3}{k_2} \frac{k_1^2}{k_4^2} [A]^2 \quad (18.4.17)$$

где мы использовали (18.4.12) для $[X]_s$. Итак, при фиксированном $[A]$ по мере роста $[B]$, когда удовлетворяется условие (18.4.17), стационарное состояние становится неустойчивым. Далее увидим, что эта неустойчивость приводит к осцилляциям.

Линейный анализ устойчивости не позволяет описать эволюцию системы, когда ее состояние становится неустойчивым. Для полного понимания поведения системы необходимо исследовать нелинейное уравнение. Мы часто сталкиваемся с нелинейными уравнениями, решения которых не могут быть получены аналитически. Однако при наличии мощных компьютеров и соответствующего программного обеспечения численные решения могут быть получены без большого труда. В конце гл. 19 приведены программы Mathematica для численных расчетов рассматриваемых нелинейных уравнений.

Приложение 18.1

Покажем, что вне зависимости от удаленности от равновесия выполняется условие:

$$\frac{d_F P}{dt} \leq 0 \quad (A18.1.1)$$

Справедливость (A18.1.1) зависит от обоснованности локального равновесия. Возвращаясь в гл. 2, напомним, что вариации энтропии второго порядка отрицательны, поскольку такие величины, как молярная теплоемкость C_V , изотермическая сжимаемость κ_T и $-\sum_{i,j} (\partial A_i / \partial \xi_j) \delta \xi_i \delta \xi_j$ являются положительными. Это условие остается справедливым для элементарного объема δV , для которого соблюдается локальное равновесие. Как показано ниже, можно найти связь между производной $d_F P / dt$ и такими знакоопределяющими величинами, как $-\sum_{i,j} (\partial A_i / \partial \xi_j) \delta \xi_i \delta \xi_j$.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Рассмотрим закрытую однородную неравновесную систему, в которой протекает химическая реакция при постоянной температуре. Сродство A_k — функции степени полноты реакций ξ_j и

$$\frac{\partial A_k}{\partial t} = \sum_j \left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j} \right) \left(\frac{\partial \xi_j}{\partial t} \right) = \sum_j \left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j} \right) v_j \quad (A18.1.2)$$

Следовательно,

$$\frac{d_F P}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{k,j} \left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_j} \right) v_j v_k \leq 0 \quad (\text{A18.1.3})$$

что следует из общего соотношения $-\sum_{i,j} (\partial A_i / \partial \xi_j) \delta \xi_i \delta \xi_j \geq 0$, справедливого для системы в локальном равновесии (12.4.5). Это доказательство может быть расширено на открытые системы, аналогично приведенному ниже доказательству для изотермической диффузии.

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ДИФFUЗИЯ

Начнем вывод, записав формулу:

$$\frac{d_F P}{dt} = - \int \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \frac{\partial}{\partial t} \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) dV = - \int \frac{1}{T} \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial t} \right) dV \quad (\text{A18.1.4})$$

Поскольку $\nabla \cdot (f \mathbf{J}) = f \nabla \cdot \mathbf{J} + \mathbf{J} \cdot \nabla f$, правую часть (A18.1.4) можно представить как

$$- \int \frac{1}{T} \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial t} \right) dV = - \int \frac{1}{T} \nabla \cdot \left[\mathbf{J}_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial t} \right) \right] dV + \int \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial t} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_k dV \quad (\text{A18.1.5})$$

Согласно теореме Гаусса, первый член может быть сведен к поверхностному интегралу. Предполагая, что на границе значение μ_k не зависит от времени, т. е. граничные условия не зависят от времени, получаем, что этот поверхностный интеграл исчезает. Используя соотношения

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial t} = \sum_j \frac{\partial \mu_k}{\partial n_j} \frac{\partial n_j}{\partial t} \quad \text{и} \quad \frac{\partial n_k}{\partial t} = - \nabla \cdot \mathbf{J}_k \quad (\text{A18.1.6})$$

второй член может быть записан в виде

$$\int \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial t} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_k dV = \frac{-1}{T} \int \sum_j \frac{\partial \mu_k}{\partial n_j} \left(\frac{\partial n_j}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial n_k}{\partial t} \right) dV \quad (\text{A18.1.7})$$

Комбинируя (A18.1.7), (A18.1.5) и (A18.1.4), получим

$$\frac{d_F P}{dt} = \frac{-1}{T} \int \sum_{jk} \frac{\partial \mu_k}{\partial n_j} \left(\frac{\partial n_j}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial n_k}{\partial t} \right) \leq 0$$

Правая часть этого уравнения отрицательна, поскольку для систем в равновесии (12.4.9) справедливо неравенство

$$- \sum_{jk} \frac{\partial \mu_k}{\partial n_j} \left(\frac{\partial n_j}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial n_k}{\partial t} \right) \leq 0$$

Общность (18.2.3) доказана в [1].

Приложение 18.2

Выведем соотношение:

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta^2 S}{2} = \sum_k \delta F_k \delta J_k \quad (\text{A18.2.1})$$

Прежде всего, возьмем производную по времени от $\delta^2 S/2$ (18.3.4). Для упрощения обозначим производную по времени от x как $\dot{x} \equiv \partial x / \partial t$. Запишем производную по времени от $\delta^2 S$:

$$\begin{aligned} \delta^2 \dot{S} = & \int \left[\left(\frac{\delta^2 s}{\partial u^2} \right) 2\delta u (\delta \dot{u}) + 2 \sum_k \left(\frac{\delta^2 s}{\partial u \partial n_k} \right) (\delta \dot{u} \delta n_k + \delta u \delta \dot{n}_k) \right. \\ & \left. + 2 \sum_{ik} \left(\frac{\partial^2 s}{\partial n_i \partial n_k} \right) \delta \dot{n}_i \delta n_k \right] dV \end{aligned} \quad (\text{A18.2.2})$$

В последнем подынтегральном слагаемом появляется множитель 2, поскольку

$$\frac{\partial^2 s}{\partial n_i \partial n_k} = \frac{\partial^2 s}{\partial n_k \partial n_i}$$

Далее, заметим, что $(\partial s / \partial u)_{n_k} = 1/T$ и $(\partial s / \partial n_k)_u = -\mu_k/T$, тогда из (A18.2.2)

$$\begin{aligned} \delta^2 \dot{S} = & \int 2 \left[\left(\frac{\partial}{\partial u} \frac{1}{T} \right) \delta u (\delta \dot{u}) + \sum_k \left(\frac{\partial}{\partial n_k} \frac{1}{T} \right) \delta \dot{u} \delta n_k \right] dV \\ & + \int 2 \left[\sum_k \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{-\mu_k}{T} \right) \delta u \delta \dot{n}_k + \sum_{ik} \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{-\mu_k}{T} \right) \delta n_i \delta \dot{n}_k \right] dV \end{aligned} \quad (\text{A18.2.3})$$

Так как u и n_k являются независимыми переменными, то

$$\delta \left(\frac{1}{T} \right) = \sum_k \left(\frac{\partial}{\partial n_k} \frac{1}{T} \right) \delta n_k + \left(\frac{\partial}{\partial u} \frac{1}{T} \right) \delta u \quad (\text{A18.2.4})$$

$$\delta \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = \sum_k \left(\frac{\partial}{\partial n_k} \frac{\mu_i}{T} \right) \delta n_k + \left(\frac{\partial}{\partial u} \frac{\mu_i}{T} \right) \delta u \quad (\text{A18.2.5})$$

Уравнения (A18.2.4) и (A18.2.5) позволяют упростить (A18.2.3):

$$\delta^2 \dot{S} = 2 \int \left[\delta \left(\frac{1}{T} \right) \delta \dot{u} + \sum_k \delta \left(\frac{-\mu_k}{T} \right) \delta \dot{n}_k \right] dV \quad (\text{A18.2.6})$$

Это соотношение может быть записано через вариации термодинамических сил $\delta \nabla(1/T)$ и $\delta \nabla(-\mu_k/T)$ и соответствующих потоков $\delta \mathbf{J}_u$ и $\delta \mathbf{J}_k$. Используем уравнения баланса плотности энергии u и концентраций n_k :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \dot{u} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_u \quad (\text{A18.2.7})$$

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = \dot{n}_k = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sum_i \nu_{ki} v_i \quad (\text{A18.2.8})$$

где ν_{ki} — стехиометрический коэффициент компонента k в i -й реакции, v_i — скорость i -й реакции. Если обозначить плотности и потоки стационарных состояний через u_s , n_{ks} , \mathbf{J}_{us} , \mathbf{J}_{ks} и v_{is} , то $\dot{u}_s = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{us} = 0$ и $\dot{n}_{ks} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{ks} + \sum_i \nu_{ki} v_{is} = 0$. В результате для возмущения из стационарного состояния $u = u_s + \delta u$, $\mathbf{J}_u = \mathbf{J}_{us} + \delta \mathbf{J}_u$ и т. д., откуда

$$\delta \dot{u} = -\nabla \cdot \delta \mathbf{J}_u \quad (\text{A18.2.9})$$

$$\delta \dot{n}_k = -\nabla \cdot \delta \mathbf{J}_k + \sum_i \nu_{ki} \delta v_i \quad (\text{A18.2.10})$$

Подставим эти выражения для $\delta \dot{u}$ и $\delta \dot{n}_k$ в (A18.2.6) и используем тождество

$$\nabla \cdot (f \mathbf{J}) = f \nabla \cdot \mathbf{J} + \mathbf{J} \cdot \nabla f \quad (\text{A18.2.11})$$

где f — скалярная функция и \mathbf{J} — векторное поле. Используем теперь теорему Гаусса

$$\int_V (\nabla \cdot \mathbf{J}) dV = \int_\Sigma \mathbf{J} \cdot d\mathbf{a} \quad (\text{A18.2.12})$$

в которой Σ — поверхность, ограничивающая объем V , $d\mathbf{a}$ — элемент площади поверхности. Итак, (A18.2.6) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \delta^2 \dot{S} = & - \int_\Sigma \delta \left(\frac{1}{T} \right) \delta \mathbf{J}_u \cdot d\mathbf{a} + \int_V \delta \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \delta \mathbf{J}_u dV \\ & + \int_\Sigma \sum_k \delta \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \delta \mathbf{J}_k \cdot d\mathbf{a} - \int_V \sum_k \delta \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \delta \mathbf{J}_k dV \\ & + \int_V \left[\sum_i \delta \left(\frac{A_i}{T} \right) \delta v_i \right] dV \end{aligned} \quad (\text{A8.2.13})$$

При выводе этого уравнения учитывалось, что $\sum_k \nu_{ki} \delta(\mu_k/T) = \delta(A_i/T)$. Потоки на поверхности определены граничными условиями и не подвержены флуктуациям, так что поверхностные члены исчезают. Это и приводит к требуемому результату:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \delta^2 \dot{S} = & \int_V \delta \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \delta \mathbf{J}_u dV - \int_V \sum_k \delta \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \delta \mathbf{J}_k dV + \int_V \left[\sum_i \delta \left(\frac{A_i}{T} \right) \delta v_i \right] dV \\ = & \sum_\alpha \delta F_\alpha \delta J_\alpha \end{aligned} \quad (\text{A18.2.14})$$

Литература

1. Glansdorff P., Prigogine I. *Physica*, **20**, 773 (1954).
2. Prigogine I. *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. — N.Y.: John Wiley, 1967.
3. Glansdorff P., Prigogine I. *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*. — N.Y.: Wiley, 1971. (Русский перевод: Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973.)
4. Minorski N. *Nonlinear Oscillations*. — Princeton, NJ: Van Nostrand, 1962.

Упражнения

18.1. Вычислите сродство следующих реакций для различных концентраций (или парциальных давлений) реагентов и продуктов реакций и сравните полученные ответы с RT при $T = 298$ К. Используя табличные данные, определите область значений, для которых следующие системы находятся в линейном термодинамическом режиме:

- 1) реакция рацемизации $L \rightleftharpoons D$ (L и D — оптические изомеры).
- 2) реакция $N_2O_4(г.) \rightleftharpoons 2NO_2(г.)$ (с парциальными давлениями $p_{N_2O_4}$ и p_{NO_2}).

18.2. а) Какие факторы подтверждают, что атмосфера Земли не находится в термодинамическом равновесии?

б) Используя соответствующие литературные источники, определите, находятся ли атмосферы Марса и Венеры в химическом равновесии.

18.3. Для химической реакции $A \rightleftharpoons B$ проверьте общее свойство $d_F P \leq 0$.

18.4. а) Для возмущения $\delta[B]$ от стационарного состояния реакции (18.3.9) получите неравенство (18.3.11).

б) Для возмущения $\delta[X]$ от стационарного состояния реакции (18.3.12) получите «избыточное производство энтропии» (18.3.13).

18.5. Получите избыточное производство энтропии и исследуйте устойчивость стационарного состояния для следующих реакций:

а) $W \rightleftharpoons X \rightleftharpoons Z$, где концентрации W и Z поддерживаются фиксированными при неравновесном значении.

б) $W + X \rightleftharpoons 2X$, $X \rightleftharpoons Z$, где концентрации W и Z поддерживаются фиксированными при неравновесном значении.

18.6. Покажите, что стационарными состояниями (18.4.10) и (18.4.11) являются (18.4.12).

18.7. Для полиномиального уравнения типа $\omega^n + A_1\omega^{n-1} + A_2\omega^{n-2} + \dots + A_n = 0$ покажите, что $A_1 = -(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots + \lambda_n)$ и $A_n = (-1)^n(\lambda_1\lambda_2\lambda_3 \dots \lambda_n)$, где λ_k — корни.

18.8. Получите стационарные состояния и исследуйте их устойчивость как функцию параметра λ :

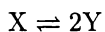
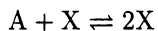
$$1) \frac{dx}{dt} = -Ax^3 + C\lambda x$$

$$2) \frac{dx}{dt} = -Ax^3 + Bx^2 + C\lambda x$$

$$3) \frac{dx}{dt} = \lambda x - 2xy, \quad \frac{dy}{dt} = -y + xy$$

$$4) \frac{dx}{dt} = -5x + 6y + x^2 - 3xy + 2y^2, \quad \frac{dy}{dt} = \lambda x - 14y + 2x^2 - 5xy + 4y^2$$

18.9. Рассмотрите процесс, включающий следующие реакции:



Вдали от равновесия удерживаются только прямые реакции. Используя линейную теорию устойчивости, покажите, что возмущения от неравновесного стационарного состояния приводят, как обсуждалось в разд. 18.2, к колебаниям $[X]$ и $[Y]$. Эта модель использовалась Вольтерра и Лоткой для описания «борьбы за жизнь» [Volterra V. *Theory mathématique de la Lutte pour la Vie*, Paris: Gauthiers-Villars, 1931]. Здесь X — жертва (заяц) а Y — хищник (волк). Эта модель взаимодействия жертва — хищник показывает, что популяции X и Y испытывают колебания.

19 ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ

19.1. Конструктивная роль необратимых процессов

Одно из наиболее глубоких следствий неравновесной термодинамики проявляется в дуалистичности необратимого процесса: как разрушителя порядка вблизи равновесия и как создателя порядка вдали от равновесия. Для систем, далеких от равновесия, не выполняются общие экстремальные принципы, предсказывающие состояния, к которым переходят системы. В отсутствие принципа экстремумов, однозначно предсказывающего состояние, к которому стремится неравновесная система, заключается фундаментальное свойство неравновесных систем. В отличие от равновесных систем, которые переходят в состояние с минимальной свободной энергией, неравновесные системы могут развиваться непредсказуемо: их состояние не всегда однозначно определяется макроскопическими уравнениями. Это происходит от того, что при одном и том же наборе условий неравновесная система может переходить к разным состояниям. Причиной тому могут быть флуктуации, малые неоднородности, дефекты или другие случайные факторы. К какому состоянию перейдет конкретная система, в общем случае предсказать невозможно. Новые состояния, достигаемые таким образом, являются часто «упорядоченными состояниями», которые обладают пространственно-временной организацией. Вихри в потоках жидкости, неоднородности в концентрациях, представляющие собой геометрические формы с высокой степенью симметрии, или периодические изменения в концентрациях — вот примеры таких упорядоченных состояний. Фундаментальное свойство неравновесных систем проявляется в способности переходить в упорядоченное состояние в результате флуктуаций — т. е. осуществлять «**порядок через флуктуации**» [1, 2].

В неравновесных системах результатом химических реакций и диффузии могут быть колебания концентраций и пространственных структур; в закрытой же системе те же диссипативные процессы размывают неоднородности и приводят систему к однородному, независящему от времени равновесному состоянию. Поскольку возникновение и поддержание организованных неравновесных состояний обусловлено диссипативными процессами, эти состояния называются **диссипативными структурами** [3].

Концепция *диссипативных структур и порядка через флуктуации* учитывает основные свойства неравновесного порядка. Этому и посвящена настоящая глава.

19.2. Потеря устойчивости, бифуркации и нарушение симметрии

В гл. 18 показано, что, когда система приходит в состояние, далекое от равновесия, устойчивость термодинамической ветви больше не обеспечивается. В разд. 18.3 с использованием второй вариации энтропии было получено необходимое условие (18.3.7) неустойчивости системы. Вдали от области, близкой к равновесию, приходится сталкиваться с множественностью состояний и отсутствием предсказуемости. Чтобы понять точные условия неустойчивости и последующее поведение системы, необходимо привлекать такие характеристики системы, как кинетические и гидродинамические уравнения. Некоторые общие особенности систем, далеких от равновесия, суммированы далее.

Потерю устойчивости неравновесного состояния можно проанализировать, обратившись к общей теории устойчивости нелинейных дифференциальных уравнений. При этом используются основные соотношения, характеризующие потерю устойчивости, а также неоднозначность решений, а также симметрия, включая «бифуркации» или «ветвления» новых решений дифференциальных уравнений. Прежде всего, проиллюстрируем эти общие свойства на простом нелинейном дифференциальном уравнении, а затем покажем, как они используются для описания систем, далеких от равновесия.

ПРОСТОЙ ПРИМЕР БИФУРКАЦИИ И НАРУШЕНИЯ СИММЕТРИИ

Рассмотрим уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\alpha^3 + \lambda\alpha \quad (19.2.1)$$

в котором λ — некий параметр. Будем исследовать стационарные решения этого уравнения как функции параметра λ . Уравнение (19.2.1) обладает простой двойной симметрией: оно остается инвариантным при замене α на $-\alpha$. Это означает, что если $\alpha(t)$ является решением, то $-\alpha(t)$ также решение. Если $\alpha(t) \neq -\alpha(t)$, то уравнение имеет два решения. Таким образом, симметрия и множественность решений связаны между собой.

Для стационарных условий решения этого дифференциального уравнения можно записать в виде

$$\alpha = 0 \quad \alpha = \pm\sqrt{\lambda} \quad (19.2.2)$$

Отметим еще раз, что множественность решений связана с симметрией. Когда решение дифференциального уравнения не обладает симметрией, т. е. когда $\alpha \neq -\alpha$, говорят о решении с **нарушенной симметрией**. В этом случае при замене α на $-\alpha$ решение $\alpha = 0$ инвариантно, но решение $\alpha = \pm\sqrt{\lambda}$ не инвариантно. Следовательно, поскольку $\alpha = \pm\sqrt{\lambda}$, здесь имеет место нарушение симметрии дифференциального уравнения. (Эта идея может показаться достаточно тривиальной, но в этом простом случае она имеет важную и нетривиальную значимость для неравновесных систем.)

Предположим, что по физическим соображениям надо найти только действительные решения уравнения (19.2.1). Когда $\lambda < 0$, имеется только одно действительное решение, но при $\lambda > 0$, как показано на рис 19.1, имеется три

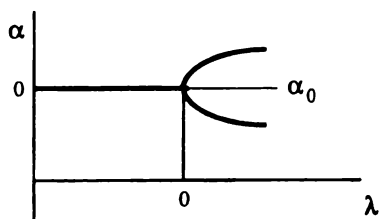


Рис. 19.1. Ветвление решений $\alpha = 0$ и $\alpha = \pm\sqrt{\lambda}$ уравнения (19.2.1) как функция параметра λ . Тонкая линия представляет решения, которые являются неустойчивыми.

решения. Новые решения при $\lambda > 0$ *разветвляются* (бифурцируют) от решения $\alpha = 0$. Значение λ , при котором новые решения разветвляются, называется **точкой бифуркации**. На рис. 19.1 $\lambda = 0$ и есть точка бифуркации. Подобное ветвление новых решений от данного происходит, в общем случае, в нелинейных уравнениях — будь то, как показано выше, простые алгебраические уравнения, т. е. система обыкновенных дифференциальных уравнений, или более сложные дифференциальные уравнения в частных производных.

Теперь, возвращаясь к вопросу об устойчивости, видим, что решение $\alpha = 0$ неустойчиво именно в точке, где появляются новые решения $\alpha = \pm\sqrt{\lambda}$. Как уже говорилось, стационарное решение α_s локально устойчиво, если малое возмущение $\delta(t)$ затухает, а система возвращается к стационарному состоянию. Таким образом, чтобы определить, является ли устойчивым или нет решение α_s , надо рассмотреть эволюцию $\alpha = \alpha_s + \delta(t)$. Подставляя $\alpha = \alpha_s + \delta(t)$ в (19.2.1) и сохраняя только члены первого порядка по δ , получаем

$$\frac{d\delta}{dt} = -3\alpha_s^2\delta + \lambda\delta \quad (19.2.3)$$

Для стационарного состояния $\alpha_s = 0$ решение устойчиво, если $\lambda < 0$, потому что $\delta(t)$ экспоненциально затухает. В то же время, если $\lambda > 0$, то решение локально неустойчиво и $\delta(t)$ растет экспоненциально. Если анализ устойчивости стационарных состояний $\alpha_s = \pm\sqrt{\lambda}$ выполняется с помощью уравнения (19.2.3), то получаем, что эти состояния устойчивы. Такие свойства устойчивости означают, что когда δ изменяется от значения меньше нуля к значению больше нуля, решение $\alpha = 0$ неустойчиво и система совершает переход от одного решения к двум новым, которые ветвятся при $\lambda = 0$. Неясно, к какому из двух возможных состояний перейдет система; это зависит от случайных флуктуаций в системе. Потеря устойчивости означает, что случайные флуктуации растут и приводят систему к одному из двух состояний: $\alpha_s = +\sqrt{\lambda}$ или $\alpha_s = -\sqrt{\lambda}$.

Бифуркация новых решений точно в точке, где одно из решений теряет устойчивость, не простое совпадение. Это общее свойство нелинейных уравнений. (Можно объяснить общее соотношение между бифуркацией и устойчивостью решений нелинейных уравнений, используя *теорию топологической степени*, однако это выходит за рамки нашего рассмотрения.)

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ БИФУРКАЦИИ

В системах, далеких от равновесия, потеря устойчивости термодинамической ветви и переход в диссипативную структуру происходят с теми же общими особенностями, как показано выше на простом примере. Такие параметры, как λ , указывают на ограничения, налагаемые на процесс, например скорости потоков или концентрации поддерживаются при значениях, соответствующих неравновесному состоянию, что позволяет удерживать систему вдали равновесия. При достижении определенного значения λ термодинамическая ветвь становится неустойчивой, но в то же время появляются возможные новые решения. В результате флуктуаций система совершает переход из одного состояния в новые. Как и в разд. 18.4, определим состояние системы с помощью параметра X_k ($k = 1, 2, \dots, n$), который в общем случае может быть функцией как координат \mathbf{r} , так и времени t . Пусть уравнение, определяющее пространственно-временную эволюцию системы, имеет вид

$$\frac{\partial X_k}{\partial t} = Z_k(X_i, \lambda) \quad (19.2.4)$$

Здесь λ — параметр, позволяющий удерживать систему в неравновесном состоянии. Если рассматриваемая система является однородной химической системой, то Z_k определяет скорости химических реакций. Для неоднородных систем Z_k может содержать частные производные, учитывающие диффузию или другие явления переноса. Удивительно то, что независимо от сложности Z_k потеря устойчивости решения (19.2.4) при определенном λ и бифуркация новых решений в этой точке похожи на поведение решения уравнения (19.2.1). Как и в случае (19.2.1), симметрия (19.2.4) связана с множественностью решений. Например, в изотропной системе уравнения должны быть инвариантными при инверсии $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$. В этом случае, если $X_k(\mathbf{r}, t)$ — решение, то $X_k(-\mathbf{r}, t)$ тоже должно быть решением; если $X_k(\mathbf{r}, t) \neq X_k(-\mathbf{r}, t)$, то это два различных решения, которые являются зеркальными отображениями друг друга.

Пусть X_{sk} — стационарное решение уравнения (19.2.4). Устойчивость этого состояния может быть проанализирована, как и раньше, исследованием эволюции $X_k = X_{sk} + \delta_k$, где δ_k — малое возмущение. Если δ_k затухает экспоненциально, то стационарное состояние устойчиво. Это происходит в общем случае, когда λ меньше некоторого «критического значения» λ_c . Когда λ превышает λ_c , может случиться, что возмущение δ_k вместо экспоненциального затухания экспоненциально растет, приводя состояние X_{sk} в неустойчивое. Именно при λ_c появятся новые решения в уравнении (19.2.4). Далее показано, что в окрестности λ_c новые решения часто принимают вид

$$X_k(\mathbf{r}, t; \lambda) = X_{sk}(\lambda_c) + \alpha_k \psi_k(\mathbf{r}, t) \quad (19.2.5)$$

где $X_{sk}(\lambda_c)$ — стационарное состояние при $\lambda = \lambda_c$, α_k — набор «амплитуд», которые надо определить, а $\psi_k(\mathbf{r}, t)$ — функции, которые могут быть получены из Z_k в (19.2.4). Общая теория бифуркации обеспечивает способ определения временного изменения амплитуды α_k с помощью системы уравнений типа

$$\frac{d\alpha_k}{dt} = G(\alpha_k, \lambda) \quad (19.2.6)$$

которые называются **бифуркационными уравнениями**. Обратим внимание, что уравнение (19.2.1) является бифуркационным уравнением, которое нарушает двукратную симметрию. Множественность решений уравнения (19.2.6) соответствует множественности решения исходного уравнения (19.2.4).

Таким образом, неустойчивость, бифуркация, множественность решений и симметрия — все находятся во взаимосвязи. Дадим несколько примеров, в которых неустойчивость термодинамической ветви приводит к диссипативным структурам.

19.3. Нарушение хиральной симметрии и жизнь

Химия жизни, как известно, основана на удивительной асимметрии. Говорят, что молекула, чья геометрическая структура нетождественна зеркальному отражению, обладает хиральностью. Хиральные молекулы, имеющие строение, соотносящиеся друг с другом как зеркальные отражения, называются *энантиомерами*. По аналогии с левой и правой руками две зеркально отраженные структуры этих молекул называются соответственно L- и D-изомерами (L — левая рука, D — правая; в другой номенклатуре для этих энантиомеров приняты обозначения *R* и *S*). Аминокислоты — структурные единицы белков, а также дезоксирибозы в ДНК — все это хиральные молекулы. Почти все аминокислоты, участвующие в «жизненной» химии всех живых организмов от бактерии до человека, являются L-аминокислотами (рис. 19.2), в то время как в ДНК и РНК входят D-рибозы (рис. 19.3). Фрэнсис Крик отмечает: «Первый великий объединяющий биохимический принцип заключается в том, что ключевые молекулы во всех организмах принадлежат одной и той же руке». Все это еще более удивительно, потому что для химической реакции совершенно все равно, какой из двух зеркальных изомеров вступает во взаимодействие (незначительное влияние на протекание реакции могут оказывать только слабые электростатические взаимодействия, обусловленные некоторым смещением центров локализации зарядов в разных структурах [4–6]).

Эту биохимически важную, но тщательно скрытую Природой асимметрию строения молекул открыл Луис Пастер в 1857 г. Уже почти 150 лет ученые не могут объяснить, как Природа осуществляет отбор нужного изомера. Но объяснить это можно в рамках концепции диссипативных структур. Отметим,

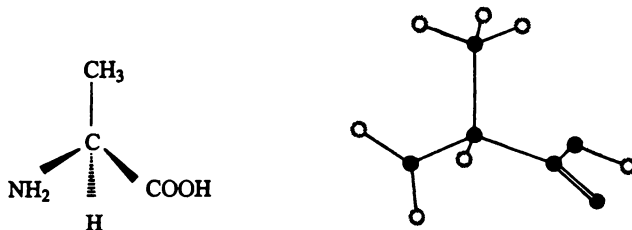


Рис. 19.2. Белки построены исключительно из L-аминокислот. В качестве примера аминокислота изображена формула L-аланина. В других L-аминокислотах вместо CH_3 входят другие группы.

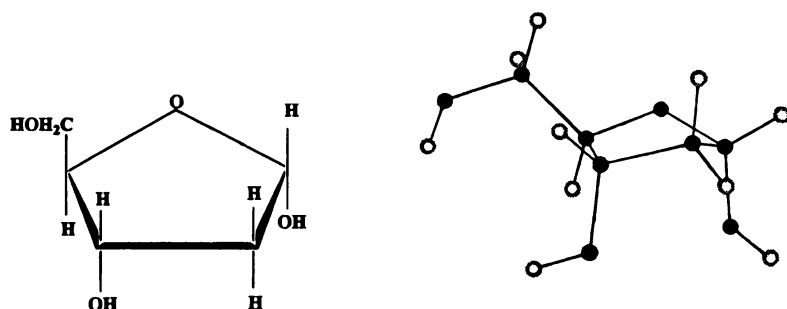


Рис. 19.3. 2-Дезокси-D-рибоза — основная хиральная структурная единица молекулы ДНК. Зеркально симметричная ей молекула — 2-дезоксид-рибоза — в «химии жизни» не встречается.

во-первых, что такая асимметрия строения молекул может появиться только для систем, далеких от равновесия, так как в равновесии концентрации двух энантиомеров равны. Поддержание асимметрии требует постоянного преимущественного каталитического образования одного из энантиомеров, происходящего вопреки взаимопревращению энантиомеров, называемому **рацемизацией**. (Рацемизация приводит систему в равновесное состояние, при котором концентрации двух энантиомеров равны.) Во-вторых, следуя парадигме порядка через флуктуации, как вскоре будет показано, в системе с соответствующим хиральным автокатализом термодинамическая ветвь, содержащая равные количества L- и D-энантиомеров, может стать неустойчивой. Неустойчивость сопровождается бифуркацией асимметричных состояний (или состояний с нарушенной симметрией), в которой преобладает один из энантиомеров. Под действием случайных флуктуаций система совершает переход в одно из двух возможных состояний.

В 1953 г. Ф. Франк [7] разработал простую модельную схему реакции с хиральным автокатализом, которая может усиливать малую начальную асимметрию. Изменим эту схему реакции так, чтобы были явно представлены ее неравновесные аспекты, т. е. неустойчивость и бифуркация нарушения симметрии состояний (рис. 19.4), благодаря чему инициируются реакции хирального автокатализа:



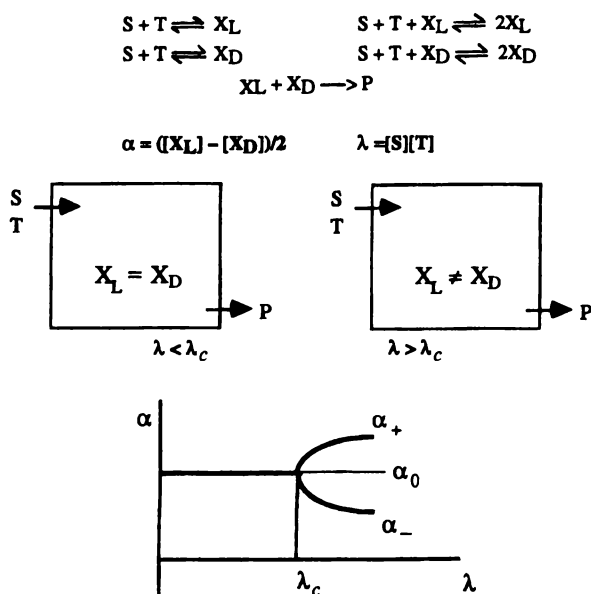


Рис. 19.4. Схема простой реакции автокатализа, в которой X_L и X_D создаются с равным предпочтением. Однако в открытой системе это приводит к диссипативной структуре, в которой $X_L \neq X_D$, т. е. в состояние с нарушенной симметрией. Бифуркационная диаграмма показывает некоторые общие свойства переходов в диссипативные структуры.

Видно, что каждый из энантиомеров X производится непосредственно из ахиральных¹⁾ реагентов S и T [(19.3.1) и (19.3.3)], а также автокаталитически [(19.3.2) и (19.3.4)]. Кроме того, два энантиомера реагируют между собой, возвращаясь в оптически неактивное соединение P . При соблюдении симметрии константы скоростей прямых парных реакций образования X_L и X_D (19.3.1) и (19.3.3) и прямых парных автокаталитических реакций (19.3.2) и (19.3.4) должны быть равны в этих парах. Отсюда следует, что в равновесии система находится в *симметричном состоянии*, т. е. $[X_L] = [X_D]$ (упр. 19.3).

Рассмотрим теперь открытую систему, в которую накачивают S и T и отводят P . Для математического упрощения предположим, что накачка задается таким образом, что концентрации $[S]$ и $[T]$ поддерживаются на заданном уровне и что благодаря отводу P обратной реакцией (19.3.5) можно пренебречь. Кинетические уравнения этой системы имеют вид

$$\frac{d[X_L]}{dt} = k_{1f}[S][T] - k_{1r}[X_L] + k_{2f}[X_L][S][T] - k_{2r}[X_L]^2 - k_3[X_L][X_D] \quad (19.3.6)$$

$$\frac{d[X_D]}{dt} = k_{1f}[S][T] - k_{1r}[X_D] + k_{2f}[X_D][S][T] - k_{2r}[X_D]^2 - k_3[X_L][X_D] \quad (19.3.7)$$

¹⁾ Объекты, не обладающие свойством хиральности, называются ахиральными, например NH_3 .

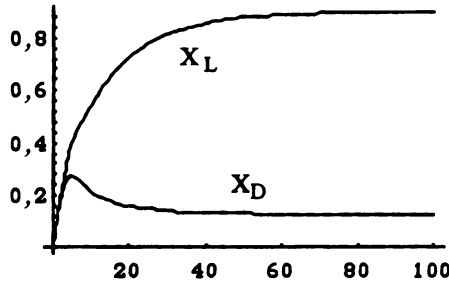


Рис. 19.5. Эволюция X_L и X_D (использован пакет программ Mathematica, приложение 19.1). Для $\lambda > \lambda_c$ малая начальная флуктуация в X_L растет до установления состояния с нарушенной симметрией, в котором концентрации X_L и X_D не равны.

Для явного выделения симметричных и асимметричных состояний удобно определить следующие переменные:

$$\lambda = [S][T] \quad \alpha = \frac{[X_L] - [X_D]}{2} \quad \beta = \frac{[X_L] + [X_D]}{2} \quad (19.3.8)$$

Уравнения (19.3.6) и (19.3.7) в переменных α и β упрощаются (упр. 19.4):

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_{1r}\alpha + k_{2f}\lambda\alpha - 2k_{2r}\alpha\beta \quad (19.3.9)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = k_{1f}\lambda - k_{1r}\beta + k_{2f}\lambda\beta - k_{2r}(\beta^2 + \alpha^2) - k_3(\beta^2 - \alpha^2) \quad (19.3.10)$$

После несложных преобразований (полагая $d\alpha/dt = d\beta/dt = 0$) могут быть получены стационарные решения этих уравнений. Полное аналитическое исследование решений (19.3.9) и (19.3.10) и их устойчивости достаточно трудоемко, с ним можно ознакомиться в литературе [8]. Здесь же только сформулируем основные результаты этого анализа. С помощью пакета программ Mathematica (приложение 19.1) можно самостоятельно достаточно легко изучить свойства этих уравнений и проверить явление нарушения хиральной симметрии в этой системе (рис. 19.5).

Для малых λ устойчивое стационарное состояние определяется следующими параметрами:

$$\alpha_s = 0 \quad (19.3.11)$$

$$\beta_s = \frac{2r_{2r}\beta_a + \sqrt{(2k_{2r}\beta_a)^2 + 4(k_{2r} + k_3)k_{1f}\lambda}}{2(k_{2r} + k_3)} \quad (19.3.12)$$

где

$$\beta_a = \frac{k_{2f}\lambda - k_{1r}}{2k_{2r}}$$

Таким образом, имеем *симметричное* решение, в котором $[X_L] = [X_D]$. Индекс s указывает на симметричность решения. Возвратимся к предыдущей главе и используем анализ устойчивости. Можно показать, что это симметричное

решение становится неустойчивым, когда $\lambda > \lambda_c$. Значение λ_c определяется выражением

$$\lambda_c = \frac{s + \sqrt{s^2 - 4k_{2f}^2 k_{1r}^2}}{2k_{2f}^2} \quad (19.3.13)$$

где

$$s = 2k_{2f}k_{1r} + \frac{4k_{2r}^2 k_{1r}}{k_3 - k_{2r}} \quad (19.3.14)$$

Для системы уравнений (19.3.9) и (19.3.10) можно получить асимметричное стационарное решение аналитически:

$$\alpha_a = \pm \sqrt{b_a^2 - \frac{k_{1f}\lambda}{k_3 - k_{2r}}} \quad (19.3.15)$$

$$\beta_a = \frac{k_{2f}\lambda - k_{1r}}{2k_{2r}} \quad (19.3.16)$$

(индекс a указывает на асимметричность). Предлагаем использовать программу Mathematica (приложение 19.1) для самостоятельной проверки всех описанных выше свойств системы.

До настоящего времени никакая химическая реакция не приводила к хиральной асимметрии таким простым способом. Тем не менее, известно нарушение симметрии, которое происходит при перекристаллизации NaClO_3 [9, 10] в условиях, далеких от равновесия. Эта простая модельная система, однако, приводит к интересным выводам относительно чувствительности бифуркаций, о чем и пойдет речь ниже.

НАРУШЕНИЕ СИММЕТРИИ

И ПРИРОДА БИОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АСИММЕТРИИ

Вышеприведенный пример показывает, как неравновесная химическая система может порождать и поддерживать хиральную асимметрию; но отсюда следует лишь общая концепция для поиска ответа на вопрос, каков механизм отбора природных биохимических хиральных молекул. Природная биохимическая хиральность, или **гомохиральность** жизни, все еще остается необъясненной [11, 12]. Здесь дискуссия ограничена только тем, какой вклад в эту важную проблему вносит теория неравновесного нарушения симметрии. Еще нельзя сказать с уверенностью, возникла ли хиральная симметрия в предбиологический (т. е. до зарождения жизни) период, способствовала ли она эволюции жизни или же некоторые примитивные формы жизни, которые использовали обе L- и D-аминокислоты, возникли вначале, а последующая эволюция этой формы жизни привела к гомохиральности, выбрав L-аминокислоты и D-сахара. Оба взгляда имеют своих сторонников.

В связи с этим возник также вопрос о том, было ли делом случая преобладание в биохимии L-аминокислот или же это было следствием чрезвычайно малой, но систематической хиральной асимметрии, обусловленной слабыми электростатическими взаимодействиями, которые, как известно, имеют место на

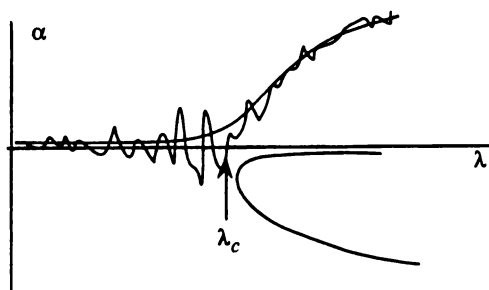


Рис. 19.6. Переход, или бифуркация, с нарушением симметрии при наличии небольшого смещения создает преимущество в пользу одной из ветвей, возникающих при бифуркации. Анализ явления может быть проведен с помощью общего уравнения (19.3.17), а вероятность перехода системы на предпочтительную ветвь определяется соотношением (19.3.18).

атомном и молекулярном уровнях [4–6, 13, 14]. Предложены теории, поддерживающие и ту и другую точки зрения, но в этом вопросе пока отсутствует полное согласие, в основном из-за недостатка убедительных экспериментальных данных. Однако теория нарушения симметрии в неравновесных условиях обеспечивает важный способ оценки правдоподобия различных моделей. Например, если рассматривать предбиологический процесс нарушения симметрии, который мог бы происходить в океанах, то можно развить из этого общую теорию нарушения симметрии. Параметр λ , подобный параметру в приведенной выше модели, может быть определен для любой системы с нарушенной симметрией. Когда $\lambda < \lambda_c$, система находится в симметричном состоянии; для $\lambda > \lambda_c$ симметричное состояние неустойчиво, и система переходит в асимметричное состояние. Более того, независимо от сложности схемы реакции, основанной только на рассматриваемой симметрии, бифуркацию состояний с нарушенной хиральной симметрией можно описать с помощью уравнения следующего типа [15, 16]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -A\alpha^3 + B(\lambda - \lambda_c)\alpha + Cg + \sqrt{\epsilon}f(t) \quad (19.3.17)$$

в котором коэффициенты A , B и C зависят от концентрации реагентов и скоростей реакций (рис. 19.6). Параметр g — малое постоянное смещение, вызванное, например, слабыми электрическими силами [5, 14] или другими постоянными воздействиями, обеспечивающими хиральность, такими, как спин-поляризованные электроны, возникающие при радиоактивном распаде [17], или испускаемое некоторыми звездами электромагнитное излучение с круговой поляризацией, которое может заполнять большое пространство в течение длительного времени [11]. Постоянное воздействие проявляется в том, что скорости производства или уничтожения одного из энантиомеров больше, чем другого. Член $\sqrt{\epsilon}f(t)$ представляет случайные флуктуации со среднеквадратичным значением $\sqrt{\epsilon}$. Так как предположения относительно скоростей производства биомолекул, их каталитической активности и концентраций определяют константы A , B и C , то на модель накладывают ограничения, в первую очередь,

современный уровень понимания предбиологической химии, а не детали схемы химической реакции. Уравнение (19.3.17) обеспечивает способ оценки того, что данная предбиологическая модель может производить и поддерживать требуемую асимметрию на разумном отрезке времени.

Кроме того, уравнение (19.3.17) может также дать количественную оценку постоянного хирального воздействия g . Подробный анализ [16, 18] этого уравнения показал, что чувствительность бифуркации к постоянному воздействию зависит от скорости, с которой система переходит критическую точку λ_c . Предполагается, что $\lambda = \lambda_0 + \gamma t$, так что начальное λ_0 меньше λ_c , но λ постепенно возрастает до значения больше λ_c при средней скорости изменения γ . Этот процесс может соответствовать постепенному нарастанию концентраций биомолекул в океане. Было показано [16, 18], что вероятность P системы совершить переход в асимметричное состояние под влиянием постоянного хирального воздействия g определяется следующим образом:

$$P = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^N e^{-x^2/2} dx, \quad \text{где} \quad N = \frac{Cg}{\sqrt{\epsilon/2}} \left(\frac{\pi}{B\gamma} \right)^{1/4} \quad (19.3.18)$$

Хотя эта формула выведена применительно к биомолекулярной хиральности, она справедлива в общем случае для любой системы, которая нарушает двойную симметрию, как, например, существование зеркальных изомеров. Используя эту формулу, можно понять чрезвычайную чувствительность бифуркации к малым постоянным смещениям, которые оказывают предпочтение одному энантиомеру, увеличивая скорость его производства. Например, можно оценить, что хиральная симметрия слабых электростатических взаимодействий может вызвать образование энантиомеров в соотношении $1 : 10^{17}$. Приложение этой теории показывает, что если автокаталитическая скорость производства хиральных молекул больше скорости рацемизации, то через время $\sim 10^4 - 10^5$ лет преобладающим окажется энантиомер, образование которого предпочтительно под действием этих слабых электрических сил [16]. Для такого сценария в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные, свидетельствующие о том, как хиральный автокатализ, ограниченный жесткими требованиями, мог возникнуть в предбиологических хиральных молекулах.

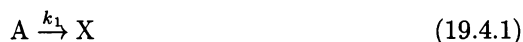
Для объяснения происхождения биомолекулярной хиральности было предложено много различных сценариев. Обширный обзор может быть найден в литературе [19]. Отметим, что, даже если и появился один из рассматриваемых процессов образования хиральной асимметрии после возникновения жизни, уравнение типа (19.3.17) может использоваться для объяснения процессов нарушения симметрии. Но тогда модель должна содержать в качестве «реагента» самовоспроизводящуюся «единицу» жизни.

19.4. Химические колебания

Следующий пример диссипативной структуры показывает, как нарушение симметрии приводит к колебательному состоянию. Некоторые ранние сообщения о колебаниях концентрации не принимались в расчет, потому что такое поведение многими считалось несовместимым с термодинамикой. Вот почему сообщения Брэя в 1921 г. и Белоусова в 1959 г. были встречены скептически.

Хотя это и верно, что колебания степени полноты реакции ξ относительно его равновесного значения нарушают второе начало термодинамики, колебания же концентрации относительно неравновесного значения ξ вовсе его не нарушают. Когда было осознано, что система вдали от термодинамического равновесия может проявлять колебания, интерес к этим и другим реакциям резко возрос и привел к широким исследованиям диссипативных структур в химических системах.

Успехи в теоретическом понимании неустойчивости неравновесных состояний в 1960-х годах [3] положили основу экспериментальному изучению химической кинетики автокаталитических процессов, что привело к исследованию концентрационных колебаний как явлений бифуркации. В 1968 г. Пригожин и Лефевр [21] предложили простую модель, которая не только ясно демонстрировала, каким образом неравновесная система может стать неустойчивой и перейти в колебательное состояние, но также оказалась «богатым» источником теоретических исследований распространяющихся волн и большинства других чрезвычайно сложных для изучения явлений, наблюдаемых в реальных химических системах. В силу тесной связи с изучением диссипативных структур, эта модель часто называется брюсселятором (от названия места «рождения» идеи — брюссельской школы термодинамики) или «тримолекулярной» моделью из-за наличия в схеме реакции тримолекулярной автокаталитической стадии. В силу теоретической простоты обсудим прежде всего эту реакцию:



Согласно предложенной схеме, суммарной реакцией является $A + B \rightarrow D + E$. Предполагается, что концентрации реагентов А и В поддерживаются на желаемом неравновесном уровне с помощью соответствующих потоков. Продукты реакции D и E выводятся после их образования. Предполагается также, что реакции происходят в хорошо перемешиваемых растворах. Кроме того, пусть все обратные реакции происходят настолько замедленно, что ими можно пренебречь. Тогда получим следующие кинетические уравнения:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y] - k_4[X] \equiv Z_1 \quad (19.4.5)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y] \equiv Z_2 \quad (19.4.6)$$

Можно легко проверить (упр. 19.5), что стационарными решениями этих уравнений являются следующие:

$$[X]_s = \frac{k_1}{k_4}[A] \quad \text{и} \quad [Y]_s = \frac{k_4 k_2}{k_3 k_1} \frac{[B]}{[A]} \quad (19.4.7)$$

Как было показано в разд. 18.4, устойчивость стационарного состояния зависит от собственного значения матрицы якобиана

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial Z_1}{\partial [X]} & \frac{\partial Z_1}{\partial [Y]} \\ \frac{\partial Z_2}{\partial [X]} & \frac{\partial Z_2}{\partial [Y]} \end{bmatrix} \quad (19.4.8)$$

вычисленного для стационарного состояния (19.4.7). В явном виде матрица якобиана запишем следующим образом:

$$\begin{bmatrix} k_2[B] - k_4 & k_2[X]_s^2 \\ -k_2[B] & -k_3[X]_s^2 \end{bmatrix} \quad (19.4.9)$$

Пример из разд. 18.4 показывает, как стационарное состояние (19.4.7) становится неустойчивым, когда комплексно-сопряженная пара собственных значений пересекает мнимую ось; для брюсселятора это происходит, когда

$$[B] > \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3 k_1^2}{k_2 k_4^2} [A]^2 \quad (19.4.10)$$

Система переходит в колебательное состояние, и результирующие колебания показаны на рис. 19.7. Стационарные состояния и переход к колебаниям могут быть легко исследованы с использованием программы Mathematica (приложение 19.1).

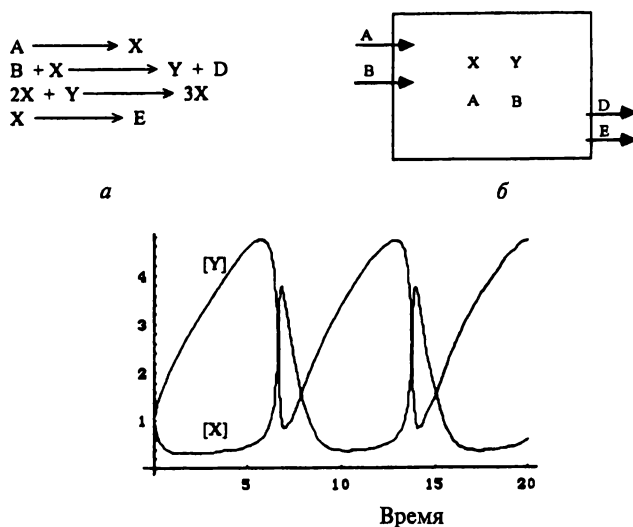
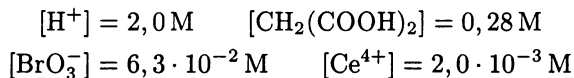


Рис. 19.7. Колебания [X] и [Y] брюсселятора, полученные с помощью программы Mathematica, приведенной в приложении 19.1.

РЕАКЦИЯ БЕЛОУСОВА—ЖАБОТИНСКОГО

Как только стало ясно, что колебания концентраций не находятся в противоречии с законами термодинамики (как показывают теоретические модели колебательных реакций), возрос интерес к незамеченной в свое время работе Белоусова (1959 г.) и более поздним экспериментам Жаботинского, публикация которых относится к 1964 г. [22]. Эти работы Белоусова и Жаботинского проводились в СССР и стали известны на Западе благодаря брюссельской школе термодинамики. В США изучение реакции Белоусова—Жаботинского проводилось Филдом, Кёрешом и Нойесом [23] в начале 1970-х годов. Это было важной вехой в изучении колебательных реакций. Филд, Кёреш и Нойес установили ключевые шаги в достаточно сложной **реакции Белоусова—Жаботинского** и развили модель **ФКН** (модель Филда—Кёреша—Нойеса), содержащую только три переменные и показывающую, каким образом появляются колебания.

Реакция Белоусова—Жаботинского представляет собой каталитическое окисление малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$. Реакция происходит в водном растворе и легко осуществляется в колбе при простом смешении следующих реагентов, взятых в указанных концентрациях:



После начального индукционного периода колебательное поведение может быть обнаружено по изменению концентрации иона Ce^{4+} , что вызывает изменение окраски раствора от бесцветного до желтого. Сегодня известны много разновидностей этой реакции с более яркими изменениями цветов. (Детали реакции Белоусова—Жаботинского в изобилии описаны в литературе [24].)

В разд. Д.19.1 приведен упрощенный вариант механизма реакции, из которого была развита модель ФКН. (Более поздние модели реакции Белоусова—Жаботинского включали по меньшей мере 22 стадии реакции.) Для описания модели ФКН реакции Белоусова—Жаботинского использованы следующие обозначения: $\text{A} = \text{BrO}_3^-$, $\text{X} = \text{HBrO}_2$, $\text{Y} = \text{Br}^-$, $\text{Z} = \text{Ce}^{4+}$, $\text{P} = [\text{HBrO}]$ и $\text{B} = [\text{Org}]$, т. е. органическая группа, которая окисляется. При моделировании реакции $[\text{H}^+]$ включена в константу скорости реакции. Схема реакции содержит следующие стадии:

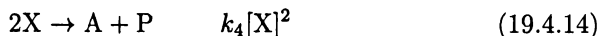
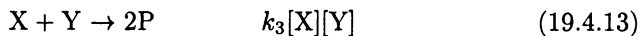
- Образование HBrO_2



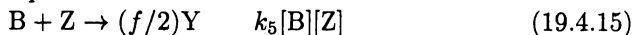
- Автокаталитический процесс получения HBrO_2



- Потребление HBrO_2



- Окисление органических реагентов

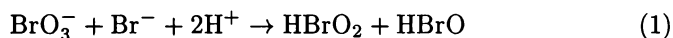


ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

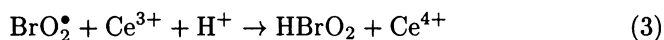
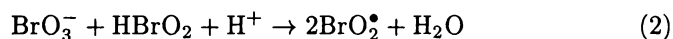
Д.19.1. Реакция Белоусова—Жаботинского и модель ФКН

Модель Филда—Кёреса—Нойеса (ФКН) реакции Белоусова—Жаботинского содержит следующие стадии (обозначения: $A = \text{BrO}_3^-$, $X = \text{HBrO}_2$, $Y = \text{Br}^-$, $Z = \text{Ce}^{4+}$, $P = \text{HBrO}$, $B = \text{Org}$; $[\text{H}^+]$ включена в константу скорости реакции):

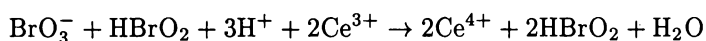
- Образование HBrO_2 : $A + Y \rightarrow Y + P$



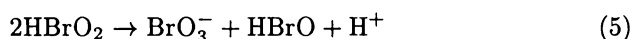
- Автокаталитический процесс получения HBrO_2 : $A + X \rightarrow 2X + 2Z$



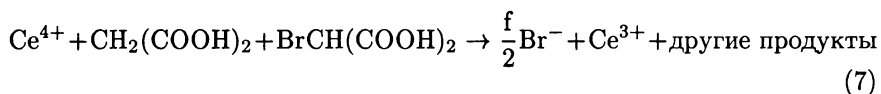
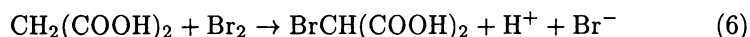
Суммарная реакция, т. е. (2) + 2(3), дает автокаталитическое производство HBrO_2 . Поскольку уравнение (2) описывает скорость определяющую стадию, то в модели ФКН реакцию следует записать как



- Потребление HBrO_2 : $X + Y \rightarrow 2P$ и $2X \rightarrow A + P$



- Окисление органических реагентов: $B + Z \rightarrow (f/2)Y$



Окисление органических соединений — сложный процесс. Его протекание регламентируется только стадией (7). В модели ФКН концентрация органических веществ $[B]$ предполагается постоянной. Колебания происходят при $0,5 < f < 2,4$.

Уравнения для скоростей реакций имеют вид:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][Y] + k_2[A][X] - k_3[X][Y] - 2k_4[X]^2 \quad (19.4.16)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_1[A][Y] - k_3[X][Y] + \frac{f}{2}k_5[B][Z] \quad (19.4.17)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = 2k_2[A][X] - k_5[B][Z] \quad (19.4.18)$$

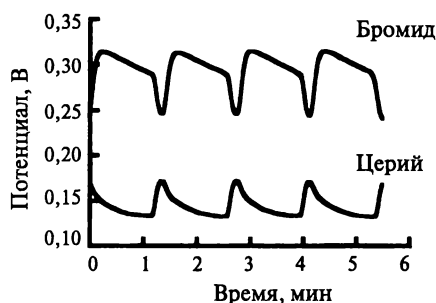


Рис. 19.8. Экспериментально наблюдаемые колебания $[\text{Br}^-]$ для реакции Белоусова—Жаботинского; концентрации измерялись электрохимически. (С разрешения John Rojman.)

Стационарные решения этих уравнений могут быть найдены посредством несложных преобразований (упр. 19.7). Исследование их устойчивости сводится к анализу корней уравнений третьей степени. Известно много методов анализа колебательного поведения таких систем [25], но в нашу задачу не входит рассмотрение в деталях поведения колебательных химических систем. Колебательные свойства этих уравнений можно без особого труда исследовать (рис. 19.8 и 19.9) численно с помощью программы Mathematica (приложение 19.1). Для расчетов можно использовать следующие данные [25]:

$$k_1 = 1,28 \text{ моль}^{-1} \text{ л с}^{-1} \quad k_2 = 8,0 \text{ моль}^{-1} \text{ л с}^{-1} \quad k_3 = 8,0 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \text{ л с}^{-1}$$

$$k_4 = 2,0 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ л с}^{-1} \quad k_5 = 1,0 \text{ моль}^{-1} \text{ л с}^{-1}$$

$$[\text{B}] = [\text{Org}] = 0,020 \text{ М} \quad [\text{A}] = [\text{BrO}_3^-] = 0,06 \text{ М} \quad 0,5 < f < 2,4 \quad (19.4.19)$$

Реакция Белоусова—Жаботинского демонстрирует колебания большого разнообразия и сложности, включая даже хаос. В хаотических системах сколь угодно

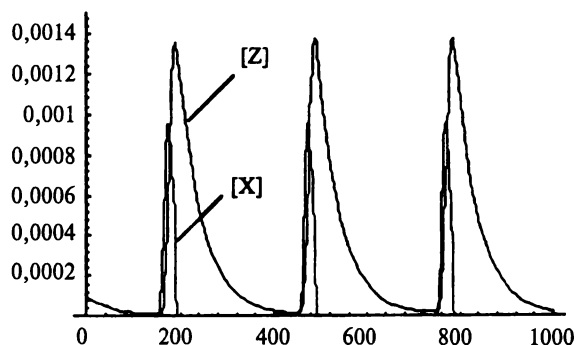


Рис. 19.9. Колебательное решение модели ФКН реакции Белоусова—Жаботинского: $[\text{X}] = [\text{HBrO}_2]$ и $[\text{Z}] = [\text{Ce}^{4+}]$. Использована программа Mathematica (приложение 19.1).

близкие начальные значения экспоненциально расходятся; система проявляет аperiодическое поведение. Полный обзор этих исследований приведен в [33]; там же обсуждаются распространяющиеся волны и мультистабильность. На основе этой реакции было изучено множество интересных явлений [24, 25].

ДРУГИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В течение последних двух десятилетий были открыты многие колебательные реакции. Ирвинг Эпштейн с сотр. в США [26–28] и де Кеппер и Буасонад во Франции [32] развили систематический подход к конструированию колебательных химических реакций. В биохимических системах наиболее интересное колебательное поведение обнаружено в реакции гликолиза. В недавней монографии Альберта Гольдбетера [29] собрано большинство данных по колебательным биохимическим системам.

19.5. Структуры Тьюринга и распространяющиеся волны

Природа полна дивных структур, как живых, так и неживых, от изысканной утонченной красоты бабочки до «пугающей симметрии» тигра. Как появляются все эти структуры? Рассмотрение диссипативных процессов в системах, далеких от термодинамического равновесия, помогут по крайней мере в какой-то мере ответить на этот вопрос.

Возникновение биологической морфологии в течение эмбрионального развития, т. е. появление рук, ног и глаз в нужных местах, представляет увлекательный объект для исследований (описание этой темы сделано Льюсом Уолпертсом [Wolpert L. Triumph of the Embryo, Oxford University Press, 1991]). Какой механизм «работает» в живых организмах? В 1952 г. английский математик Алан Тьюринг предложил механизм, в основу которого положены химические реакции и диффузия [30]. На простейшей модели он показал, как химические реакции и диффузия могут согласованно создавать устойчивую стационарную концентрационную структуру. Тьюринг предложил использовать этот подход при объяснении биологического морфогенеза. Известно, что биологический морфогенез — очень сложный процесс, даже слишком сложный, чтобы его объяснить только диффузией и химическими реакциями. Однако исследования Тьюринга привлекли большое внимание в 1970-х годах из-за огромного интереса к теоретическому и экспериментальному изучению неравновесных химических систем. В этом разделе кратко опишем **структуры Тьюринга** — стационарные **пространственные диссипативные структуры**, используя модель брюсселятора (разд. 19.4)..

Для простоты рассмотрим одномерную систему, определяемую координатой r ; в системе происходит диффузия (рис. 19.10). Предположим, что система определена от $-L$ до $+L$. Надо также определить пространственные граничные условия. Обычно граничными условиями служат либо постоянные концентрации реагентов на границах системы, либо постоянные их потоки (иногда комбинация обоих условий). Предположим, что на границах потоки реагентов равны нулю. Так как диффузионные потоки пропорциональны производной $\partial c / \partial r$

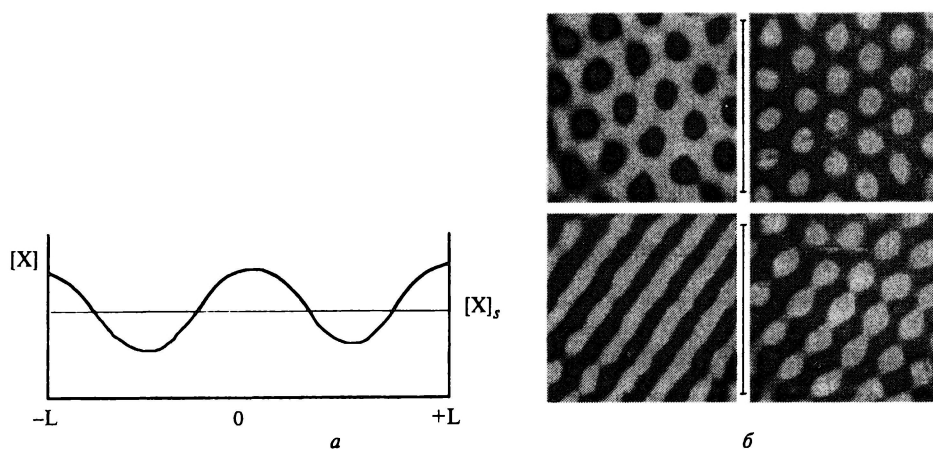


Рис. 19.10. *a* — структура Тьюринга в одномерной модели брюсселятора. *б* — структура Тьюринга, наблюдаемая при взаимодействии малоновой кислоты с хлоритом и йодидом в кислой среде в водном растворе. (С разрешения Harry L. Swinney.) Сторона квадрата соответствует в масштабе ~ 1 мм.

(где c — концентрация), отсутствие на границе потоков означает, что производные концентраций на границе также равны нулю.

С учетом диффузии как транспортного процесса кинетические уравнения (19.4.5) и (19.4.6) принимают вид

$$\frac{\partial [X]}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 [X]}{\partial r^2} + k_1[A] - k_2[B][X] + k_3[X]^2[Y] - k_4[X] \quad (19.5.1)$$

$$\frac{\partial [Y]}{\partial t} = D_Y \frac{\partial^2 [Y]}{\partial r^2} + k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y] \quad (19.5.2)$$

с граничными условиями

$$\left. \frac{\partial [X]}{\partial r} \right|_{r=-L} = \left. \frac{\partial [X]}{\partial r} \right|_{r=+L} = 0$$

где D_X и D_Y — коэффициенты диффузии, а r — координаты в пространстве. Как и раньше, предположим, что $[A]$ и $[B]$ поддерживаются постоянными во всей системе в целом (это упрощает математику, но трудно достижимо на практике). Обычно диффузия приводит к равномерному распределению вещества в системе, но когда она связана с автокаталитической химической реакцией в неравновесных условиях, возникают неоднородности, т. е. пространственные структуры. Для образования таких структур коэффициенты диффузии реагентов должны различаться. Если коэффициенты диффузии почти равны, то диффузия не вызывает неустойчивость; диффузия только выравнивает существующую неоднородность. Это может быть показано следующим образом.

Начнем с рассмотрения устойчивости стационарного состояния (19.4.7), концентрация при котором однородна в системе в целом:

$$[X]_s = \frac{k_1}{k_4}[A] \quad [Y]_s = \frac{k_4 k_2}{k_3 k_1} \frac{[B]}{[A]} \quad (19.5.3)$$

Устойчивость этого решения зависит от поведения малых возмущений. Если δX и δY — малые возмущения от $[X]_s$ и $[Y]_s$, то легко видеть, что уравнения, линеаризованные относительно этих стационарных состояний (19.5.3), имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} D_X \frac{\partial^2}{\partial r^2} & 0 \\ 0 & D_Y \frac{\partial^2}{\partial r^2} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} + \begin{bmatrix} k_2[B] - k_4 & k_3[X]_s^2 \\ -k_2[B] & -k_3[X]_s^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} \quad (19.5.4)$$

Если предположить, что $D_X = D_Y = D$, то уравнение (19.5.4) можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} = D \frac{\partial^2}{\partial r^2} I \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} + M \begin{pmatrix} \delta X \\ \delta Y \end{pmatrix} \quad (19.5.5)$$

где M — матрица, входящая во второе слагаемое в (19.5.4), а I — единичная матрица. Для *линейного уравнения* такого типа пространственная часть решений всегда может быть записана как комбинация $\sin Kx$ и $\cos Kx$, в которых волновое число K выбирается из граничных условий. Это означает, что если представить поведение возмущения в виде

$$\begin{pmatrix} \delta X(t) \\ \delta Y(t) \end{pmatrix} \sin Kr \quad \text{и} \quad \begin{pmatrix} \delta X(t) \\ \delta Y(t) \end{pmatrix} \cos Kr \quad (19.5.6)$$

в котором пространственная часть отделена, то свойства всех линейных комбинаций этих основных решений можно также определить. Подставив (19.5.6) в (19.5.5), получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \delta X(t) \\ \delta Y(t) \end{pmatrix} = (-DK^2 I + M) \begin{pmatrix} \delta X(t) \\ \delta Y(t) \end{pmatrix} \quad (19.5.7)$$

Из этого выражения следует, что если λ_+ и λ_- — собственные значения оператора M , то добавление диффузии меняет собственные значения на $(\lambda_+ - DK^2)$ и $(\lambda_- - DK^2)$. Так как на неустойчивость указывает положительность действительной части собственного значения, диффузия не вносит дополнительной неустойчивости (в случае $D_X = D_Y$); это только делает стационарное состояние более устойчивым к возмущениям с $K \neq 0$. Таким образом, решение (19.5.7) с $K \neq 0$ является менее устойчивым стационарным состоянием, потому что его собственные значения имеют большие действительные части.

Для возникновения пространственных структур диффузионные коэффициенты должны быть *неравными*. Если один компонент диффундирует быстрее другого, концентрация другого компонента уменьшается в малой области. Если

это происходит, то однородное состояние переходит в неустойчивое, и неоднородности начинают расти. Легко показать, что когда коэффициенты диффузии отличны друг от друга, то вместо матрицы $(-K^2 DI + M)$ получаем матрицу

$$\begin{bmatrix} k_2[B] - k_4 - K^2 D_X & k_3[X]_s^2 \\ -k_2[B] & -k_3[X]_s^2 - K^2 D_Y \end{bmatrix} \quad (19.5.8)$$

В случае неустойчивости для создания стационарной **пространственной структуры** два собственных значения этой матрицы должны быть действительными, и, по крайней мере, одно из них должно быть положительным. Если собственные значения действительны и одно становится положительным благодаря изменениям параметров $[B]$ и $[A]$, то неустойчивое возмущение принимает вид

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \sin(Kr) e^{\lambda_+ t} \quad \text{или} \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \cos(Kr) e^{\lambda_+ t} \quad (19.5.9)$$

в котором λ_+ — собственное значение с положительной действительной частью. Это указывает на рост пространственной структуры $\sin Kr$ или $\cos Kr$ без каких-либо временных колебаний; что приводит к пространственной структуре, или структуре Тьюринга.

В то же время, если собственные значения представляют собой комплексно-сопряженную пару, то решение линеаризованного уравнения (19.5.4) принимает вид

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \sin(Kr) e^{(\lambda_{re} \pm i\lambda_{im})t} \quad \text{или} \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \cos(Kr) e^{(\lambda_{re} \pm i\lambda_{im})t} \quad (19.5.10)$$

в котором $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$ — собственный вектор с собственным значением $\lambda = \lambda_{re} \pm i\lambda_{im}$ с действительной и мнимой частями. Если действительная часть положительна, возмущение (19.5.10) растёт. Неустойчивое возмущение содержит колебание во времени через множитель $e^{i\lambda_{im}t}$, а изменение в пространстве через множитель $\sin Kr$ или $\cos Kr$. Такое возмущение соответствует **распространяющимся волнам**.

Для матрицы (19.5.8) может быть получено условие перехода через нуль одного из этих двух собственных значений. Прежде всего отметим, что определитель Det матрицы есть произведение собственных значений. Если собственные значения равны λ_+ и λ_- , то

$$(\lambda_+ \lambda_-) = \text{Det} = (k_2[B] - k_4 - K^2 D_X)(-k_3[X]_s^2 - K^2 D_Y) + (k_2[B])(k_3[X]_s^2) \quad (19.5.11)$$

До начала неустойчивости оба собственных значения отрицательны, следовательно, $\text{Det} > 0$. Предположим, что, когда параметр $[B]$ изменяется, λ_+ проходит нуль и становится положительным. Тогда в точке, где $\lambda_+ = 0$, $\text{Det} = 0$, а если $\lambda_+ > 0$, то $\text{Det} < 0$. Таким образом, условие неустойчивости может быть сформулировано как

$$\text{Det} = (k_2[B] - k_4 - K^2 D_X)(-k_3[X]_s^2 - K^2 D_Y) + (k_2[B])(k_3[X]_s^2) < 0 \quad (19.5.12)$$

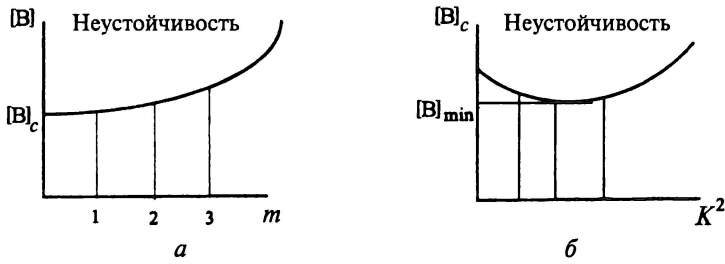


Рис. 19.11. *а* — диаграмма устойчивости, где показано значение $[B]$, при котором моды с волновым числом m неустойчивы, когда D_X и D_Y почти равны. Неустойчивость возникает, когда $[B] = [B]_c$ при $K = 0$, что приводит к однородным колебаниям. *б* — диаграмма устойчивости показывает значение $[B]$, при котором моды с волновым числом m неустойчивы, когда различие между D_X и D_Y велико. При возрастании $[B]$, как только оно превышает $[B]_{\min}$, структура с K^2 становится неустойчивой и растет, что согласуется с граничными условиями.



Рис. 19.12. Распространяющиеся волны в реакции Белоусова—Жаботинского.

Подставим $[X]_s = (k_1/k_4)[A]$, тогда

$$[B] > \frac{1}{k_2} [k_4 + K^2 D_X] \left[1 + \frac{k_3 k_1^2 [A]^2}{k_4^2} \frac{1}{K^2 D_Y} \right] \quad (19.5.13)$$

Это и есть условие, при котором в модели брюсселятора появляется структура Тьюринга. Так как $[B]$ растет, то самое низкое значение $[B]_c$, при котором удовлетворяется (19.5.13), будет приводить к неустойчивости. $[B]_c$ может быть найдено графически (рис. 19.11):

$$[B]_c = \frac{1}{k_2} [k_4 + K^2 D_X] \left[1 + \frac{k_3 k_1^2 [A]^2}{k_4^2} \frac{1}{K^2 D_Y} \right] \quad (19.5.14)$$

Кривая $[B]_c = f(K^2)$ имеет минимум. При $[B] = [B]_{\min}$ значение K_{\min} представляет собой волновое число структуры. Условие минимума следующее (упр. 19.9):

$$K_{\min}^2 = A \sqrt{\frac{k_3 k_1^2}{k_4 D_X D_Y}} \quad \text{и} \quad [B]_c = [B]_{\min} = \left[\sqrt{k_4} + A \sqrt{\frac{D_X k_3 k_1^2}{D_Y k_4^2}} \right]^2 \quad (19.5.15)$$

Распространяющиеся волны экспериментально наблюдались в реакции Белоу-сова—Жаботинского (рис. 19.12), но только недавно структура Тьюринга была реализована в лабораторных условиях [31].

Примеры, показанные в этой главе, составляют только малую часть богатого разнообразия поведения химических систем, далеких от равновесия. Чтобы описать все потребовалась бы еще одна такая же книга! Нашей же целью является демонстрация только некоторых примеров. В конце главы приведен список книг и трудов конференций, дающих детальное описание колебаний, распространяющихся волн, структур Тьюринга, образования пространственных структур на каталитических поверхностях, мультистабильности и хаоса (как временных, так и пространственно-временных). Диссипативные структуры были также найдены в других областях, таких, как гидродинамика и оптика.

19.6. Структурная неустойчивость и биохимическая эволюция

Завершим эту главу несколькими замечаниями о неустойчивости другого вида, часто называемой «структурной неустойчивостью», и ее роли в биохимической эволюции. В предыдущих разделах рассмотрены неустойчивости, приводящие к организованным состояниям. Эти неустойчивости появлялись в заданной системе химических реакций. В неравновесных химических системах также может проявляться неустойчивость из-за введения в эти системы новых химических компонентов, которые вызывают новые реакции; эти новые реакции могут дестабилизировать систему и привести ее в новое состояние организации. В этом случае «структура» совокупности химических реакций сама является объектом изменений. Каждый новый компонент влияет на кинетику реакций, и это может радикально изменить состояние системы, т. е. из-за введения новых химических компонентов система может стать неустойчивой и перейти в новое состояние.

Этот тип структурной неустойчивости проще всего может быть обнаружен в эволюции «самовоспроизводящихся» полимерных молекул с постоянным притоком мономеров. Рассмотрим ряд полимеров, полученных в результате автокаталитической реакции; пусть эти большие молекулы способны к «самовоспроизводству» по матричному механизму. В этом случае каждый новый полимер выступает в роли компонента, вызывающего автокатализ. Предположим кроме того, что это «самовоспроизводство» подвержено случайным ошибкам, или мутациям. Каждая мутация «самовоспроизводящейся» молекулы вводит новые компоненты и «включает» новые химические реакции. Таким образом,



Рис. 19.13. Структурные неустойчивости во время молекулярной эволюции приводят к новым процессам, которые стремятся увеличить производство энтропии.

если записать систему кинетических уравнений, то каждый раз, когда происходят случайные мутации, будут изменяться и сами уравнения. Для заданных неравновесных условий, т. е. условий «окружающей среды», некоторые (или, возможно, большинство) мутаций могут не производить тот полимер, чья скорость «самовоспроизводства» больше, чем у других. Появление таких новых компонентов может вызвать малое изменение в концентрациях различных полимеров. Однако некоторые мутации могут быть источниками полимеров с высокой скоростью «самовоспроизводства». Это соответствовало бы появлению флуктуаций, к которым система неустойчива. Теперь новый полимер может преобладать в системе и существенно изменить ее состав. Этот случай, по-видимому, и соответствует эволюции Дарвина на молекулярном уровне — парадигме естественного отбора. Было проведено много подробных исследований таких структурных неустойчивостей и молекулярной эволюции [34–37]. Рассмотрение предложенных моделей выходят за рамки этой книги, но в этой связи интересна «термодинамическая картинка» (рис. 19.13). Каждая новая структурная неустойчивость в общем случае увеличивает диссипацию или производство энтропии в системе, поскольку увеличивает число реакций. Этот случай противоположен обсуждаемым в гл. 17 ситуациям, близким к равновесию, в которых производство энтропии стремится к минимуму. Структурная неустойчивость может постепенно приводить неравновесные системы к состояниям с более высоким производством энтропии и с более высоким порядком. Излишне говорить, что биохимическая эволюция и происхождение жизни — это очень сложный процесс, и мы находимся лишь на пороге его понимания. Но уже сейчас для нас понятно, что неустойчивость, флуктуация и эволюция к организованным состояниям представляют общий неравновесный процесс, наиболее захватывающим проявлением которого является эволюция жизни.

Приложение 19.1: Программы Mathematica

Программа А: ПРОГРАММА МАТНЕМАТИКА ДЛЯ РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ (19.3.6) и (19.3.7)

```
(* Chemical kinetics showing chiral symmetry breaking *)
k1f=0.5; k1r=0.1; k2f=0.1; k2r=0.2; k3f=0.5; S=0.5; T=0.5; Soln1=NDSolve[{
XL'[t]==k1f*S+T-k1r*XL[t]+k2f*S+T*XL[t]-k3f*XL[t]*XD[t],
```

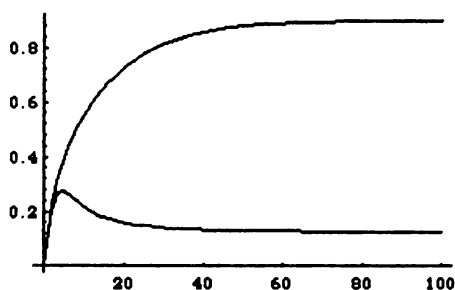
```

XD'[t]==k1f*S*T-k1r*XD[t]+k2f*S*T*XD[t]-k3*XL[t]*XD[t],
XL[0]==0.002, XD[0]==0.0}, {XL,XD},{t,0,100}, MaxSteps->500]

```

Решение может быть построено графически с использованием следующей команды:

```
Plot[Evaluate[{XL[t],XD[t]}/.Soln1},{t,0,100}]
```



Программа Б: ПРОГРАММА МАТЕМАТИКА ДЛЯ БРЮССЕЛЯТОРА

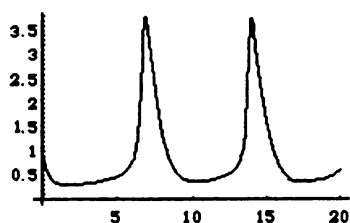
```

(* Chemical kinetics: the Brusselator *)
k1=1.0; k2=1.0; k3=1.0; k4=1.0; A=1.0; B=3.0;
Soln2=NDSolve[{X'[t]==k1*A-k2*B*X[t]+k3*(X[t]^2)*Y[t]-k4*X[t],
Y'[t]==k2*B*X[t]-k3*(X[t]^2)*Y[t],
X[0]==1.0,Y[0]==1.0},{X,Y},{t,0,20}, MaxSteps->500]

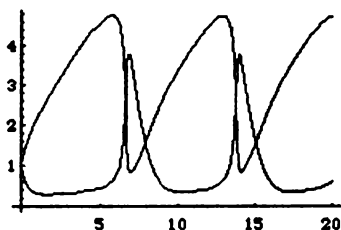
```

Решение может быть построено графически с использованием следующих команд:

```
Plot[Evaluate[{X[t]}/.Soln2},{t,0,20}]
```



```
Plot[Evaluate[{X[t],Y[t]}/.Soln2},{t,0,20}]
```

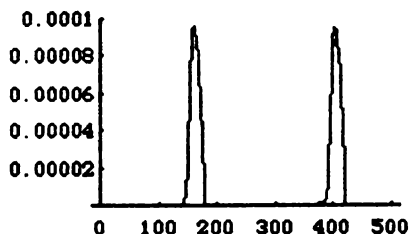


Программа В: ПРОГРАММА МАТЕМАТИКА ДЛЯ МОДЕЛИ ФКН РЕАКЦИИ БЕЛОУСОВА—ЖАВОТИНСКОГО

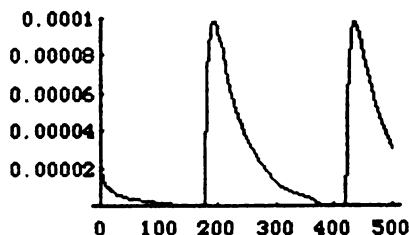
```
(* Chemical kinetics: the Belousov-Zhabotinsky reaction/FKN *)
(* X=HBrO2 Y=Br- Z=Ce4+ B=Org A=BrO3- *)
k1=1.28; k2=8.0; k3=8.0*10^5; k4=2*10^3; k5=1.0;
A=0.06; B=0.02; f=1.5;
Soln3=NDSolve[{
X'[t]==k1*A*Y[t]+k2*A*X[t]-k3*X[t]*Y[t]-2*k4X[t]^2,
Y'[t]==-k1*A*Y[t]-k3*X[t]*Y[t]+(f/2)*k5*B*Z[t],
Z'[t]==2*k2*A*X[t]-k5*B*Z[t],
X[0]==2*10^-7, Y[0]==0.00002, Z[0]==0.0001}, {X,Y,Z}, {t,0,500}, MaxSteps->1000]
```

Решение может быть построено графически с использованием следующих команд:

```
Plot[Evaluate[{X[t]}/.Soln3], {t,0,500}, PlotRange->{0.0, 10^-4}]
```



```
Plot[Evaluate[{Y[t]}/.Soln3], {t,0,500}, PlotRange->{0.0, 10^-4}]
```



Подобным образом $Z[t]$ может быть также построено с помощью команды $\text{PlotRange} \rightarrow \{0.0, 2 \cdot 10^{-3}\}$.

Литература

1. *Prigogine I.* From Being to Becoming. — San Francisco: W. H. Freeman, 1980. (Русский перевод: *Пригожин И.* От существующего к возникающему. — М.: Наука, 1995.)
2. *Prigogine I., Stengers I.* Order Out of Chaos. — N.Y.: Bantam, 1984. (Русский перевод: *Пригожин И.* Порядок из хаоса. — М.: Прогресс, 1986.)
3. *Prigogine I.* Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. — N.Y.: John Wiley, 1967.
4. *Hegstrom R., Kondepudi D. K.* Sci. Am., Jan 1990, pp. 108–115.

5. *Mason S. F., Tranter G. E.* Chem. Phys. Lett., **94**, 34–37 (1983).
6. *Hegstrom R. A., Rein D. W., Sandars P. G. H.* J. Chem. Phys., **73**, 2329–2341 (1980).
7. *Frank F. C.* Biochem. Biophys. Acta, **11**, 459 (1953).
8. *Kondepudi D. K., Nelson G. W.* Physica A, **125**, 465–496 (1984).
9. *Kondepudi D. K., Kaufman R., Singh N.* Science, **250**, 975–976 (1990).
10. *Kondepudi D. K. et al.* J. Am. Chem. Soc., **115**, 10211–10216 (1993).
11. *Bonner W. A.* Origins of Life, **21**, 407–420 (1992).
12. *Bonner W. A.* Origins of Life and Evol. Biosphere, **21**, 59–111 (1991).
13. *Bouchiat M.-A., Pottier L.* Science, **234**, 1203–1210 (1986).
14. *Mason S. F., Tranter G. E.* Proc. R. Soc. London, **A397**, 45–65 (1985).
15. *Kondepudi D. K., Nelson G. W.* Physica A, **125**, 465–496 (1984).
16. *Kondepudi D. K., Nelson G. W.* Nature, **314**, 438–441 (1985).
17. *Hegstrom R.* Nature, **315**, 749 (1985).
18. *Kondepudi D. K.* Biosystems, **20**, 75–83 (1987).
19. *Cline D. B.* (ed.). Physical Origin of Homochirality in Life. — N.Y.: American Institute of Physics, 1996.
20. *Winfree A. T.* J. Chem. Ed., **61**, 661–663 (1984).
21. *Prigogine I., Lefever R.* J. Chem. Phys., **48**, 1695–1700 (1968).
22. *Жаботинский А. М.* Биофизика, **9**, 306 (1964).
23. *Field R. J., Körös E., Noyes R. M.* J. Am. Chem. Soc., **94**, 8649–8664 (1972).
24. *Field R. J., Burger M.* (eds.). Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems. — N.Y.: Wiley, 1985.
25. *Gray P., Scott K. S.* Chemical Oscillations and Instabilities. — Oxford: Clarendon Press, 1990.
26. *Epstein I. R., Orban M.* in: Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems, Field R. J., Burger M. (eds.). — N.Y.: Wiley, 1985.
27. *Epstein I., Kustin K., De Kepper P., Orbán M.* Sci. Am., Mar 1983, pp. 96–108.
28. *Epstein I. R.* J. Chem. Ed., **69**, 191 (1989).
29. *Goldbeter A.* Biochemical Oscillations and Cellular Rhythms: the molecular bases of periodic and chaotic behaviour. — Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
30. *Turing A.* Phil. Trans. R. Soc. London, **B237**, 37 (1952).
31. *Kapral R., Showalter K.* (eds.). Chemical Waves and Patterns. — N.Y.: Kluwer, 1994.
32. *Boissonade J., De Kepper P.* J. Phys. Chem., **84**, 501–506 (1980).
33. *Epstein I. R., Showalter K.* J. Phys. Chem., **100**, 13132–13143 (1996).
34. *Prigogine I., Nicolis G., Babloyantz A.* Physics Today, **25**, № 11, p. 23; № 12, p. 38 (1972).
35. *Eigen M., Schuster P.* The Hypercycle — A Principle of Natural Self-organization. — Heidelberg: Springer, 1979.
36. *Nicolis G., Prigogine I.* Self-organization in Nonequilibrium Systems. — N.Y.: Wiley, 1977. (Русский перевод: Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. — М.: Мир, 1979.)
37. *Küppers B.-O.* Molecular Theory of Evolution. — Berlin: Springer, 1983.

Дополнительная литература

- Nicolis G., Prigogine I.* Self-organization in Nonequilibrium Systems. — N.Y.: Wiley, 1977. (Русский перевод: Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. — М.: Мир, 1979.)
- Vidal C., Pacault A.* (eds.). Non-Linear Phenomenon in Chemical Dynamics. — Berlin: Springer, 1981.
- Epstein I., Kustin K., De Kepper P., Orbán M.* Sci. Am., Mar 1983, pp. 112.

Field R. J., Burger M. (eds.). Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems. — N.Y.: Wiley, 1985.

State-of-the-art symposium: self-organization in chemistry. J. Chem. Ed., **66**, No. 3 (1989) (несколько статей разных авторов).

Gray P., Scott K. S. Chemical Oscillations and Instabilities. — Oxford: Clarendon Press, 1990.

Manneville P. Dissipative Structures and Weak Turbulence. — San Diego, CA: Academic Press, 1990.

Baras F., Walgraef D. (eds.). Nonequilibrium chemical dynamics: from experiment to microscopic simulation. Physica A, **188**, No. 1–3 (1992) (специальные номера).

Ciba Foundation Symposium 162, Biological Asymmetry and Handedness. — London: John Wiley, 1991.

Kapral R., Showalter K. (eds.). Chemical Waves and Patterns. — N.Y.: Kluwer, 1994.

Упражнения

19.1. Исследуйте устойчивость решений $\alpha = 0$ и $\alpha = \pm\sqrt{\lambda}$ для уравнения (19.2.1) и покажите в явной форме, что если $\lambda > 0$, то решение $\alpha = 0$ неустойчиво, в то время как решение $\alpha = \pm\sqrt{\lambda}$ устойчиво.

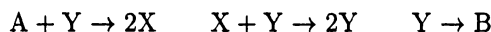
19.2. Запишите программу Mathematica или Maple для решения уравнений в упр. 19.1. Постройте эти решения как функцию времени для различных начальных условий и покажите в явной форме, что решения приходят к устойчивым стационарным состояниям.

19.3. Используя принцип детального равновесия, проверьте для реакций (19.3.1–19.3.5), что в равновесии концентрации X_L и X_D равны.

19.4. Используя переменные α , β и λ , определенные в (19.3.8), покажите, что кинетические уравнения (19.3.6) и (19.3.7) могут быть записаны в виде (19.3.9) и (19.3.10).

19.5. Покажите, что (19.4.7) являются стационарными состояниями кинетических уравнений бросселятора (19.4.5) и (19.4.6).

19.6. а) Запишите кинетические уравнения для $[X]$ и $[Y]$ для следующей схемы (называемой моделью Вольтерры—Лотки) в предположении, что $[A]$ и $[B]$ не изменяются:



б) Получите стационарные состояния и исследуйте их устойчивость как функцию параметров $[A]$ и $[B]$.

19.7. а) Используйте безразмерные переменные

$$x = \frac{[X]}{X_0} \quad y = \frac{[Y]}{Y_0} \quad z = \frac{[Z]}{Z_0} \quad \tau = \frac{t}{T_0}$$

где

$$X_0 = \frac{k_2[A]}{2k_4} \quad Y_0 = \frac{k_2[A]}{k_3} \quad Z_0 = \frac{(k_2[A])^2}{k_4k_5[B]} \quad T_0 = \frac{1}{k_5[B]}$$

Покажите, что кинетические уравнения (19.4.16–19.4.18) могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned}\varepsilon \frac{dx}{d\tau} &= qy - xy + x(1 - x) \\ \varepsilon' \frac{dx}{d\tau} &= -qy - xy + fz \\ \frac{dz}{d\tau} &= x - y\end{aligned}$$

где

$$\varepsilon = \frac{k_5[B]}{k_2[A]} \quad \varepsilon' = \frac{2k_5k_4[B]}{k_3k_2[A]} \quad \text{и} \quad q = \frac{2k_1k_4}{k_3k_2}$$

(См. [Tyson J.J. Scaling and reducing the Field–Körös–Noyes mechanism of the Belousov–Zhabotinsky reaction, J. Phys. Chem., **86**, 3006–3012 (1982)].)

б) Найдите стационарные состояния этой системы уравнений.

19.8. Используя программу Mathematica из приложения 19.1, получите область значений f , для которых имеют место колебания. Постройте также зависимость периода колебаний от f .

19.9. Покажите, что минимум (19.5.14) достигается при значении, определяемом соотношением (19.5.15).

20 КУДА МЫ ИДЕМ?

Во введении мы уже обращали внимание читателя на то, как сложно дать определение науки; это в полной мере относится и к термодинамике. Метод, основанный на концепции локального равновесия, который мы использовали до сих пор, представляется вполне удовлетворительным в обширной области эксперимента и наблюдений. Однако встречаются ситуации, в которых этот метод требует обобщения и модификации. Назовем лишь некоторые такие ситуации.

Прежде всего необходимо упомянуть разреженные среды, применительно к которым понятие локального равновесия утрачивает силу. Средняя энергия в каждой точке такой среды зависит от температуры на ее границах. В частности, к этой категории принадлежат важные астрофизические ситуации.

В этих ситуациях имеют дело с большими градиентами, в связи с чем можно ожидать, что линейные законы, например закон Фурье для теплопроводности, становятся неприменимыми. Что касается нелинейных законов, то информация о них весьма скудная. Попытки ввести нелинейные закономерности в термодинамическое описание, привели к созданию так называемой «обобщенной термодинамики» [1], о которой здесь мы уже упоминали ранее.

Наконец, нельзя не вспомнить о весьма интересных эффектах памяти, проявляющихся на больших временах (по сравнению с характерными временами релаксации). Эта область исследований берет начало с важных численных экспериментов Алдера и Уэйнрайта [2], показавших, что у неравновесных процессов могут быть длинные временные «хвосты». Иначе говоря, такие процессы могут приближаться к равновесию не экспоненциально, как принято было думать, а полиномиально (например, как $t^{-3/2}$), что гораздо медленнее. Чтобы объяснить этот эффект, рассмотрим молекулу, которая приводится в движение относительно среды; импульс передается среде, которая, реагируя, в свою очередь, воздействует на молекулу. Это приводит к эффектам памяти, рассмотрению которых посвящены многие работы [3, 4]. Выяснилось, что Природа хранит гораздо более долгую память о необратимых процессах, что расходится с принятым ранее мнением. Это также свидетельствует о том, что локальное равновесие дает только приближение к реальной ситуации, хотя и очень хорошее.

Впрочем, формулировка неравновесной термодинамики в том виде, как это было сделано в нашей книге, уже привела к многочисленным приложениям в самых различных областях. Назовем лишь некоторые.

Обратимся прежде всего к *материаловедению*. Такие понятия, как флуктуации, диссипативные структуры и самоорганизация, играют существенную роль в подлинной революции, происходящей в настоящее время в материаловедении. Хорошим введением в современное материаловедение может служить работа Вальграфа [5]. Новые технологии (лазерное облучение и облучение различными частицами, ионная имплантация, сверхбыстрое закаливание) позволяют создавать материалы, находящиеся в сильнонеравновесных условиях, при этом совершенно неприемлемым становится применение фазовых диаграмм. Приведем несколько примеров из книги Вальграфа.

- Типичными примерами сильнонеравновесных материалов служат такие материалы, как квазикристаллы, высокотемпературные сверхпроводники, полупроводниковые гетероструктуры и сверхструктуры.
- В настоящее время стало возможным получение материалов сложного строения, или композитов, удовлетворяющих одновременно весьма различным требованиям. При этом приходится контролировать создаваемый материал от атомного до микрометрового масштаба. В создании подобных композитных материалов как очень ценный союзник технолога действует «самоорганизация» материи.
- Многие материалы используются в весьма жестких условиях. Под воздействием деформаций, коррозии, облучения и т. д. поведение дефектов обретает сложный характер, хорошо описываемый уравнениями типа «реакция плюс диффузия», и поэтому дефекты могут организовываться в геометрически правильные структуры, что не может не сказываться на физических свойствах материалов. Выяснилось, что неустойчивости и различного рода структурирование — это обычные процессы для материаловедения. Поскольку эти процессы оказывают существенное влияние на свойства материалов, необходимо их понимание с тем, чтобы научиться ими управлять.
- Хорошо известно, что образования дефектов в существенной степени определяет свойства материалов. Точечные дефекты играют основополагающую роль во всех макроскопических свойствах материалов, связанных с механизмами диффузии атомов и электронными свойствами в полупроводниках. Общепризнано, что линейные дефекты, или дислокации, являются основными элементами, определяющими пластичность и хрупкое разрушение (рис. 20.1). Индивидуальные дефекты в твердых телах сейчас исследуются уже на весьма высоком уровне, и несмотря на это исследования коллективного поведения дефектов в неравновесных условиях делают лишь свои первые шаги. Тем не менее в последние годы достигнут существенный прогресс в изучении динамики дислокаций и пластических неустойчивостей, в связи с чем приобрела важное значение теория нелинейных явлений.

Небезынтересно отметить, что неустойчивости и самоорганизация в сильнонеравновесных системах, появляющиеся как результат фундаментальных процессов, например химических реакций и диффузии, происходят и на гораздо более сложном уровне в живых системах. Математическое моделирование этих «трудных» систем также требует использования необратимых нелинейных уравнений. Основная отличительная особенность всех таких систем за-

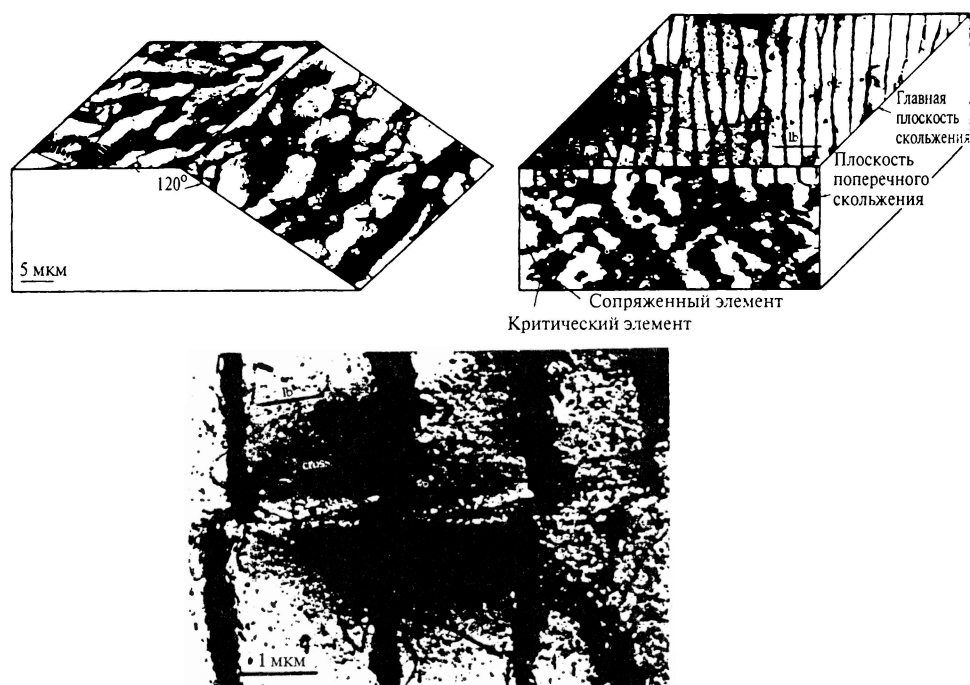


Рис. 20.1. Трехмерные структуры с дислокациями на примере монокристаллической меди с периодическими напряжениями. (С разрешения D. Walgraef.)

ключается в возможности усиления при определенных условиях малых флуктуаций; именно это и делает системы неустойчивыми. Причиной, по которой в таких системах развиваются неустойчивости, часто служат автокаталитические процессы, при протекании которых системы переходят в состояния с организацией, явно отличающейся от исходной. Таким образом, здесь выполняется парадигма «порядок через флуктуации».

Один из примеров образования пространственных структур в сложных системах представляет нам жизненный цикл слизевика (гриб) *Dictyostelium discoideum* (рис. 20.2). На начальной, одноклеточной, стадии (а) присутствуют изолированные миксамебы. Они движутся в окружающей среде, поглощая пищу (например, бактерии) и размножаются клеточным делением. В глобальном масштабе миксамебы образуют однородную систему, поскольку их плотность (число клеток на квадратный сантиметр) можно считать везде постоянной. Предположим теперь, что миксамебы голодают (пищи мало). В лабораторных условиях состояние голодания достигается по желанию экспериментатора; в природе такая ситуация может возникать в случае менее благоприятных условий в окружающей среде. Итак, вот и аналог введения ограничения в физический или химический эксперимент. Интересно отметить, что индивидуальные клетки гриба не погибают от голода. На появившееся ограничение миксамебы реагируют, агрегируя к некоторой особи, функционирующей как центр (б).

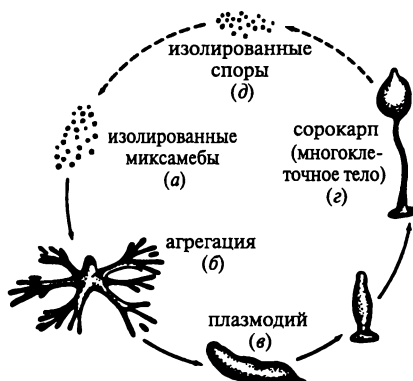


Рис. 20.2. Жизненный цикл слизевика *Dictyostelium discoideum* (гриб). (С разрешения А. Goldbeter.)

Начальная гомогенность биосистемы нарушается; пространство структурируется. Возникает многоклеточное тело, псевдоплазмодий (в), который способен мигрировать как единое целое (предположительно, в поисках более благоприятных по температуре и влажности условий). И наконец, псевдоплазмодий созревает в сорокарп (г), в результате дифференцировки которого возникают клетки двух типов: одни образуют центральную ножку, другие — плодовое тело со спорами. Споры рассеиваются (д) в окружающей среде и при благоприятных условиях развиваются в миксамебы: жизненный цикл гриба повторяется.

Рассмотрим стадию агрегации (рис. 20.3) более подробно. В условиях голодания некоторые клетки начинают подавать сигналы, синтезируя и выделяя во внешнюю среду химическое вещество — циклический аденозинмонофосфат (цАМФ). Синтез и выделение цАМФ происходят периодически, как в химических часах — реакции Белоусова—Жаботинского, с четко определенным периодом в данных экспериментальных условиях. Выделенный клетками «сигнальщиками» цАМФ диффундирует во внеклеточную среду и достигает поверхности соседних клеток. После этого происходят события двоякого рода. Во-первых, соседние клетки совершают ориентированное перемещение, называемое хемотаксисом, в сторону областей с более высокой концентрацией цАМФ, т. е. в направлении к клеткам-сигнальщикам. Перемещение порождает перераспределение клеточной плотности, напоминающее волновой фронт в реакции Белоусова—Жаботинского (рис. 19.12). Во-вторых, процесс агрегации ускоряется способностью клеток, до которых дошел сигнал, усиливать этот сигнал и передавать в окружающую среду. Это позволяет популяции, контролирующей обширную территорию, образовывать многоклеточное тело (псевдоплазмодий), состоящее из $\sim 10^5$ клеток.

Таким образом, отклик на ограничение голодом порождает новый уровень организации, возникающий в результате согласованного поведения большого числа клеток и позволяющий организму гибко реагировать на неблагоприятную внешнюю среду. Какие механизмы служат медиаторами такого перехода?

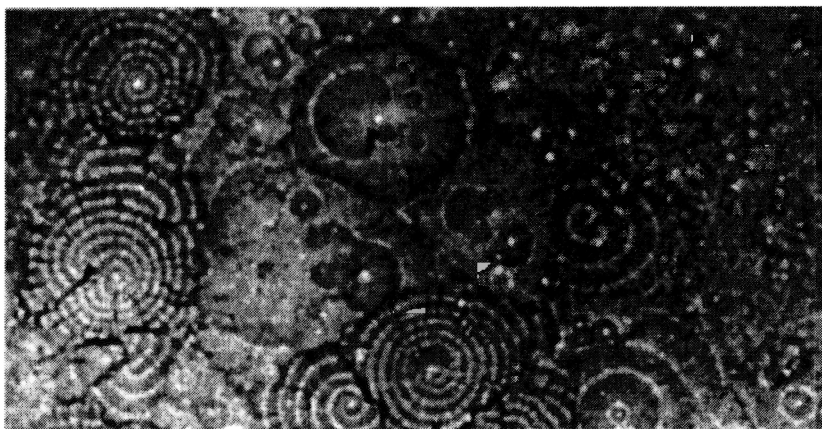


Рис. 20.3. Концентрические и спиральные волны агрегированной клеточной популяции *Dictyostelium discoideum* на поверхности агара. Волны, представляющие собой скопления клеток, движущихся к центру, имеют более светлую окраску. (С разрешения А. Goldbeter.)

Прежде всего заметим, что процесс хемотаксиса приводит к усилению первоначально образовавшейся гетерогенности, когда клетки-сигнальщики начали импульсно выделять цАМФ. Поскольку клеточная плотность в окрестности центра, «испускающего» «импульсы» цАМФ, возрастает, хемотаксис усиливает движение других клеток по направлению к центральной клетке. Получается то, что обычно называется петлей обратной связи. Описанный механизм очень напоминает химическую реакцию автокатализа.

Оказывается, что в *Dictyostelium discoideum* скрыт и действует на субклеточном уровне второй механизм обратной связи, который ответствен за периодическое выделение цАМФ и передачу сигнала к хемотаксису. Этот механизм связан с клеточным синтезом цАМФ, который образуется из другого важного компонента клетки — аденозинтрифосфата (АТФ), одного из главных переносчиков энергии внутри живых клеток. Но превращение АТФ → цАМФ происходит неспонтанно; для ускорения превращения до уровня, совместимого с жизненно важными требованиями, необходим катализатор. В биологических системах функции катализатора выполняют особые молекулы — ферменты. В молекулах ферментов имеется активный участок («сайт»); реагенты должны достичь этого участка для того, чтобы началось их превращение в продукты. Но во многих биосистемах может происходить кооперативное взаимодействие нескольких реагентов на одном ферменте, особенно если он обладает несколькими активными участками; одни из таких участков каталитические, другие регуляторные. Когда специальные молекулы-эффекторы присоединяются к регуляторным участкам, каталитическая функция фермента существенно изменяется. В некоторых случаях молекулы, вступающие в реакцию или продуцируемые каталитическим участком, могут действовать и как молекулы-эффекторы. Они включают — выключают петлю обратной связи, которая мо-

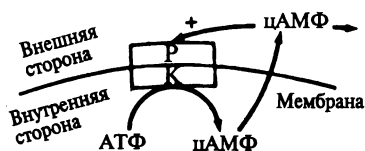


Рис. 20.4. Осцилляторный механизм синтеза цАМФ в слизевике *Dictyostelium discoideum*.

жет быть положительной (активация), если ее результатом становится увеличение скорости катализа, или отрицательной (ингибирование) — в противном случае. Превращение $\text{АТФ} \rightarrow \text{цАМФ}$ катализирует фермент аденилатциклаза (рис. 20.4); молекула аденилатциклазы (К — катализатор) прикреплена к внутренней стороне клеточной мембраны. Аденилатциклаза взаимодействует кооперативным образом с рецептором (Р — рецептор) на внешней стороне мембраны. Детали взаимодействия не вполне выяснены. Образовавшийся цАМФ диффундирует через клеточную мембрану во внеклеточную среду и может связываться с рецептором и активировать его. Тем самым цАМФ усиливает свой собственный синтез, создавая петлю обратной связи, способную усиливать сигналы и индуцировать осцилляторное поведение.

В литературе можно найти много других примеров. Бифуркации обнаруживаются в поведении общественных насекомых [7]. Представьте себе муравейник, от которого в сторону пищи ведут две дорожки, не отличающиеся друг от друга ничем, кроме направления на двух отрезках (рис. 20.5). Сначала число муравьев, бегущих по дорожкам одинаково. Но через некоторое время практически все муравьи окажутся на одной из дорожек, что обусловлено каталитическим воздействием особых химических веществ, так называемых феромонов, которые вырабатывают муравьи. Заметим, что предугадать, какую из двух дорожек выберут муравьи, невозможно. Перед нами типичный пример бифуркации (нарушения) симметрии.

Не менее многообещающие приложения неравновесная физика может найти в геологии. В геологических образованиях встречаются отчетливо выраженные закономерные структуры оруденения, прослеживаемые в широких пространственных масштабах. Среди таких структур — метаморфические слои толщи-

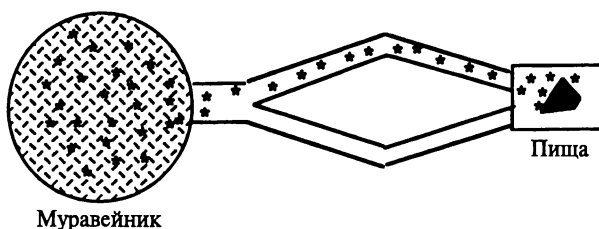


Рис. 20.5. Бифуркация в поведении общественных насекомых (муравьев) проявляется в выборе пути к источнику пищи [7].

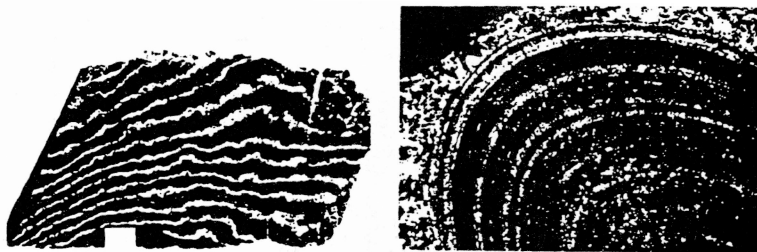


Рис. 20.6. *а* — скарн из Са Леоне, Сардиния. Светлые полосы толщиной 1–2 мм состоят из минерала андрадита из группы гранатов (известковожелезистых силикатов). Темные полосы толщиной 5–8 мм состоят из магнетита и кварца. Белый прямоугольник имеет в длину 1 см. *б* — сфероидальный диорит из Äppu, Финляндия. Светлые и темные сферические оболочки чередуются: темные имеют более высокое содержание биотита, светлые — плагиокласа. Радиус сферы 10 см. (Фотографии публикуются с разрешения В. Guu (*а*) и Е. Merino (*б*).)

ной от нескольких миллиметров до нескольких метров, сантиметровые структуры в граните, полосы шириной в несколько миллиметров или сантиметров в агатах. Два примера таких структур представлены на рис. 20.6. Традиционная интерпретация относит наличие этих структур к последовательно происходящим природным явлениям, т. е. объясняет наблюдаемые эффекты изменениями окружающей среды или климата. Представляется, однако, что более удовлетворительная интерпретация была бы достигнута, если эти структуры приписать переходам с нарушением симметрии, индуцированным неравновесными процессами.

Климатические условия, господствовавшие на Земле на протяжении последних 200–300 млн. лет, сильно отличаются от климатических условий, сложившихся в настоящее время. В этот отрезок времени, за исключением четвертичного периода (период, в котором мы живем и который начался около 2 миллионов лет назад), континенты практически не были покрыты льдом, а уровень моря был примерно на 80 м выше, чем теперь. Климат был достаточно мягким, и разность температур между температурами на экваторе (25–30°C) и на полюсах (8–10°C) была сравнительно небольшой.

Контрастное различие между экваториальными и полярными температурами проявилось в третичный период, т. е. около 40 миллионов лет назад. За сравнительно короткий отрезок времени в 100 000 лет температура морской воды у южных берегов Новой Зеландии упала на несколько градусов. Вероятно, это совпало с зарождением Антарктического течения, которое уменьшило теплообмен между высокими и низкими широтами и способствовало дальнейшему охлаждению водных масс, оказавшихся «запертыми» в приполярье. И снова перед нами механизм обратной связи в действии.

В начале четвертичного периода температурные различия стали играть достаточно важную роль, поскольку в это время происходило образование континентального льда и его поддержание. В северном полушарии было несколько

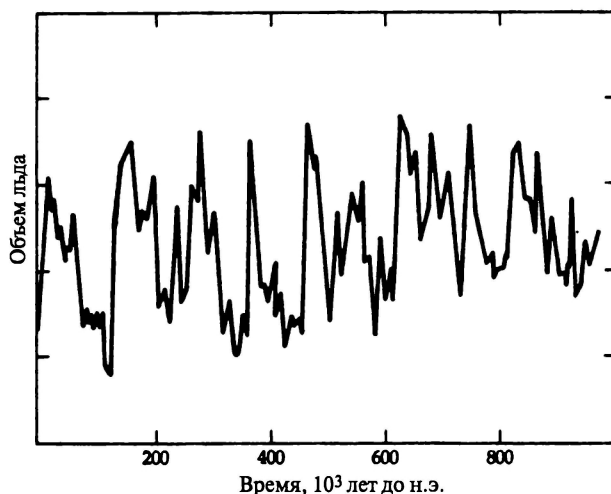


Рис. 20.7. Вариации глобального объема льда на протяжении последнего миллиона лет по данным изотопного состава донных глубоководных отложений [6].

оледенений, причем ледяной покров доходил до средних широт. Эти драматические климатические эпизоды происходили со средней периодичностью примерно в 100 000 лет, хотя вариации продолжительности периодов оледенения во многом напоминают случайные (рис. 20.7).

Последнее наступление континентального льда в северном полушарии достигло своего максимума около 18 000 лет назад, и его следы мы находим и поныне. В настоящее время общий объем континентального льда составляет около 30 млн. км³, и сосредоточены льды главным образом в Антарктике и Гренландии; во время же последнего максимального оледенения объем континентального льда достигал около 70–80 млн. км³ и льды покрывали также значительную часть Северной Америки и севера Европы. Так как огромные количества воды были «законсервированы» в ледниках, уровень моря был примерно на 120 м ниже, чем в настоящее время. С тех пор значительная часть льда растаяла, в результате возникли современные очертания береговых линий и большинство других характерных особенностей ландшафта. Неустойчивость нашей экосистемы не позволяет четко разграничить «антропоный сигнал» и спонтанную эволюцию системы.

И, наконец, еще несколько слов. Ощущение, что мы живем в переходный период, переходит в уверенность, и само время требует лучшего понимания нашей среды обитания. Надо искать и исследовать новые ресурсы, стремиться достичь менее разрушительного сосуществования с Природой. Никому не дано предвидеть исход теперешнего переходного периода; однако не подлежит сомнению, что наука и особенно неравновесная физика будут играть все возрастающую роль в наших попытках достичь более глубокого понимания окружающей среды в глобальном масштабе с тем, чтобы воздействовать и преобразовывать ее.

Литература

1. *Jou D.* Extended Irreversible Thermodynamics. — N.Y.: Springer, 1996.
2. *Alder B., Wainwright T.* Phys. Rev. A, **1**, 18 (1970).
3. *Resibois P., de Leener M.* Classical Kinetic Theory of Fluids. — N.Y.: Wiley, 1977. (Русский перевод: Резибуа П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория жидкостей. — М.: Мир, 1980.)
4. *Petrosky T., Prigogine I.* В печати.
5. *Walgraef D.* Spatio-Temporal Pattern Formation. — N.Y.: Springer, 1997.
6. *Nicolis G., Prigogine I.* Exploring Complexity. — N.Y.: W. H. Freeman, 1989. (Русский перевод: Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. — М.: Мир, 1990.)
7. *Deneubourg J. L., Pasteels J., Verhaege J. C.* J. Theor. Biol., **105**, 259 (1983).

ПОСЛЕСЛОВИЕ

Природа имеет историю, и на протяжении долгого времени естествознание считало своим идеалом точные науки. Этот идеал получил триумфальное воплощение в общей теории относительности Эйнштейна — несомненно, величайшем достижении Человеческого разума. Но формульно-расчетный подход не может привести к познанию Природы. В настоящее время мы видим, что основную роль стали играть описательные науки. Мы пришли к другой концепции научного познания Природы, в которой существенное место отведено «Стреле времени». В конечном счете, Стрела времени проявляется как особенность, присущая всем объектам в расширяющемся пространстве — в нашей Вселенной. Мы все стареем, т. е. движемся в одном и том же направлении времени. Все звезды и горные породы также стареют, т. е. изменяются в том же направлении времени, хотя механизмы старения в каждом случае различны.

Время, или лучше направление времени, — фундаментальное экзистенциальное измерение Человеческой жизни. Мы обнаружили ныне, что течение времени универсально. Время более не отделяет Человека от Природы.

Приложение

СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- $\Delta_f H^0$ стандартная энтальпия образования при 298,15 К (в Дж · моль⁻¹)
 $\Delta_f G^0$ стандартная свободная энергия Гиббса образования при 298,15 К
(в Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)
 S^0 стандартная энтропия при 298,15 К (в Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)
 C_p теплоемкость при постоянном давлении 298,15 К (в Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)

Для стандартного состояния принято давление 100 кПа (= 1 Бар). Для всех химических элементов $\Delta_f H^0 = 0,0$. Другую информацию относительно состояний сравнения читатель найдет в [1, 2].

Фор- мула	Название соединения (традиционная химическая формула)	Агрегат- ное со- стояние	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0	C_p
<i>Соединения, не содержащие углерод</i>						
Ac	Актиний (Ac)	газ	406,0	366,0	188,1	20,8
Ag	Серебро (Ag)	тв.	0,0	0,0	42,6	25,4
AgBr	Бромид серебра (AgBr)	тв.	-100,4	-96,9	107,1	52,4
AgBrO ₃	Бромат серебра (AgBrO ₃)	тв.	-10,5	71,3	151,9	
AgCl	Хлорид серебра (AgCl)	тв.	-127,0	-109,8	96,3	50,8
AgClO ₃	Хлорат серебра (AgClO ₃)	тв.	-30,3	64,5	142,0	
Al	Алюминий (Al)	тв.	0,0	0,0	28,3	24,4
		газ	330,0	289,4	164,6	21,4
AlB ₃ H ₁₂	Борогидрид алюминия (Al[BH ₄] ₃)	ж.	-16,3	145,0	289,1	194,6
AlBr	Бромид алюминия (AlBr)	газ	-4,0	-42,0	239,5	35,6
AlCl	Хлорид алюминия (AlCl)	газ	-47,7	-74,1	228,1	35,0
AlCl ₃	Трихлорид алюминия (AlCl ₃)	тв.	-704,2	-628,8	110,7	91,8
AlF	Фторид алюминия (AlF)	газ	-258,2	-283,7	215,0	31,9
AlF ₃	Трифторид алюминия (AlF ₃)	тв.	-1510,4	-1431,1	66,5	75,1
AlI ₃	Триодид алюминия (AlI ₃)	тв.	-313,8	-300,8	159,0	98,7
AlO ₄ P	Фосфат алюминия (AlPO ₄)	тв.	-1733,8	-1617,9	90,8	93,2
AlS	Сульфид алюминия (AlS)	газ	200,9	150,1	230,6	33,4
Al ₂ O	Оксид диалюминия (Al ₂ O)	газ	-130,0	-159,0	259,4	45,7
Al ₂ O ₃	Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)	тв.	-1675,7	-1582,3	50,9	79,0
Ar	Аргон (Ar)	газ	0,0		154,8	20,8
As	Мышьяк серый (As)	тв.	0,0		35,1	24,6
AsBr ₃	Трибромид мышьяка (AsBr ₃)	газ	-130,0	-159,0	363,9	79,2
AsCl ₃	Трихлорид мышьяка (AsCl ₃)	газ	-261,5	-248,9	327,2	75,7
AsF ₃	Трифторид мышьяка (AsF ₃)	ж.	-821,3	-774,2	181,2	126,6
As ₂	Мышьяк, димер (As ₂)	газ	222,2	171,9	239,4	35,0
Au	Золото (Au)	тв.	0,0	0,0	47,4	25,4
AuH	Гидрид золота (AuH)	газ	295,0	265,7	211,2	29,2

Фор- мула	Название соединения (традиционная химическая формула)	Агрегат- ное со- стояние	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0	C_p
B	Бор (B)	тв. (ромбич.)	0,0	0,0	5,9	11,1
BCl	Хлорборан (BCl)	газ	149,5	120,9	213,2	31,7
BCl ₃	Трихлорид бора (BCl ₃)	ж.	-427,2	-387,4	206,3	106,7
BF	Фторборан (BF)	газ	-122,2	-149,8	200,5	29,6
BH ₃ O ₃	Борная кислота (H ₃ BO ₃)	тв.	-1094,3	-968,9	88,8	81,4
BH ₄ K	Борогидрид калия (K[BH ₄])	тв.	-227,4	-160,3	106,3	96,1
BH ₄ Li	Борогидрид лития (Li[BH ₄])	тв.	-190,8	-125,0	75,9	82,6
BH ₄ Na	Борогидрид натрия (Na[BH ₄])	тв.	-188,6	-123,9	101,3	86,8
BN	Нитрид бора (BN)	тв.	-254,4	-228,4	14,8	19,7
B ₂	Бор, димер (B ₂)	газ	830,5	774,0	201,9	30,5
Ba	Барий (Ba)	тв.	0,0	0,0	62,8	28,1
		газ	180,0	146,0	170,2	20,8
BaBr ₂	Бромид бария (BaBr ₂)	тв.	-757,3	-736,8	146,0	
BaCl ₂	Хлорид бария (BaCl ₂)	тв.	-858,6	-810,4	123,7	75,1
BaF ₂	Фторид бария (BaF ₂)	тв.	-1207,1	-1156,8	96,4	71,2
BaO	Оксид бария (BaO)	тв.	-553,5	-525,1	70,4	47,8
BaO ₄ S	Сульфат бария (BaSO ₄)	тв.	-1473,2	-1362,2	132,2	101,8
Be	Бериллий (Be)	тв.	0,0	0,0	9,5	16,4
BeCl ₂	Хлорид бериллия (BeCl ₂)	тв.	-490,4	-445,6	82,7	64,8
BeF ₂	Фторид бериллия (BeF ₂)	тв.	-1026,8	-979,4	53,4	51,8
BeH ₂ O ₂	Гидроксид бериллия (Be(OH) ₂)	тв.	-902,5	-815,0	51,9	
BeO ₄ S	Сульфат бериллия (BeSO ₄)	тв.	-1205,2	-1093,8	77,9	85,7
Bi	Висмут (Bi)	тв.	0,0	0,0	56,7	25,5
BiCl ₃	Хлорид висмута (BiCl ₃)	тв.	-379,1	-315,0	177,0	105,0
Bi ₂ O ₃	Оксид висмута (Bi ₂ O ₃)	тв.	-573,9	-493,7	151,5	113,5
Bi ₂ S ₃	Сульфид висмута (Bi ₂ S ₃)	тв.	-143,1	-140,6	200,4	122,2
Br	Бром атомарный (Br)	газ	111,9	82,4	175,0	20,8
BrF	Фторид брома (BrF)	газ	-93,8	-109,2	229,0	33,0
BrH	Бромоводород (HBr)	газ	-36,3	-53,4	198,7	29,1
BrH ₄ N	Бромид аммония (NH ₄ Br)	тв.	-270,8	-175,2	113,0	96,0
BrK	Бромид калия (KBr)	тв.	-393,8	-380,7	95,9	52,3
BrKO ₃	Бромат калия (KBrO ₃)	тв.	-360,2	-217,2	149,2	105,2
BrLi	Бромид лития (LiBr)	тв.	-351,2	-342,0	74,3	
BrNa	Бромид натрия (NaBr)	тв.	-361,1	-349,0	86,8	51,4
Br ₂ Ca	Бромид кальция (CaBr ₂)	тв.	-682,8	-663,6	130,0	
Br ₂ Hg	Бромид ртути (HgBr ₂)	тв.	-170,7	-153,1	172,0	
Br ₂ Mg	Бромид магния (MgBr ₂)	тв.	-524,3	-503,8	117,2	
Br ₂ Zn	Бромид цинка (ZnBr ₂)	тв.	-328,7	-312,1	138,5	
Br ₄ Ti	Бромид титана (TiBr ₄)	тв.	-616,7	-589,5	243,5	131,5
Ca	Кальций (Ca)	тв.	0,0	0,0	41,6	25,9
CaCl ₂	Хлорид кальция (CaCl ₂)	тв.	-795,4	-748,8	108,4	72,9
CaF ₂	Фторид кальция (CaF ₂)	тв.	-1228,0	-1175,6	68,5	67,0
CaH ₂	Гидрид кальция (CaH ₂)	тв.	-181,5	-142,5	41,4	41,0
CaH ₂ O ₂	Гидроксид кальция (Ca(OH) ₂)	тв.	-985,2	-897,5	83,4	87,5
CaN ₂ O ₆	Нитрат кальция (Ca(NO ₃) ₂)	тв.	-938,2	-742,8	193,2	149,4
CaO	Оксид кальция (CaO)	тв.	-634,9	-603,3	38,1	42,0
CaO ₄ S	Сульфат кальция (CaSO ₄)	тв.	-1434,5	-1322,0	106,5	99,7
CaS	Сульфид кальция (CaS)	тв.	-482,4	-477,4	56,5	47,4
Ca ₃ O ₈ P ₂	Фосфат кальция (Ca ₃ (PO ₄) ₂)	тв.	-4120,8	-3884,7	236,0	227,8

Фор- мула	Название соединения (традиционная химическая формула)	Агрегат- ное со- стояние	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0	C_p
Cd	Кадмий (Cd)	тв.	0,0	0,0	51,8	26,0
CdO	Оксид кадмия (CdO)	тв.	-258,4	-228,7	54,8	43,4
CdO ₄ S	Сульфат кадмия (CdSO ₄)	тв.	-933,3	-822,7	123,0	99,6
Cl	Хлор атомарный (Cl)	газ	121,3	105,3	165,2	21,8
ClCu	Хлорид меди (CuCl)	тв.	-137,2	-119,9	86,2	48,5
ClF	Фторид хлора (ClF)	газ	-50,3	-51,8	217,9	32,1
ClH	Хлороводород (HCl)	газ	-92,3	-95,3	186,9	29,1
ClHO	Хлорноватистая кислота (HOCl)	газ	-78,7	-66,1	236,7	37,2
ClH ₄ N	Хлорид аммония (NH ₄ Cl)	тв.	-314,4	-202,9	94,6	84,1
ClK	Хлорид калия (KCl)	тв.	-436,5	-408,5	82,6	51,3
ClKO ₃	Хлорат калия (KClO ₃)	тв.	-397,7	-296,3	143,1	100,3
ClKO ₄	Перхлорат калия (KClO ₄)	тв.	-432,8	-303,1	151,0	112,4
ClLi	Хлорид лития (LiCl)	тв.	-408,6	-384,4	59,3	48,0
ClNa	Хлорид натрия (NaCl)	тв.	-411,2	-384,1	72,1	50,5
ClNaO ₂	Хлорит натрия (NaClO ₂)	тв.	-307,0			
ClNaO ₃	Хлорат натрия (NaClO ₃)	тв.	-365,8	-262,3	123,4	
Cl ₂	Хлор молекулярный (C ₂)	газ	0,0	0,0	223,1	33,9
Cl ₂ Cu	Хлорид меди (CuCl ₂)	тв.	-220,1	-175,7	108,1	71,9
Cl ₂ Mn	Хлорид марганца (MnCl ₂)	тв.	-481,3	-440,5	118,2	72,9
Cl ₃ U	Хлорид урана (UCl ₃)	тв.	-866,5	-799,1	159,0	102,5
Cl ₄ Si	Тетрахлорид кремния (SiCl ₄)	ж.	-687,0	-619,8	239,7	145,3
Co	Кобальт (Co)	тв.	0,0	0,0	30,0	24,8
CoH ₂ O ₂	Гидроксид кобальта (Co(OH) ₂)	тв.	-539,7	-454,3	79,0	
CoO	Оксид кобальта(II) (CoO)	тв.	-237,9	-214,2	53,0	55,2
Co ₃ O ₄	Оксид кобальта(II, III) (Co ₃ O ₄)	тв.	-891,0	-774,0	102,5	123,4
Cr	Хром (Cr)	тв.	0,0	0,0	23,8	23,4
CrF ₃	Фторид хрома (CrF ₃)	тв.	-1159,0	-1088,0	93,9	78,7
Cr ₂ FeO ₄	Хромит железа (FeCr ₂ O ₄)	тв.	-1444,7	-1343,8	146,0	133,6
Cr ₂ O ₃	Оксид хрома (Cr ₂ O ₃)	тв.	-1139,7	-1058,1	81,2	118,7
Cs	Цезий (Cs)	тв.	0,0	0,0	85,2	32,2
CsF	Фторид цезия (CsF)	тв.	-553,5	-525,5	92,8	51,1
Cs ₂ O	Оксид цезия (Cs ₂ O)	тв.	-345,8	-308,1	146,9	76,0
Cu	Медь (Cu)	тв.	0,0	0,0	33,2	24,4
CuO	Оксид меди (CuO)	тв.	-157,3	-129,7	42,6	42,3
CuO ₄ S	Сульфат меди (CuSO ₄)	тв.	-771,4	-662,2	109,2	
CuS	Сульфид меди (CuS)	тв.	-53,1	-53,6	66,5	47,8
Cu ₂	Медь, димер (Cu ₂)	газ	484,2	431,9	241,6	36,6
Cu ₂ O	Оксид меди(I) (Cu ₂ O)	тв.	-168,6	-146,0	93,1	63,6
Cu ₂ S	Сульфид меди(I) (Cu ₂ S)	тв.	-79,5	-86,2	120,9	76,3
F ₂	Фтор молекулярный (F ₂)	газ	0,0	0,0	202,8	31,3
F	Фтор атомарный (F)	газ	79,4	62,3	158,8	22,7
FH	Фтороводород (HF)	газ	-273,3	-275,4	173,8	
FK	Фторид калия (KF)	тв.	-567,3	-537,8	66,6	49,0
FLi	Фторид лития (LiF)	тв.	-616,0	-587,7	35,7	41,6
FNa	Фторид натрия (NaF)	тв.	-576,6	-546,3	51,1	46,9
F ₂ HK	Гидрофторид калия (KHF ₂)	тв.	-927,7	-859,7	104,3	76,9
F ₂ HNa	Гидрофторид натрия (NaHF ₂)	тв.	-920,3	-852,2	90,9	75,0
F ₂ Mg	Фторид магния (MgF ₂)	тв.	-1124,2	-1071,1	57,2	61,6
F ₂ O ₂ U	Уранилфторид (UO ₂ F ₂)	тв.	-1648,1	-1551,8	135,6	103,2
F ₂ Si	Дифторид кремния (SiF ₂)	газ	-619,0	-628,0	252,7	43,9

Фор- мула	Название соединения (традиционная химическая формула)	Агрегат- ное со- стояние	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0	C_p
F ₂ Zn	Фторид цинка (ZnF ₂)	тв.	-764,4	-713,3	73,7	65,7
F ₃ OP	Фосфорилфторид (POF ₃)	газ	-1254,3	-1205,8	285,4	68,8
F ₃ P	Трифторид фосфора (PF ₃)	газ	-958,4	-936,9	273,1	58,7
F ₄ S	Тетрафторид серы (SF ₄)	газ	-763,2	-722,0	299,6	77,6
F ₆ S	Гексафторид серы (SF ₆)	газ	-1220,5	-1116,5	291,5	97,0
F ₆ U	Гексафторид урана (UF ₆)	тв.	-2197,0	-2068,5	227,6	166,8
Fe	Железо (Fe)	тв.	0,0	0,0	27,3	25,1
FeO ₄ S	Сульфат железа (FeSO ₄)	тв.	-928,4	-820,8	107,5	100,6
FeS	Моносulfид железа (FeS)	тв.	-100,0	-100,4	60,3	50,5
FeS ₂	Дисульфид железа (FeS ₂)	тв.	-178,2	-166,9	52,9	62,2
Fe ₂ O ₃	Оксид железа(III) (Fe ₂ O ₃)	тв.	-824,2	-742,2	87,4	103,9
Fe ₃ O ₄	Оксид железа(II, III) (Fe ₃ O ₄)	тв.	-1118,4	-1015,4	146,4	143,4
H ₂	Водород молекулярный (H ₂)	газ	0,0	0,0	130,7	28,8
H	Водород атомарный (H)	газ	218,0	203,3	114,7	20,8
HI	Иодоводород (HI)	газ	26,5	1,7	206,6	29,2
KOH	Гидроксид калия (KOH)	тв.	-424,8	-379,1	78,9	64,9
LiH	Гидрид лития (LiH)	тв.	-90,5	-68,3	20,0	27,9
HNO ₂	Азотистая кислота (HNO ₂)	газ	-79,5	-46,0	254,1	45,6
HNO ₃	Азотная кислота (HNO ₃)	ж.	-174,1	-80,7	155,6	109,9
NaH	Гидрид натрия (NaH)	тв.	-56,3	-33,5	40,0	36,4
NaOH	Гидроксид натрия (NaOH)	тв.	-425,6	-379,5	64,5	59,5
HO	Гидроксил (OH)	газ	39,0	34,2	183,7	29,9
HO ₂	Гидропероксид (HOO)	газ	10,5	22,6	229,0	34,9
H ₂ Mg	Гидрид магния (MgH ₂)	тв.	-75,3	-35,9	31,1	35,4
H ₂ MgO ₂	Гидроксид магния (Mg(OH) ₂)	тв.	-924,5	-833,5	63,2	77,0
H ₂ O	Вода (H ₂ O)	ж.	-285,8	-237,1	70,0	75,3
H ₂ O ₂	Пероксид водорода (H ₂ O ₂)	ж.	-187,8	-120,4	109,6	89,1
H ₂ O ₂ Sn	Гидроксид олова (Sn(OH) ₂)	тв.	-561,1	-491,6	155,0	
H ₂ O ₂ Zn	Гидроксид цинка (Zn(OH) ₂)	тв.	-641,9	-553,5	81,2	
H ₂ O ₄ S	Серная кислота (H ₂ SO ₄)	ж.	-814,0	-690,0	156,9	138,9
H ₂ S	Сероводород (H ₂ S)	газ	-20,6	-33,4	205,8	34,2
H ₂ O ₄ P	Фосфорная кислота (H ₃ PO ₄)	тв.	-1284,4	-1124,3	110,5	106,1
		ж.	-1271,7	-1123,6	150,8	145,0
H ₃ P	Фосфин (PH ₃)	газ	5,4	13,4	210,2	37,1
N ₄ IN	Иодид аммония (NH ₄ I)	тв.	-201,4	-112,5	117,0	
N ₄ N ₂	Гидразин (N ₂ H ₄)	ж.	50,6	149,3	121,2	98,9
N ₄ N ₂ O ₃	Нитрат аммония ((NH ₄) ₂ SO ₄)	тв.	-365,6	-183,9	151,1	139,3
N ₄ Si	Силан (SiH ₄)	газ	34,3	56,9	204,6	42,8
N ₆ N ₂ O ₄ S	Сульфат аммония ((NH ₄) ₂ SO ₄)	тв.	-1180,9	-901,7	220,1	187,5
He	Гелий (He)	газ	0,0		126,2	20,8
HgI ₂	Диiodид ртути (красн.) (HgI ₂)	тв.	-105,4	-101,7	180,0	
HgO	Оксид ртути (красн.) (HgO)	тв.	-90,8	-58,5	70,3	44,1
HgS	Сульфид ртути (HgS)	тв.	-58,2	-50,6	82,4	48,4
Hg ₂	Ртуть, димер (Hg ₂)	газ	108,8	68,2	288,1	37,4
Hg ₂ O ₄ S	Сульфат ртути (I) (Hg ₂ SO ₄)	тв.	-743,1	-625,8	200,7	132,0
I	Иод атомарный (I)	газ	106,8	70,2	180,8	20,8
IK	Иодид калия (KI)	тв.	-327,9	-324,9	106,3	52,9
IKO ₃	Иодат калия (KIO ₃)	тв.	-501,4	-418,4	151,5	106,5
ILi	Иодид лития (LiI)	тв.	-270,4	-270,3	86,8	51,0
INa	Иодид натрия (NaI)	тв.	-287,8	-286,1	98,5	52,1

Фор- мула	Название соединения (традиционная химическая формула)	Агрегат- ное со- стояние	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0	C_p
INaO ₃	Иодат натрия (NaIO ₃)	тв.	-481,8			92,0
K	Калий (K)	тв.	0,0	0,0	64,7	29,6
KMnO ₄	Перманганат калия (KMnO ₄)	тв.	-837,2	-737,6	171,7	117,6
KNO ₂	Нитрит калия (KNO ₂)	тв.	-369,8	-306,6	152,1	107,4
KNO ₃	Нитрат калия (KNO ₃)	тв.	-494,6	-394,9	133,1	96,4
K ₂ O ₄ S	Сульфат калия (K ₂ SO ₄)	тв.	-1437,8	-1321,4	175,6	131,5
K ₂ S	Сульфид калия (K ₂ S)	тв.	380,7	-364,0	105,0	
Li	Литий (Li)	тв.	0,0	0,0	29,1	24,8
Li ₂	Литий, димер (Li ₂)	газ	215,9	174,4	197,0	36,1
Li ₂ O	Оксид лития (Li ₂ O)	тв.	-597,9	-561,2	37,6	54,1
Li ₂ O ₃ Si	Метасиликат лития (Li ₂ SiO ₃)	тв.	-1648,1	-1557,2	79,8	99,1
Li ₂ O ₄ S	Сульфат лития (Li ₂ SO ₄)	тв.	-1436,5	-1321,7	115,1	117,6
Mg	Магний (Mg)	тв.	0,0	0,0	32,7	24,9
MgN ₂ O ₆	Нитрат магния (Mg(NO ₃) ₂)	тв.	-790,7	-589,4	164,0	141,9
MgO	Оксид магния (MgO)	тв.	-601,6	-569,3	27,0	37,2
MgO ₄ S	Сульфат магния (MgSO ₄)	тв.	-1284,9	-1170,6	91,6	96,5
MgS	Сульфид магния (MgS)	тв.	-346,0	-341,8	50,3	45,6
Mn	Марганец (Mn)	тв.	0,0	0,0	32,0	26,3
MnNa ₂ O ₄	Манганат натрия (Na ₂ MnO ₄)	тв.	-1156,0			
MnO	Оксид марганца (MnO)	тв.	-385,2	-362,9	59,7	45,4
MnS	Сульфид марганца (MnS)	тв.	-214,2	-218,4	78,2	50,0
Mn ₂ O ₃	Оксид марганца(III) (Mn ₂ O ₃)	тв.	-959,0	-881,1	110,5	107,7
Mn ₂ O ₄ Si	Силикат марганца (Mn ₂ SiO ₄)	тв.	-1730,5	-1632,1	163,2	129,9
N ₂	Азот молекулярный (N ₂)	газ	0,0	0,0	191,6	29,1
N	Азот атомарный (N)	газ	472,7	455,5	153,3	20,8
NNaO ₂	Нитрит натрия (NaNO ₂)	тв.	-358,7	-284,6	103,8	
NNaO ₃	Нитрат натрия (NaNO ₃)	тв.	-467,9	-367,0	116,5	92,9
NO ₂	Диоксид азота (NO ₂)	газ	33,2	51,3	240,1	37,2
N ₂ O	Оксид диазота («закись» азота) (N ₂ O)	газ	82,1	104,2	219,9	38,5
N ₂ O ₃	Триоксида диазота (N ₂ O ₃)	ж.	50,3			
N ₂ O ₅	Пентаоксид диазота (N ₂ O ₅)	тв.	-43,1	113,9	178,2	143,1
Na	Натрий (Na)	тв.	0,0	0,0	51,3	28,2
NaO ₂	Супероксид натрия (NaO ₂)	тв.	-260,2	-218,4	115,9	72,1
Na ₂	Натрий, димер (Na ₂)	газ	142,1	103,9	230,2	37,6
Na ₂ O	Оксид натрия (Na ₂ O)	тв.	-414,2	-375,5	75,1	69,1
Na ₂ O ₂	Пероксид натрия (Na ₂ O ₂)	тв.	-510,9	-447,7	95,0	89,2
Na ₂ O ₄ S	Сульфат натрия (Na ₂ SO ₄)	тв.	-1387,1	-1270,2	149,6	128,2
Ne	Неон (Ne)	газ	0,0		146,3	20,8
Ni	Никель (Ni)	тв.	0,0	0,0	29,9	26,1
NiO ₄ S	Сульфат никеля (NiSO ₄)	тв.	-872,9	-759,7	92,0	138,0
NiS	Сульфид никеля (NiS)	тв.	-82,0	-79,5	53,0	47,1
O	Кислород атомарный (O)	газ	249,2	231,7	161,1	21,9
OP	Оксид фосфора (PO)	газ	-28,5	-51,9	222,8	31,8
O ₂ Pb	Диоксид свинца (PbO ₂)	тв.	-277,4	-217,3	68,6	64,6
O ₂ S	Диоксид серы (SO ₂)	газ	-296,8	-300,1	248,2	39,9
O ₂ Si	Диоксид кремния (α -кварц) (SiO ₂)	тв.	-910,7	-856,3	41,5	44,4
O ₂ U	Диоксид урана (UO ₂)	тв.	-1085,0	-1031,8	77,0	63,6
O ₃	Озон (O ₃)	газ	142,7	163,2	238,9	39,2

Фор- мула	Название соединения (традиционная химическая формула)	Агрегат- ное со- стояние	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0	C_p
O ₃ PbSi	Метасиликат свинца (PbSiO ₃)	тв.	-1145,7	-1062,1	109,6	90,0
O ₃ S	Триоксид серы (SO ₃)	газ	-395,7	-371,1	256,8	50,7
O ₄ SZn	Сульфат цинка (ZnSO ₄)	тв.	-982,8	-871,5	110,5	99,2
P	Фосфор белый (P)	тв.	0,0	0,0	41,1	23,8
P	Фосфор красный (P)	тв.	-17,6		22,8	21,2
Pb	Свинец (Pb)	тв.	0,0	0,0	64,8	26,4
PbS	Сульфид свинца (PbS)	тв.	-100,4	-98,7	91,2	49,5
Pt	Платина (Pt)	тв.	0,0	0,0	41,6	25,9
PtS	Сульфид платины (PtS)	тв.	-81,6	-76,1	55,1	43,4
PtS ₂	Дисульфид платины (PtS ₂)	тв.	-108,8	-99,6	74,7	65,9
S	Сера (ромбич.) (S)	тв.	0,0	0,0	32,1	22,6
	Сера (моноклин.) (S)	тв.	0,3			
S ₂	Сера, димер (S ₂)	газ	128,6	79,7	228,2	32,5
Si	Кремний (Si)	тв.	0,0	0,0	18,8	20,0
Sn	Олово белое (Sn)	тв.	0,0		51,2	27,0
	Олово серое (Sn)	тв.	-2,1	0,1	44,1	25,8
Zn	Цинк (Zn)	тв.	0,0	0,0	41,6	25,4
		газ	130,4	94,8	161,0	20,8
<i>Соединения углерода</i>						
C	Графит (C)	тв.	0,0	0,0	5,7	8,5
	Алмаз (C)	тв.	1,9	2,9	2,4	6,1
CAgN	Цианид серебра (AgCN)	тв.	146,0	156,9	107,2	66,7
CBaO ₃	Карбонат бария (BaCO ₃)	тв.	-1216,3	-1137,6	112,1	85,3
CBrN	Цианобромид (CNBr)	тв.	140,5			
CCaO ₃	Карбонат кальция (кальцит) (CaCO ₃)	тв.	-1207,6	-1129,1	91,7	83,5
	Карбонат кальция (арагонит) (CaCO ₃)	тв.	-1207,8	-1128,2	88,0	82,3
CCl ₂ F ₂	Дихлордифторметан (CCl ₂ F ₂)	газ	-477,4	-439,4	300,8	72,3
CCl ₃ F	Трихлорфторметан (CCl ₃ F)	ж.	-301,3	-236,8	225,4	121,6
CCuN	Цианид меди(I) (CuCN)	тв.	96,2	111,3	84,5	
CFe ₃	Карбид железа (Fe ₃ C)	тв.	25,1	20,1	104,6	105,9
CFeO ₃	Карбонат железа (FeCO ₃)	тв.	-740,6	-666,7	92,9	82,1
CKN	Цианид калия (KCN)	тв.	-113,0	-101,9	128,5	66,3
CKNS	Тиоцианат калия (KSCN)	тв.	-200,2	-178,3	124,3	88,5
CK ₂ O ₃	Карбонат калия (K ₂ CO ₃)	тв.	-1151,0	-1063,5	155,5	114,4
CMgO ₃	Карбонат магния (MgCO ₃)	тв.	-1095,8	-1012,1	65,7	75,5
CNNa	Цианид натрия (NaCN)	тв.	-87,5	-76,4	115,6	70,4
CNNaO	Цианат натрия (NaCNO)	тв.	-405,4	-358,1	96,7	86,6
CNa ₂ O ₃	Карбонат натрия (Na ₂ CO ₃)	тв.	-1130,7	-1044,4	135,0	112,3
CO	Моноксид углерода (CO)	газ	-110,5	-137,2	197,7	29,1
CO ₂	Диоксид углерода (CO ₂)	газ	-393,5	-394,4	213,8	37,1
CO ₃ Zn	Карбонат цинка (ZnCO ₃)	тв.	-812,8	-731,5	82,4	79,7
CS ₂	Дисульфид углерода (CS ₂)	ж.	89,0	64,6	151,3	76,4
CSi	Карбид кремния (кубич.) (CSi)	тв.	-65,3	-62,8	16,6	26,9
CHBr ₃	Трибромметан (CHBr ₃)	ж.	-28,5	-5,0	220,9	130,7
CHClF ₂	Хлордифторметан (CHClF ₂)	газ	-482,6		280,9	55,9
CHCl ₃	Трихлорметан (CHCl ₃)	ж.	-134,5	-73,7	201,7	114,2
CHN	Циановодород (HCN)	ж.	108,9	125,0	112,8	70,6

Фор- мула	Название соединения (традиционная химическая формула)	Агрегат- ное со- стояние	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0	C_p
CH ₂	Метилен (CH ₂)	газ	390,4	372,9	194,9	33,8
CH ₂ I ₂	Диодметилен (CH ₂ I ₂)	ж.	66,9	90,4	174,1	134,0
CH ₂ O	Формальдегид (CHON)	газ	-108,6	-102,5	218,8	35,4
CH ₂ O ₂	Муравьиная кислота (CHOOH)	ж.	-424,7	-361,4	129,0	99,0
CH ₃	Метил (CH ₃)	газ	145,7	147,9	194,2	38,7
CH ₃ Cl	Хлороформ (CH ₃ Cl)	газ	-81,9		234,6	40,8
CH ₃ NO ₂	Нитрометан (CH ₃ NO ₂)	ж.	-113,1	-14,4	171,8	106,6
CH ₄	Метан (CH ₄)	газ	-74,4	-50,3	186,3	35,3
CH ₄ N ₂ O	Мочевина ((NH ₂) ₂ CO)	тв.	-333,6			
CH ₄ O	Метанол (CH ₃ OH)	ж.	-239,1	-166,6	126,8	81,1
C ₂	Углерод димер (C ₂)	газ	831,9	775,9	199,4	43,2
C ₂ Ca	Карбид кальция (CaC ₂)	тв.	-59,8	-64,9	70,0	62,7
C ₂ ClF ₃	Хлортрифторэтилен (C ₂ ClF ₃)	газ	-555,2	-523,8	322,1	83,9
C ₂ Cl ₄	Тетрахлорэтилен (C ₂ Cl ₄)	ж.	-50,6	3,0	266,9	143,4
C ₂ Cl ₄ F ₂	1,1,1,2-Тетрахлор-2,2-дифтор-этан (Cl ₃ CCF ₃ Cl)	газ	-489,9	-407,0	382,9	123,4
C ₂ H ₂	Ацетилен (C ₂ H ₂)	газ	228,2	210,7	200,9	43,9
C ₂ H ₂ Cl ₂	1,1-Дихлорэтилен (H ₂ CClCl ₂)	ж.	-23,9	24,1	201,5	111,3
C ₂ H ₂ O	Кетен (CH ₂ CO)	газ	-47,5	-48,3	247,6	51,8
C ₂ H ₂ O ₄	Шавелевая кислота ((COOH) ₂)	тв.	-821,7		109,8	91,0
C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1,1-Трихлорэтан (H ₃ CCCl ₃)	ж.	-177,4		227,4	144,3
C ₂ H ₃ N	Ацетонитрил (CH ₃ CN)	газ	-144,6		323,1	93,3
C ₂ H ₃ NaO ₂	Ацетат натрия (CH ₃ COONa)	ж.	31,4	77,2	149,6	91,4
		тв.	-708,8	-607,2	123,0	79,9
C ₂ H ₄	Этилен (C ₂ H ₄)	газ	52,5	68,4	219,6	43,6
C ₂ H ₄ Cl ₂	1,1-Дихлорэтан (Cl ₂ HCClH ₃)	ж.	-158,4	-73,8	211,8	126,3
		газ	-127,7	-70,8	305,1	76,2
C ₂ H ₄ O ₂	Уксусная кислота (CH ₃ COOH)	ж.	-484,5	-389,9	159,8	123,3
		газ	-432,8	-374,5	282,5	66,5
C ₂ H ₅ I	Этилиодид (C ₂ H ₅ I)	ж.	-40,2	14,7	211,7	115,1
C ₂ C ₆	Этан (C ₂ H ₆)	газ	-83,8	-21,9	229,6	52,6
C ₂ H ₆ O	Диметиловый эфир ((CH ₃) ₂ O)	газ	-184,1	-112,6	266,4	64,4
C ₂ H ₆ O	Этанол (C ₂ H ₅ OH)	ж.	-277,7	-174,8	160,7	112,3
C ₂ H ₆ S	Этантиол (C ₂ H ₅ SH)	ж.	-73,6	-5,5	207,0	117,9
C ₂ H ₇ N	Диметиламин ((CH ₃) ₂ NH)	газ	-18,5	68,5	273,1	70,7
C ₃ H ₇ N	Циклопропиламин (C ₃ H ₇ N)	ж.	45,8		187,7	147,1
C ₃ H ₈	Пропан (C ₃ H ₈)	газ	-104,7			
C ₃ H ₈ O	Пропанол-1 (C ₃ H ₇ OH)	ж.	-302,6		193,6	143,9
C ₃ H ₈ O ₃	Глицерин (CH ₂ (OH)CH(OH)CH ₂ (OH))	ж.	-668,5		206,3	218,9
C ₄ H ₄ O	Фуран (C ₄ H ₄ O)	ж.	-62,3		177,0	115,3
C ₄ H ₄ O ₄	Фумаровая кислота (HOOCCH=CHCOOH)	тв.	-811,7		168,0	142,0
C ₄ H ₆	1,3-Бутадиен (C ₄ H ₆)	ж.	87,9		199,0	123,6
C ₄ H ₆ O ₂	Метилакрилат (CH ₂ CHCOOCH ₃)	ж.	-262,2		239,5	158,8
C ₄ H ₈	Изобутен (C ₄ H ₈)	ж.	-37,5			
C ₄ H ₈	Циклобутан (C ₄ H ₈)	ж.	3,7			
C ₄ H ₈ O	Бутиральдегид (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO)	ж.	-239,2		246,6	163,7
C ₄ H ₈ O	Изобутиральдегид ((CH ₃) ₂ CHCHO)	ж.	-247,4			

Фор- мула	Название соединения (традиционная химическая формула)	Агрегат- ное со- стояние	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0	C_p
$C_4H_8O_2$	1,4-Диоксан ($C_4H_8O_2$)	ж.	-353,9		270,2	152,1
$C_4H_8O_2$	Этилацетат ($CH_3COOC_2H_5$)	ж.	-479,3		257,7	170,7
$C_4H_{10}O$	Бутанол-1 (C_4H_9OH)	ж.	-327,3		225,8	177,2
$C_4H_{10}O$	Бутанол-2 ($C_2H_5CHONCH_3$)	ж.	-342,6		214,9	196,9
$C_4H_{12}Si$	Тетраметилсилан ($Si(CH_3)_4$)	ж.	-264,0	-100,0	277,3	204,1
C_5H_8	Циклопентен (C_5H_8)	ж.	4,4		201,2	122,4
C_5H_{10}	1-Пентен (C_5H_{10})	ж.	-46,9		262,6	154,0
C_5H_{10}	Циклопентан (C_5H_{10})	ж.	-105,1		204,5	128,8
C_5H_{12}	Изопентан ($C_2H_5CH(CH_3)_2$)	ж.	-178,5		260,4	164,8
C_5H_{12}	Неопентан ($(CH_3)_4C$)	газ	-168,1			
$C_5H_{12}O$	Метилбутиловый эфир ($CH_3OC_4H_9$)	ж.	-290,6		295,3	192,7
C_6H_6	Бензол (C_6H_6)	ж.	49,0			136,3
C_6H_6O	Фенол (C_6H_5OH)	тв.	-165,1		144,0	127,4
C_7H_8	Толуол ($C_6H_5CH_3$)	ж.	12,4			157,3
C_7H_8O	Бензиловый спирт ($C_6H_5CH_2OH$)	ж.	-160,7		216,7	217,9
C_7H_{14}	Циклогептан (C_7H_{14})	ж.	-156,6			
C_7H_{14}	Этилциклопентан ($C_5H_9C_2H_5$)	ж.	-163,4		279,9	
C_7H_{14}	1-Гептен (C_7H_{14})	ж.	-97,9		327,6	211,8
C_8H_{16}	Циклооктан (C_8H_{16})	ж.	-167,7			
C_8H_{18}	Октан (C_8H_{18})	ж.	-250,1			254,6
		газ	-208,6			
C_9H_{20}	Нонан (C_9H_{20})	ж.	-274,7			284,4
$C_9H_{20}O$	Нониловый спирт ($C_9H_{19}OH$)	ж.	-456,5			
$C_{10}H_8$	Нафталин ($C_{10}H_8$)	тв.	77,9		167,4	165,7
$C_{10}H_{22}$	Декан ($C_{10}H_{22}$)	ж.	-300,9			314,4
$C_{12}H_{10}$	Бифенил ($C_6H_5C_6H_5$)	тв.	99,4		209,4	198,4
$C_{12}H_{26}$	Додекан ($C_{12}H_{26}$)	ж.	-350,9			375,8

НЕКОТОРЫЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Скорость света	$c = 2,997925 \cdot 10^8$ м/с
Гравитационная постоянная	$G = 6,67 \cdot 10^{-11}$ Н · м ² /кг ²
Постоянная (число) Авогадро	$N_A = 6,022 \cdot 10^{26}$ кмоль ⁻¹
Постоянная Больцмана	$k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Универсальная газовая постоянная	$R = 8,314$ Дж/(кмоль · К) $= 1,9872$ ккал/(кмоль · К)
Постоянная Планка	$\hbar = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Заряд электрона	$e = 1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса покоя электрона	$m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг = $5,486 \cdot 10^{-4}$ а.е.м.
Масса покоя протона	$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27}$ кг = $1,007276$ а.е.м.
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27}$ кг = $1,008665$ а.е.м.
Диэлектрическая проницаемость вакуума	$\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12}$ Кл ² /(Н · м ²)
Магнитная проницаемость вакуума	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Н/А ²
Нормальное ускорение свободного падения	$g = 9,80665$ м/с ²
Масса Земли	$5,98 \cdot 10^{24}$ кг
Средний радиус Земли	$6,37 \cdot 10^6$ м
Средняя плотность Земли	$5,57$ г/см ³
Среднее расстояние от Земли до Луны	$3,84 \cdot 10^8$ м
Среднее расстояние от Земли до Солнца	$1496 \cdot 10^{11}$ м
Масса Солнца	$1,99 \cdot 10^{30}$ кг
Радиус Солнца	$7 \cdot 10^8$ м
Интенсивность солнечной радиации на Землю	$0,032$ кал/(см ² · с) = $0,134$ Дж/(см ² · с)

ПРЕДМЕТНО-ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютная температура 23, 24
Абсолютная шкала температур 23, 86–88
Абсолютно зеркальное тело 281
Абсолютно прозрачное тело 281
Абсолютно черное тело 281
- - - излучение 108
Абсолютное значение энтропии 100, 101
Абсолютный нуль химического потенциала 291, 296
Авогадро А. 11, 157, 275
- гипотеза 40
- объем 41
- число 157, 275
Автокаталитическая реакция 415, 433, 434
Аддитивность химического сродства 112, 113, 121, 122
- энергии связи 68
- энтальпий реакций 72
Адиабатические процессы 58, 59, 86, 109, 158
Адиабатическое расширение 84
Адиабатическое сжатие 74, 76–111
Азеотропа перегонка 184
Азеотропная точка 186
Азеотропное превращение 221
Азеотропные смеси 184–186, 221
Активности коэффициент 200, 203, 204, 210, 216, 217, 221–224
Активность 215, 216, 223, 224, 237, 229
Аррениус С. 231
Аррениуса уравнение 231
Атермические растворы 226

Базисная форма элемента 64
Баланса уравнение, дифференциальная форма 324
- - по внутренней энергии 327
- - по плотности энергии 389
- - по энтропии 322
- - по числу молей 325
Барометрическая формула 197, 257
Барьер энергетический 230
Безактивационные процессы 230
Белоусова—Жаботинского реакция 417, 434, 435
Берлинский вариант вириального уравнения состояния 162
Бертло М. 30, 61, 112, 113, 162, 173, 174
Бертло уравнение 162, 173, 174
Беспорядок 12
Бинарные растворы 203, 311–315
Бинарные системы 183–187

Биомолекулярная асимметрия 436–438
Биохимическая эволюция 450–452
Бифуркации точка 429
Бифуркации уравнение 408, 431
Бифуркационная диаграмма 433
Бифуркация 428–431
- и нарушение симметрии 434
- общая теория 430–431
Бойль Р. 25, 44
Бойля—Мариотта закон 25
Большой Взрыв 36, 48, 227
Больцман Л. 8, 46, 101, 102, 279, 283, 284, 312, 341
Больцмана постоянная 46, 102, 231, 232
- принцип 290
- статистика 290
Броуновское движение 132
Брюсселятор 415

Ван дер Ваальс И. 28–32, 67, 143, 154
Ван дер Ваальса изотермы 33, 37, 191
- постоянные 29, 39, 41, 42, 162, 169, 175
Ван Лаар Дж. 209
Вант-Гофф Я. 200, 206, 207, 209, 239
Вант-Гоффа закон 200, 209
- уравнение 206, 208, 209, 239
Ватт (Уатт) Д. 3, 9, 17, 67
Величины интенсивные 127
- термодинамические 170–173
- экстенсивные 124
Вин В. 283, 286, 287, 291
Вина закон смещения 287, 291
- теорема 286, 287, 291
Вириальные коэффициенты 162, 169, 175
Вириальное разложение 210
Внутренняя энергия 56, 70, 154, 163
- - молярная 163
- - полная 154, 163
Вольтов табл 43
Второе начало термодинамики 75–111, 116

Габера процесс 40
Газ Ван дер Ваальса 143, 174
- идеальный 31, 56, 58, 76, 128, 155, 156, 158, 163, 166, 175
- реальный 193
- электрон-позитронный 47
- электронный 46
- фотонный 284
Газа чистого стандартное состояние 64

- Газов реальных термодинамика 161–173
 Газов термодинамика 154–175
 Газовый термометр 28
 Гальванический элемент 263, 265
 Гей-Люссак Ж. 27, 87, 107, 112
 Гельмгольц Г. 48, 50, 82, 113, 131–134, 136, 140–142, 146, 148, 153, 155, 156, 158, 163, 166, 175
 Гельмгольца свободная энергия 130, 133, 158, 163, 165, 175
 Генри У. 200, 202, 203, 223, 224
 Генри закон 200, 203, 223
 - константы 202, 203, 223, 224
 Гесс Г. И. 48, 61, 62, 112
 Гесса закон 48, 63, 72
 Гетерогенная система 115, 177
 Гиббс Д. 11, 82, 112–116, 120, 133, 134, 136, 139–148, 154, 155, 158–160, 166, 167, 169, 179, 182–184, 187, 188, 191, 194–196, 203, 212, 214, 217–219, 236–238, 246, 247, 293–299, 308, 320, 331
 Гиббса молярная свободная энергия 130, 133, 134, 142, 158, 167
 - правило фаз 182–185, 187, 188
 - стандартная энергия образования 144
 - термодинамическая теория устойчивости и флуктуаций 19
 Гиббса–Гельмгольца уравнение 141, 142
 Гиббса–Дюгема уравнение 139, 140, 147, 148, 150
 Гиббса–Коновалова закон 186, 187
 Грубая зернистость 412
 Гуггенгейм 210, 259
 Давление насыщенного пара 181
 - осмотическое 204, 208, 210, 225, 226
 - парциальное 39
 Дальтон 27, 34, 39
 Дальтона закон 27, 39
 - - парциальных давлений 12
 Дарвин Ч. 426, 451
 Дарвиновская эволюция 426
 Двигатель вечный 110
 - Карно 86
 - паровой 78, 110
 - тепловой обратимый циклический 81
 - - реальный 88
 - Уатта (Ватта) 78
 Движущая сила 79, 82
 Де Донде Т. 14, 15, 97, 112–114, 117, 132
 Дебай П. 169, 215, 216
 Дебая теория 169, 170
 - уравнение 278, 279
 - функция 169
 Дебая–Хюккеля теория 216
 Детального равновесия принцип 240
 Детальное равновесие 240–242
 Джоуль Дж. 27, 44–46, 48, 49, 82, 107
 Джоулево теплота (диссипации) 258
 Диаграммы треугольные 189, 198
 - фазовые 176
 - p – V 109
 - S – T 84
 Динамика молекулярная 97
 Диполей электрических релаксация 275
 Дискретные (прерывные) системы 102, 122
 Диссипативные силы 45
 Диссипативные структуры 8, 12
 Диффузии коэффициенты 271, 272, 274, 362, 364–366, 379, 445, 447, 448
 - поток 338, 339
 - уравнение 272, 273
 Дитеричи уравнение 162, 174
 Дизлектрические системы 41, 53
 Дрейфа скорость 273, 274
 Дэви Х. 22
 Дюгем П. 96, 139, 140, 154, 307
 Дюгема теорема 307
 - уравнение 183
 Дюлонга–Пти закон 172
 Жидкокристаллические системы 194
 Жидкостного соединения потенциал 263
 Жидкость–пар переход 194
 Закон Вант-Гоффа 200
 - Генри 200, 203
 - Гесса 48, 61, 72
 - действующих масс 235, 237
 - Дюлонга–Пти 172
 - Кирхгофа 281
 - Кулона 226
 - Ома 258, 259, 338
 - Рауля 200, 202, 203, 223, 225
 - соответственных состояний 35, 37, 38, 44
 - сохранения энергии 44, 48, 56, 72
 - - - локальный 56
 - Стефана–Больцмана 283, 284
 - Фика 338
 - второй 269
 - - обобщенный 350
 - - первый 269
 - Фурье 338
 - Шварца 67
 Законы линейные феноменологические 337
 Заряд полный 212, 213
 - электрический 212
 - - элементарный 212
 Зарядовое число 212
 Зернистость грубая 102
 Избыточное производство энтропии 392
 Идеальный газ 31, 59, 64
 Излучения термодинамика 279–292
 Инвертер 145
 Интенсивные переменные 9, 54
 Изотермы Ван дер Ваальса 32
 - реальных газов 35

Изотермическая сжимаемость 146, 170
 Изотермический процесс 65, 86
 Изотермическое расширение 54, 76
 Изохорный процесс 113

Калориметрия 55

Калориметрическая бомба 55, 65
 Калориметрические методы измерения мо-
 лярных теплоемкостей 66

Карно 32, 44, 68–73

- двигатель 86

- теорема 72, 72, 77, 84

- цикл 47, 73, 80

- - обратный 110

Квантовая теория поля 47

Кирхгоф Г. 67, 279–281

Кирхгофа уравнение 67

Классификация фазовых переходов 192–196

Колесания химические 414

Коллигативные свойства растворов 204, 211

Коновалова—Гиббса закон 186, 187

Константы *Ван дер Ваальса* 41

- *Генри* 202, 203

- равновесия 169, 216, 217

- связи 340

Конфигурационная теплоемкость 305

Коэффициенты активности 200, 210

- *Дюфура* 365

- объемного расширения 140

- *Онсагера* 351

- осмотический 204

- *Сорé* 364

- теплового расширения 167

- термодиффузии 380

- трансмиссионный 233

Криоскопическая постоянная 206

Кристаллизация эвтектическая 184

Критерий устойчивости 393

Критическая точка, поведение вблизи 194

Критическая температура 198

Критические параметры 161, 174, 198

- - для уравнения *Ван дер Ваальса* 37

Кронекера символ 316

Кюри принцип 343, 357

Лавуазье А. 44, 61, 112

Ландау Л. Д. 192, 194–196

Лапласа формула 150

Ле Шателье А. 114, 240

Лезандра преобразование 138, 193

Лейденский вариант вириального уравнения
 состояния 162

Леннарда—Джонса потенциал 35

Летучесть 167

Линейная неравновесная термодинамика
 319–337

Линейный анализ устойчивости 394

Линейный режим, близкий к равновесию 344

Локальная скорость возникновения энтропии
 116

Локальная температура 56, 126

Локальное производство энтропии 322

Локальное равновесие 96

Локальный закон сохранения энергии 56

Льюис Г. 120, 143, 167, 168, 200

Ляпунов А. М. 312, 390, 391

Майер Ю. 48, 82

Максвелл Д. 145, 190–192, 283, 320

Максвелла построение (конструкция) 190–
 192

- распределение по скоростям 320

- соотношение 146, 147

Международная практическая температур-
 ная шкала (МПТШ) 183

Межмолекулярные силы 161

Мембранные потенциалы 259

Метастабильное состояние 102, 160, 161

Микросостояние 102, 160, 161

Микроскопическая обратимость 340, 342

Микроскопические флуктуации 137

Модель *Филда—Кёреша—Нойеса* (ФКН) 417,
 418

Молекулярное взаимодействие 32

Молекулярно-кинетическая теория 31

Молярная теплоемкость 45, 46, 58, 66, 76

Молярная энергия двухатомного газа 39

Молярная энтальпия 217

- - парциальная 142, 143, 217

Молярные величины 179

Нарушение симметрии 405

- - хиральной 408

Начало термодинамики второе 75–111, 116,
 123, 129–139, 155

- - нулевое 20

- - первое 70, 83, 155

- - третье 101, 171

Неадиабатическая реакция 233

Некомпенсированная теплота 96, 97, 116

Нелинейная термодинамика 387

- - линейный режим 337

Необратимые процессы 9, 10, 94–102, 108

- - производящие энтропию 10, 108

Необратимый цикл 88, 91

Необратимость 116

Неравенство *Клаузиуса* 95

Неравновесные стационарные состояния 368

Нернст В. 100, 101, 171

Нернста теорема 101, 171

Неустойчивость структурная 425

Неустойчивые моды 396

Нойес 417

Николис Г. 12, 13

Обмен необратимый 116

- обратимый 116

- работой 19

- теплотой 19

- энергией 19

- Обобщение цикла *Карно* 88
 Обратимый процесс 89, 90, 94–102
 Обратимый цикл 83, 89, 91
 Обратный осмос 208
 Обратный цикл *Карно* 110
 - физически бесконечно малый 97
 - элементарный 97
 Объемного расширения коэффициент 170
 Объемный модуль упругости 60
Ом 55, 258
Ома закон 258
Онсагер Л. 11, 337, 339, 340, 347, 351, 375
Онсагера соотношения взаимности 11, 339, 347
 - теория 340
 Осмос 206, 209
 - обратный 208
 Осмотическое давление 204, 208, 210, 225
 Осмотический коэффициент 204
- Парадокс *Гиббса* 159, 160
 Параметры критические 34, 161, 174
 - реальных газов 169
 Парциальная молярная свободная энергия *Гельмгольца* 148
 Парциальная молярная свободная энтальпия 148
 Парциальное давление 38, 39, 236
 Парциальные молярные величины 147, 148
 Парциальные молярные объемы 147, 218
 Пары электрон-позитронные 228
 - частица — античастица 47
Пельтье 338, 346
 Первое начало термодинамики 43–77, 83
 Переменные интенсивные 19
 - состояния 19, 117
 - приведенные 34
 - экстенсивные 19
 Переходы фазовые 176
 - второго рода 193, 194
 - первого рода 184, 193, 194
 Переходное состояние 231–233
Планк М. 231, 232, 292, 319
 Плотность энергии 21
 - энтропии 21
 - оптическая 230
 - числа молей 21
 Поведение вблизи критической точки 194–196
 Поверхностное натяжение 132, 148, 149, 151, 156
 Поднятие капиллярное 150, 156
 Показатели критические 195, 196
 Полимерные модификации 179
 Полная внутренняя энергия 154
 Полная внутренняя энтропия 126
 Полнота химической реакции, степень 70
 Полуреакция восстановления 261
 Порядок через флуктуации 387
- Постоянная *Больцмана* 41, 102, 231, 232
 - криоскопическая 206
 - эбулиоскопическая 206
 Постоянные *Ван дер Ваальса* 29, 32, 41, 175
 - - размерность 40
 Постоянство сумм теплот реакций 47
 Построение *Гиббса* 189
 - *Максвелла* 190–192
 Потенциал *Леннарда-Джонса* 35
 - термодинамический 125, 130, 254, 255
 - течения 361
 - химический 125, 130, 254, 255
 - электрохимический 255
 Потенциальная энергия 44
 Потенциалы стандартные электродные 266
 Поток диффузионный 325
 - конвективный 325
 - неконвективный 325
 - термодинамический 97, 104, 105
 - энтропии 146
 Правило рычага 190–192
 - *Трутона* 106
 - фаз *Гиббса* 182–184, 185, 187, 188
 Превращения (реакции) между элементарными частицами 227
 - химические 227–253
 - ядерные 227
 Преобразование *Лежандра* 138, 139, 193
 Приведенная температура 35
 Принцип детального равновесия 240–242
 - *Ле Шателье—Брауна* 240
 - *Кюри* 343
 - минимума свободной энергии 432
 - наименьшего действия 129
 - симметрии 343
 - *Ферма* 129
 Принципы экстремумов 7, 129–139
 Произведение растворимости 215, 216, 226
 Производство энтропии 229, 243, 244, 258, 259, 333, 372, 392
 - - избыточное 392
 - - общие свойства 388
 Процесс адиабатический 58, 59, 86, 109, 158
 - изотермический 65
 - необратимый 95, 96
 - обратимый 52, 90
 - циклический 92
- Работа 5, 79, 94
 - механическая 45, 94
 Равновесие локальное 96, 97
 - химическое 119
 - константы 169
 Равновесная термодинамика 129–318
 Равновесное состояние 95
 Равновесия детального принцип 240–242
 Раздела граница 156
 Раствор азеотропный 184–186, 221
 - атермический 220
 - идеальный 199, 200, 219

- неидеальный 199, 200, 219, 220, 236
- разбавленный 199, 209, 211, 217
- совершенный 200, 217, 218
- предельно разбавленный 200
- Растворимости произведение 215, 216, 226
- Растворимость 211, 215, 216, 225
- Расширение газа адиабатическое 74, 76–111, 84
- - изотермическое 54, 74, 94
- Рауль Ф.* 200, 202, 223, 225
- Рацемизация 245, 246, 248, 409
- Реакции производительность 229, 230
- скорость 230, 233
- экзотермические 70
- эндотермические 70
- ядерные 71
- Реакция *Белоусова—Жаботинского* 417, 418, 434, 435
- второго порядка 234
- неадиабатическая 233
- первого порядка 234
- сложная 354
- элементарная 233, 234
- Релаксация электрических диполей 275, 276
- Ренорм-группы теория 192–196
- Рождение пар частиц 47
- Рычага правило 190–192, 198
- Саксен* 359, 361
- Самоорганизация 12, 13, 138
- Свободная энергия *Гельмгольца* 134, 153, 155, 166
- Свободная энергия *Гиббса* 120, 133, 134, 155, 166, 194–196, 237
- Связь энтропии с микроскопическими состояниями 101
- Сжимаемости фактор 165, 167
- Сжимаемость изотермическая 170
- Сила потенциальная 75
- термодинамическая 97, 98, 104, 105
- Симметрии изменение 194
- нарушение 405, 408, 412
- принцип 339
- Симметричное решение 411
- Симметричное состояние 410
- Система бивариантная 182
- гетерогенная 115, 177
- гомогенная 115, 124
- далекая от равновесия 387
- дискретная (прерывная) 102, 122
- изолированная 99, 181
- макроскопическая 137
- моновариантная 182
- неинвариантная 182
- отсчета *Фика* 348
- Системы вариантность 182
- независимые 183
- Скорость реакции 117, 118, 229–235, 243
- Совершенный раствор 200, 203, 217
- Смектический жидкий кристалл 194
- Смещения молярная энтропия 207
- Соотношение взаимности *Онсагера* 339, 341
- *Де Донде* 332
- *Максвелла* 145–147
- *Саксена* 359, 361
- *Стокса—Эйнштейна* 271, 272
- цепочное *Эйлера* 145
- *Эйнштейна* 272
- Сопряженные реакции 122
- Состав эвтектический 188, 190–192
- Состояние газообразное 198
- макроскопическое 102
- метастабильное 138
- микроскопическое 102
- неустойчивое 138
- нормальное 56
- сравнения 49, 56, 94
- стандартное 94, 199
- стационарное 380, 381
- Сохранение энергии 71
- Сродство химическое 97, 112, 113, 119, 127, 227, 243, 247
- Стандартная молярная свободная энергия *Гиббса* 144, 145, 236, 238
- Стандартная температура 64, 67
- Стандартная энтальпия реакции 65, 75
- - образования 64, 65
- Стандартный водородный электродный потенциал 266
- Стационарное состояние 376, 380, 381, 383
- Степени свободы 182, 183, 185, 187, 188, 190, 197, 198
- Степень полноты реакции 118, 119, 122, 128, 135, 229, 233
- Стефан И.* 279, 283, 284
- Стрела времени 7, 75–111
- Структурная неустойчивость 425
- Структуры *Тьюринга* 420
- Такты обратимого цикла 83, 84
- Тело абсолютно зеркальное 281
- - прозрачное 281
- - черное 281
- Температура абсолютная 23, 86–88
- - международная
- - практическая 183
- *Дебая* 172
- *Цельсия* 83
- эмпирическая 87, 183
- Теорема вириала 162
- *Дюгема* 182
- *Карно* 83, 87, 111
- о минимуме производства энтропии 374
- об умерении 240
- *Остроградского—Гаусса* 324
- *Эйлера* 124, 147
- Теория *Дебая* 172
- *Ландау* 194–196
- поля квантовая 47
- переходного состояния 231

- ренорм-группы 192–196
- теплорода (флотистона) 81
- фазовых переходов 192, 194, 195
- Тепловой двигатель 79, 82, 86, 88, 93
- Тепловое излучение 46, 47, 279
- Тепловое равновесие 20, 32
- Тепловой коэффициент 70
- Тепловой насос 110
- Тепловой резервуар 54, 94
- Теплоемкости 57, 66, 67, 76, 137, 173, 193
- Теплообмен 18, 25, 95, 279
- Теплоперенос 111
- Теплопроводность 103, 118
- Теплота 24, 45, 46, 48, 81
- диссипации (джоулева) 258
- испарения 179
- сгорания 75, 111
- стандартная 67
- сублимации 179
- химической реакции 48
- Термодинамика 15
- излучения 279–292
- классическая 18
- неравновесная 15
- равновесная 15, 129–318
- фазовых переходов 192, 194, 195
- химическая 238
- Термодинамики начало второе 75–111, 116, 123, 129–139, 155
- нулевое 20
- первое 70, 83, 155
- третье 101, 171
- Термодинамическая вариантность 182
- Термодинамическая шкала теплот 63
- теория устойчивости и флуктуаций 11
- Термодиффузия 12
- Термодиффузионный фактор 362
- Термохимия 61, 64, 65
- Термоэлектрические явления 344
- Термоядерный синтез 71, 72
- Томсон У. (лорд Кельвин) 86, 87
- Томсен Ю. 61, 112
- Точка критическая 32, 178, 194–196, 198
- бифуркации 406
- тройная 178, 183
- эвтектическая 188
- Транзитивность состояний равновесия 20
- Трансмиссионный коэффициент 233
- Третье начало термодинамики 101
- Треугольная диаграмма 189
- Трехмерная диаграмма 184
- Трикритическая точка 194
- Тройная точка 198
- Трутона правило 106
- Тьюринга структуры 14
- Уатт (Ватт) Д.* 17, 22, 30, 78
- Уатта двигатель* 78
- Умов Н. А.* 324
- Уравнение Аррениуса 231
- баланса 324
- Бертло 162, 174
- бифуркационное 408
- Ван дер Ваальса 39, 41, 154, 161, 163, 165, 166, 168, 174, 190–192, 198
- Вант-Гоффа 209, 239
- вириала 162, 168, 174
- Гельмгольца 140, 141, 146, 155, 163, 165, 175, 194
- Гиббса–Гельмгольца 141, 155, 218
- Гиббса–Дюгема 139, 148, 179, 191
- Дебая 275, 276
- Дитеричи 162, 174
- кинетическое 390
- Кирхгофа 67
- Клапейрона 179, 180
- Клапейрона–Клаузиуса 180
- Клапейрона–Менделеева 26
- состояния идеального газа 26, 39, 41, 59, 60, 83, 154
- Умова 324
- Фика 348
- Фурье 328
- характеристическое 397
- Устойчивости анализ линейный 394
- критерия использование 393
- потеря 405
- теория Гиббса 293–299
- - Гиббса–Дюгема 308, 350
- - Ляпунова 312, 390
- - флуктуаций 297–299
- условие 310
- Устойчивость 293–299, 300–318
- механическая 295, 296
- стационарных неравновесных состояний 389
- флуктуаций 297–299
- химическая 297–299, 309, 310
- Уэйпрайт* 432
- Фаз правило Гиббса 182–185, 187, 188
- превращение 177
- Фазовая реакция 177, 184
- Фазовое равновесие 176
- Фазовые диаграммы 176–190
- Фазовые переходы 176–198
- - второго рода 193, 194
- - классификация 192
- - первого рода 184, 193, 194
- Фазовые превращения 46
- молярная энтальпия 179, 180
- теория 176, 192
- термодинамика 192
- Фазы вещества 176, 177
- структурное понятие 30
- термодинамическое определение 30
- Фактор сжимаемости 167, 175
- Фарадей М.* 43, 213, 218, 329, 360, 372
- Фарадея постоянная* 372

Ферма принцип 129
 Физически бесконечно малая величина 319
 Физически бесконечно малый объем 97
 Фик 268–272, 348
 Фика закон 268–272
 Флуктуаций устойчивость 297–299
 Формула Стирлинга 161
 - Эйнштейна 71, 72, 341
 Фугитивность (летучесть) 167
 Функция Вина 286
 - избыточная 217–221
 - Ляпунова 391
 - смешения 217–221
 - состояния 217–221
 Фурье Ж. 9, 44, 103, 328, 369, 432
 - закон 103

Характеристическое уравнение 397
 Химические колебания 414
 Химический потенциал 99, 112, 113, 115, 120–123, 127, 136, 142, 143, 152, 167, 178, 191–193, 199, 201, 202, 210, 213, 215, 272, 287–289
 Химическое равновесие 117, 119, 235
 Химическое сродство 97, 112, 113, 119, 127, 246
 Хиральной симметрии нарушение 408
 Хиральность 410
 Хиральные молекулы 425

Цепочечное соотношение Эйлера 145
 Цикл Карно 84, 109
 - необратимый 88, 91
 - обратимый 84, 91
 Циклический процесс 50, 53

Число Авогадро 161, 213
 - зарядовое 212
 - компонентов 182, 197
 - независимых компонентов 183
 - переменных 182, 184
 - степеней свободы 182, 183, 197
 - фаз 182, 184
 - Фарадея 213

Шарля закон 26
 Шварца закон 67
 Шкала концентрационная 215
 - молярная 215, 217
 - молярная 215
 - температур абсолютная (Кельвина) 24
 - международная
 - практическая (МПШТ) 183
 - Фаренгейта 24
 - Цельсия 24

Эбулиоскопическая постоянная 206
 Эволюция биохимическая 425
 - дарвиновская 426
 Эвтектика 187

Эвтектическая кристаллизация 184
 Эвтектическая температура 188, 190–192
 Эвтектическая точка 188
 Эвтектический состав 188, 190–192
 Эйлера теорема 124, 147
 Эйнштейн А. 18, 71, 272, 312, 341
 Эйнштейна формула 11, 71, 72, 341
 Эйнштейна–Стокса соотношение 271, 272
 Экстенсивные переменные 9, 54, 127
 Электрод водородный (платино-водородный) 266
 Электродвижущая сила (ЭДС) 260
 Электродные стандартные потенциалы 266
 Электроосмос 361
 Электроосмотическое давление 360, 361
 Эмпирическая температура 24
 Энантиомеры 245, 246
 Энергия Гельмгольца 131
 - Гиббса 133
 Энергия свободная Гельмгольца 131, 149, 158, 166
 - свободная Гиббса 120, 133, 166, 214
 - внутренняя 154
 - связи 228
 - - разрыва связи 68
 - растворения 214
 Энтальпия 61, 62, 72
 - идеального газа 106, 161
 - испарения молярная 106
 - плавления молярная 105, 106
 - образования 64, 65, 214
 - стандартная 64
 - продуктов реакции 64, 66
 - разложения 65
 Энтропии изменение 123, 192
 - производство 119
 - - избыточное 392
 - поток 116
 - статистическая интерпретация 101
 Энтропия 88, 123–126, 158
 - максимальная 130
 - минимальная 130, 131
 - переходного состояния 232
 - смешения 159
 - реагентов 64
 - реакции 63, 66
 - сублимации 180
 - фазового перехода 179, 180
 Эренфест П. 194
 Эффект Дюфура 362
 - Зеебека 338, 345
 - Пельтье 338, 345
 - Соре 362

Явления критические 300–307
 - термоэлектрические 344
 Якобиана матрица 395
 Ячейка концентрационная электрохимическая 259, 265

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие	7
Для чего еще одна книга по термодинамике?	7
Благодарности	14
Указание для преподавателей	16
 I. Экскурс в историю. От тепловых двигателей до космологии	
1. Основные понятия	17
Введение	17
1.1. Термодинамические системы	18
1.2. Равновесные и неравновесные системы	20
1.3. Температура, теплота и количественные газовые законы	22
1.4. Состояния вещества и уравнение Ван дер Ваальса	30
Приложение 1.1. Частные производные	35
Приложение 1.2. Процедуры из пакета программ Mathematica	36
Литература	38
Источники данных	38
Примеры	38
Упражнения	40
2. Первое начало термодинамики	43
Идея сохранения энергии в потоке новых открытий	43
2.1. Природа теплоты	44
2.2. Первое начало термодинамики: сохранение энергии	48
2.3. Простейшие приложения первого начала термодинамики	57
2.4. Термохимия. Сохранение энергии в химических реакциях	61
2.5. Степень полноты реакции. Химическая переменная	69
2.6. Сохранение энергии при протекании ядерных реакций	71
Литература	73
Источники данных	73
Примеры	74
Упражнения	75
3. Второе начало термодинамики и стрела времени	78
3.1. Рождение второго начала	78
3.2. Абсолютная шкала температур	86
3.3. Второе начало и понятие энтропии	88
3.4. Энтропия в обратимых и необратимых процессах	94
3.5. Примеры изменений энтропии, вызванных необратимыми процессами	102
3.6. Изменения энтропии, обусловленные фазовыми переходами	105
3.7. Энтальпия идеального газа	106
3.8. Некоторые замечания относительно второго начала термодинамики и необратимых процессов	107
Литература	108
Источники данных	109
Примеры	109
Упражнения	110
4. Роль энтропии в химических реакциях	112
4.1. Химический потенциал и химическое сродство — движущая сила химических реакций	112

4.2. Общие свойства химического сродства	120
4.3. Производство энтропии, обусловленное диффузией	122
4.4. Общие свойства энтропии	123
Литература	126
Примеры	126
Упражнения	127
II. Равновесная термодинамика	
5. Принципы экстремумов и общие термодинамические соотношения	129
Принципы экстремумов в Природе	129
5.1. Принципы экстремумов и второе начало термодинамики	129
5.2. Общие термодинамические соотношения	139
5.3. Свободная энергия Гиббса образования и химический потенциал	142
5.4. Соотношения Максвелла	145
5.5. Экстенсивные свойства и парциальные молярные величины	147
5.6. Поверхностное натяжение	148
Литература	152
Источники данных	153
Примеры	153
Упражнения	155
6. Основы термодинамики газов, жидкостей и твердых тел	157
Введение	157
6.1. Термодинамика идеальных газов	157
6.2. Термодинамика реальных газов	161
6.3. Термодинамические величины и соотношения для чистых жидкостей и твердых тел	170
Литература	172
Источники данных	173
Примеры	173
Упражнения	174
7. Фазовые переходы	176
Введение	176
7.1. Фазовое равновесие и фазовые диаграммы	176
7.2. Правило фаз Гиббса и теорема Дюгема	182
7.3. Двухкомпонентные и трехкомпонентные системы	185
7.4. Построение Максвелла и правило рычага	190
7.5. Фазовые переходы	192
Литература	196
Источники данных	196
Примеры	196
Упражнения	197
8. Растворы	199
8.1. Идеальные и неидеальные растворы	199
8.2. Коллигативные свойства	204
8.3. Растворимость и условия термодинамического равновесия	211
8.4. Функция смешения и избыточные функции	217
8.5. Азеотропия	221
Литература	222
Дополнительная литература	222
Источники данных	222
Примеры	223
Упражнения	224
9. Химические превращения	227
9.1. Превращения вещества	227
9.2. Скорости химических реакций	229
9.3. Химическое равновесие и закон действующих масс	235

9.4. Принцип детального равновесия	240
9.5. Производство энтропии в химических реакциях	243
Приложение 9.1. Процедуры из пакета программ Mathematica	247
Литература	249
Источники данных	249
Примеры	249
Упражнения	251
10. Поля и внутренние степени свободы	254
Многие грани химического потенциала	254
10.1. Химический потенциал во внешнем поле	254
10.2. Мембраны и электрохимические ячейки	259
10.3. Диффузия	267
10.4. Химический потенциал для внутренней степени свободы	272
Литература	276
Источники данных	276
Примеры	276
Упражнения	277
11. Термодинамика излучения	279
Введение	279
11.1. Плотность энергии и интенсивность теплового излучения	279
11.2. Уравнение состояния	282
11.3. Энтропия и адиабатические процессы	285
11.4. Теорема Вина	286
11.5. Химический потенциал теплового излучения	287
11.6. Вещество, излучение и нулевой химический потенциал	289
Литература	291
Примеры	291
Упражнения	292
III. Флуктуации и устойчивость	
12. Теория устойчивости Гиббса	293
12.1. Классическая теория устойчивости	293
12.2. Тепловая устойчивость	294
12.3. Механическая устойчивость	295
12.4. Устойчивость и флуктуации числа молей	297
Литература	299
Упражнения	299
13. Критические явления и конфигурационная теплоемкость	300
Введение	300
13.1. Устойчивость и критические явления	300
13.2. Устойчивость и критические явления в бинарных растворах	302
13.3. Конфигурационная теплоемкость	305
Дополнительная литература	307
Упражнения	307
14. Устойчивость и флуктуации, основанные на производстве энтропии	308
14.1. Устойчивость и производство энтропии	308
14.2. Термодинамическая теория флуктуаций	312
Литература	317
Упражнения	317
IV. Линейная неравновесная термодинамика	
15. Неравновесная термодинамика. Основные положения	319
15.1. Локальное равновесие	319
15.2. Локальное производство энтропии	322
15.3. Уравнение материального баланса	323
15.4. Сохранение энергии в открытых системах	326

15.5. Уравнение баланса энтропии	330
Приложение 15.1. Производство энтропии	332
Литература	335
Упражнения	335
16. Неравновесная термодинамика. Линейный режим	337
16.1. Линейные феноменологические законы	337
16.2. Соотношения взаимности Онсагера и принцип симметрии	339
* 16.3. Термоэлектрические явления	344
16.4. Диффузия	347
16.5. Химические реакции	352
16.6. Теплопроводность в анизотропных твердых телах	358
16.7. Электрокинетические явления. Соотношение Саксена	359
16.8. Термодиффузия	361
Литература	366
Дополнительная литература	366
Упражнения	366
17. Неравновесные стационарные состояния и их устойчивость. Линейный режим	368
17.1. Стационарные состояния в неравновесных условиях	368
17.2. Теорема о минимуме производства энтропии	374
17.3. Изменение производства энтропии во времени и устойчивость стационарного состояния	383
Литература	384
Упражнения	385
V. Порядок через флуктуации	
18. Нелинейная термодинамика	387
18.1. Системы, далекие от равновесия	387
18.2. Общие свойства производства энтропии	388
18.3. Устойчивость неравновесных стационарных состояний	389
18.4. Линейный анализ устойчивости	394
Приложение 18.1	398
Приложение 18.2	400
Литература	401
Упражнения	402
19. Диссипативные структуры	404
19.1. Конструктивная роль необратимых процессов	404
19.2. Потеря устойчивости, бифуркации и нарушение симметрии	405
19.3. Нарушение хиральной симметрии и жизнь	408
19.4. Химические колебания	414
19.5. Структуры Тьюринга и распространяющиеся волны	420
19.6. Структурная неустойчивость и биохимическая эволюция	425
Приложение 19.1: Программы Mathematica	426
Литература	428
Дополнительная литература	429
Упражнения	430
20. Куда мы идем?	432
Литература	440
Послесловие	441
Приложение. Стандартные термодинамические свойства	442
Некоторые фундаментальные физические константы	450
Предметно-именной указатель	451

Учебное издание

Пригожин Илья, Кондепуди Дилип
Современная термодинамика
От тепловых двигателей до диссипативных структур

Зав. редакцией канд. хим. наук Т. И. Почкаева
Корректор Е. Н. Клитина
Художник П. Инфантэ
Технический редактор О. Г. Лапко
Оригинал-макет подготовлен С. А. Янковой
в пакете L^AT_EX 2_ε с использованием кириллических шрифтов
семейства L^N

Лицензия ЛР № 010174 от 20.05.97 г.
Подписано к печати 19.04.2002 г. Формат 70 × 100/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Объем 14,5 бум. л.
Усл.-печ. л. 37,7. Уч.-изд. л. 35,42. Изд. № 3/9711.
Тираж 5000 экз. Заказ 6458.

Издательство «Мир»
Министерства РФ по делам печати,
телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
107996, ГСП-6, Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Диaposитивы изготовлены в издательстве «Мир»

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных диaposитивов
в ОАО «Можайский полиграфический комбинат».
143200, г. Можайск, ул. Мира, 93.

ЛУЧШИЙ
ЗАРУБЕЖНЫЙ
УЧЕБНИК

И. Пригожин, Д. Кондепуди

СОВРЕМЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ОТ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ
ДО ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР

В мире неустойчивости и эволюции к новым организованным структурам решать «судьбу» системы могут очень малые возмущения, часто выходящие за экспериментальный контроль.

Одно из наиболее глубоких следствий неравновесной термодинамики проявляется в дуалистичности необратимого процесса: как разрушителя порядка вблизи равновесия и как создателя порядка вдали от равновесия.

Для систем, далеких от равновесия, не выполняются общие экстремальные принципы, определяющие новое состояние системы. Неравновесные системы могут развиваться непредсказуемо и при одном и том же наборе условий переходить к разным состояниям, причиной тому могут быть флуктуации, малые неоднородности, дефекты и другие случайные факторы. Фундаментальное свойство неравновесных систем проявляется в способности осуществлять «порядок через флуктуации».

Время, или лучше направление времени, –
фундаментальное экзистенциальное измерение
человеческой жизни.

Течение времени универсально.

Мы дети, а не предки эволюции.