

**Министерство образования
Российской Федерации**

**Московский физико-технический институт
(Государственный университет)**

ФАКУЛЬТЕТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

КАФЕДРА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

В. Н. Простов

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

**(КУРС ЛЕКЦИЙ III СЕМЕСТР)
группы 241 – 247**

**Москва
2003**

СОДЕРЖАНИЕ

		стр
Лекция 1	1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	3
	1.1. Введение	
	1.2. Термодинамическая система, термодинамические параметры, термодинамические процессы	
Лекция 2	1.3. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия.	8
Лекция 3	1.4. Закон Гесса и энергетика химических реакций.	12
	1.5. Энергия связи атомов в молекуле.	
Лекция 4	2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ	18
	2.1. II закон термодинамики.	
Лекция 5	2.2. Условия термодинамического равновесия.	24
	2.3. Термодинамические потенциалы и характеристические функции.	
Лекция 6	2.4. Химический потенциал.	30
	2.5. Зависимость термодинамических потенциалов F и G от температуры	
Лекция 7	2.6. Зависимость термодинамического потенциала G от давления.	37
	2.7. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Теория соответственных состояний. Вычисление летучести.	
Лекция 8	3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ	45
	3.1. Ансамбли и распределение Больцмана.	
	3.2. Большая статистическая сумма Q .	
	3.3. Выражения термодинамических функций через Q и Z .	
Лекция 9	3.4. Разделение статсуммы по видам движения.	52
	3.5. Вычисление поступательной статсуммы молекулы.	
	3.6. Поступательная энтропия идеальных газов.	
Лекция 10	3.7. Вычисление статсуммы вращательного движения $Z_{вр}$.	57
	3.8. Вычисление колебательной статсуммы $Z_{кол}$.	
	3.9. Вклад вращения и колебаний в энтропию.	
Лекция 11	3.10. Электронная статистическая сумма.	65
	3.11. Степени свободы молекул.	
	3.12. Классические и квантовые представления о системе. Характеристические температуры.	
Лекция 12	3.13. Теплоёмкость идеальных газов.	73
	3.14. Внутреннее вращение в многоатомных молекулах	
Лекция 13	3.15. Определение энтропии из калориметрических измерений.	79
	3.16. Энтропия и вероятность. Формула Больцмана.	

ЛЕКЦИЯ 1

4. 09. 2003 г.

1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1.1. Введение

В связи с химическими и физическими преобразованиями материи возникает два вопроса:

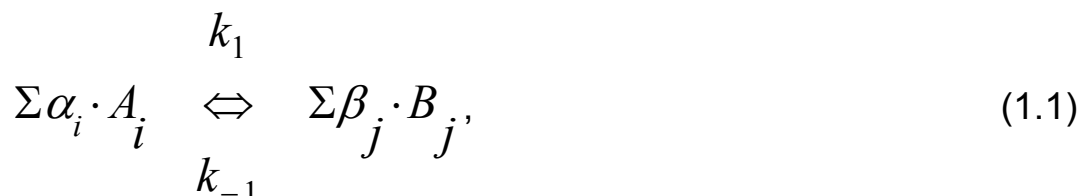
- 1) Могут – ли эти преобразования происходить?
- 2) Как быстро они происходят?

Поисками ответа на эти вопросы и занимается химическая физика. Курс «Основы химической физики» состоит только из двух основных частей: химической термодинамики и химической кинетики.

Ответ на первый вопрос – предмет рассмотрения термодинамики. Операции с термодинамическими функциями позволяют ответить на вопрос о принципиальной возможности или невозможности тех или иных превращений веществ в заданных условиях, а также о возможности преобразования энергии. Это главные вопросы в энергетике и технологии производства материалов.

Химическая термодинамика имеет дело с термодинамическими системами, в которых может меняться число частиц или их состав. Это самый сложный раздел термодинамики с особым математическим аппаратом, основанном на законе сохранения энергии и понятиях **энтропии, химического потенциала и константы равновесия**. Химическая термодинамика использует термодинамические методы для описания различных видов химических и фазовых равновесий и свойств веществ в растворах. При этом используются такие величины, как внутренняя энергия U , энтропия S , химический потенциал μ и др., которые нельзя экспериментально измерить для макроскопической системы, а можно только выразить через другие измеряемые параметры этой системы. Применение в математическом аппарате химической термодинамики непосредственно не измеряемых величин создаёт значительные трудности при её изучении. Однако каждая не измеряемая величина в термодинамике точно определена в виде функций измеряемых величин и все выводы можно проверить на опыте.

Химическая кинетика отвечает на вопрос – как скоро произойдёт нужное превращение в заданных условиях, если оно разрешено термодинамикой. Главная величина в кинетике, характеризующая скорость превращения – константа скорости реакции. Изобразим превращение веществ в виде



где α_i , β_j – стехиометрические коэффициенты, A_i , B_j – символы веществ, k_1 , k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно. В состоянии равновесия фундаментальную связь между термодинамикой (константа равновесия K) и кинетикой (константа скорости k) устанавливает закон Вант-Гоффа:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (1.2)$$

Закон Вант-Гоффа (1.2) открывает кинетический подход к выводу выражения для константы равновесия термодинамической системы.

Математический аппарат химической термодинамики представляет собой анализ следствий общего дифференциального уравнения, связывающего между собой все термодинамические параметры системы. Оно называется фундаментальным уравнением Гиббса. Для его записи необходимо ввести две важнейшие не измеряемые на опыте величины – энергию и энтропию. Это удаётся сделать с помощью двух законов физики – первого и второго начал термодинамики. Но необходимо ввести основные определения и понятия, характеризующие термодинамическую систему.

1.2. Термодинамическая система, термодинамические параметры, термодинамические процессы

Определим **термодинамическую систему** как совокупность взаимодействующих друг с другом тел, ограниченных реальной или мыслимой **контрольной поверхностью** и способных обмениваться с окружением энергией и веществом. С помощью контрольной поверхности система однозначно выделена из окружающей среды. Её наличие позволяет составить уравнения баланса энергии, массы, объёма, заряда и др. Эти уравнения баланса лежат в основе всех термодинамических соотношений. В курсе рассматриваются только **простые термодинамические системы**, которые могут обмениваться с окружением энергией в виде тепла или механической работы и массой. **Термодинамическая система и окружение** составляют **вселенную**. Окружению часто приписывают бесконечно большую массу, так что передача окружению конечного количества энергии или вещества из системы не меняет её параметров. Частным случаем окружения может

служить **термостат**. Он представляет собой термодинамическую систему, взаимодействующую с рассматриваемой системой и настолько большой по сравнению с последней, что её температура не меняется при поглощении ею из рассматриваемой системы или выделения из неё в рассматриваемую систему любого возможного количества теплоты. В дальнейшем **термодинамическую систему** будем называть для краткости просто **системой**.

Если система состоит из отдельных частей, разграниченных поверхностями и обладающих различными свойствами, то она называется **гетерогенной** системой. Такую систему можно назвать **многофазной**. При отсутствии разграничивающих поверхностей между любыми частями системы она называется **гомогенной** системой. Если же во всех частях системы её свойства одинаковы, то такая гомогенная система называется **однородной**.

Часть гетерогенной системы, разграниченная от других частей поверхностью раздела и имеющая во всех своих точках одинаковые физические свойства и состав называется **фазой**.

Системы делятся по их способности взаимодействовать с окружением в смысле обмена энергией E и массой вещества m .

Изолированная система – система, которая не обменивается с окружением ни энергией, ни веществом, т. е. $\delta E = 0$, $\delta m = 0$.

Открытая система – система, которая может обмениваться энергией и веществом с окружением, т. е. $\delta E \neq 0$, $\delta m \neq 0$.

Закрытая система не обменивается с окружением веществом, но обмен энергией с окружением возможен, т. е. $\delta E \neq 0$, $\delta m = 0$.

В адиабатической системе отсутствует обмен энергией с окружением в виде тепла, т. е. $\delta Q = 0$, где Q – тепло.

Квазизамкнутая подсистема – произвольно выделенная любая часть термодинамической системы, собственная энергия которой много больше, чем энергия её взаимодействия с остальной частью системы. Такую подсистему образуют, например, молекулы однородной жидкости, заключённые внутри сферы с центром в произвольной точке этой жидкости и радиусом R . Величина R много больше, чем радиус действия межмолекулярных сил r . Число молекул, расположенных внутри выделенной сферы $N \sim R^3$, будет много больше числа молекул n , расположенных на её поверхности в слое r , причём $n \sim R^2 \cdot r$. Поэтому суммарная внутренняя энергия всех молекул внутри сферы будет много больше суммарной энергии взаимодействия молекул, расположенных на её поверхности, с ближайшими к ним молекулами, расположенными вне сферы.

Молекула идеального газа может служить примером такой квазизамкнутой подсистемы. Средняя собственная энергия молекулы $\bar{\epsilon}$ много больше, чем усреднённая по времени энергия её взаимодействия с

другими молекулами газа $\bar{\varepsilon}_B$ во время столкновений. Энергия взаимодействия молекул при столкновениях по порядку величины равна их собственной энергии, т. е. $\varepsilon_B \approx \varepsilon$. В идеальном газе средняя длительность столкновения $\Delta\tau$ много меньше среднего времени между двумя последовательными столкновениями t . Величины $\bar{\varepsilon}$ и $\bar{\varepsilon}_B$ равны

$$\bar{\varepsilon}_B = \varepsilon_B \cdot \frac{\Delta\tau}{t + \Delta\tau} \approx \varepsilon \cdot \frac{\Delta\tau}{t + \Delta\tau},$$

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon \cdot \frac{t}{t + \Delta\tau},$$

Так как $\Delta\tau \ll t$, то из этих равенств следует, что $\bar{\varepsilon} \gg \bar{\varepsilon}_B$.

Любая термодинамическая система может рассматриваться в качестве квазизамкнутой подсистемы некоторой другой, ещё большей системы. Например, любая система в пределах нашей планеты может рассматриваться как квазизамкнутая подсистема, входящая в состав галактики.

Набор физических величин, характеризующих состояние системы, называют **термодинамическими параметрами**. С их помощью можно описать явления, связанные с взаимными превращениями теплоты и работы, а также с различными превращениями веществ. Это макроскопические величины, выражающие свойства больших групп молекул. Не все термодинамические параметры можно непосредственно измерить. В качестве примера можно назвать измеряемые величины – давление P , температура T , объём V , количество вещества n_i , а также не измеряемые величины (можно вычислить) – внутренняя энергия U , энтропия S , химический потенциал μ . Параметры, пропорциональные массе системы (постоянный химический состав) называют **экстенсивными**. Например, энергия и объём системы при постоянной плотности. Экстенсивный параметр Φ системы равен сумме параметров Φ_i , характеризующих отдельные части системы. **Интенсивные параметры** от массы системы не зависят, например температура, давление, концентрация, удельная теплоёмкость, и др.

Термодинамические параметры делятся также на **внутренние**, относящиеся к выделенной системе, и **внешние**, относящиеся к окружению.

Среди термодинамических параметров полезно выделить группу **обобщённых сил** и **обобщённых координат**. К обобщённым силам, обозначаемым в общем виде через P_k , относятся давление P (механическая сила F), химический потенциал i -го компонента μ_i , поверхностное натяжение σ и др. При действии названных сил изменяются соответствующие обобщённые координаты X_k : объём V (геометрическая

координата l), масса l -го компонента n_i , поверхность системы Ω и др. В равновесии внутренние обобщённые силы равны внешним, т. е. $P_k^i = P_k^e$, индекс « i » относится к системе, а индекс « e » – к окружающей среде.

Тогда значение обобщённой работы выражает формула

$$dA_k = P_k \cdot dX_k.$$

Под **термодинамическим процессом** понимается любое изменение состояния системы, фиксируемое по изменению одного или нескольких термодинамических параметров. Если начальное состояние было равновесным, то процесс в системе возможен только при изменении внешних условий. Термодинамический процесс называется **квазистатическим** или **равновесным**, если внешние условия меняются столь медленно, что в любой момент времени систему можно рассматривать как равновесную. Квазистатические процессы протекают под действием бесконечно малых разностей обобщённых сил на контрольной поверхности, так что

$$P_k^i = P_k^e + \delta P_k,$$

и бесконечно малое изменение обобщённой силы может изменить знак изменения обобщённой координаты. Описание квазистатических процессов и последствий для термодинамической системы в результате их проведения оказывается самым простым. Достаточно рассмотреть одно значение обобщённой силы на контрольной поверхности. Например, для механической работы имеем

$$dA_{\text{мех}} = P^i dV = P^e dV = P dV$$

Если отличие между внутренним и внешним давлением не бесконечно малое, то возникает проблема трактовки *«потерянной работы»*:

$$dA_{\text{потер}} = (P^i - P^e) dV,$$

что является предметом рассмотрения термодинамики необратимых процессов.

Термодинамический процесс называется **обратимым**, если при его проведении сначала в прямом, а затем в обратном направлении не остаётся никаких изменений ни в системе, ни в окружении. Все квазистатические процессы обратимы. Равновесный процесс всегда обратим, а обратимый процесс всегда идёт через непрерывный ряд равновесных состояний системы.

Лекция 2

11.09.2003 г.

1.3. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия .

Внутренняя энергия любой макроскопической системы складывается из энергии входящих в неё атомов и молекул.

Внутренняя энергия системы U – сумма энергии взаимодействия нуклонов в ядрах, ядер с окружающими их электронами, энергии связей атомов с другими атомами в молекулах системы, энергии межмолекулярного взаимодействия и кинетической энергии движения всех частиц системы.

Существуют экспериментальные и расчётные методы определения уровней энергии или их разностей для частиц системы. Но отсутствуют способы непосредственного измерения внутренней энергии системы. Можно только вычислить величину U из опытных данных с точностью до некоторой неопределённой постоянной. С этой целью необходимо измерить количество тепла, отданного или полученного системой из окружения, и полную работу, совершённую системой или над ней.

Первый закон термодинамики и даёт такую возможность вычислить изменения внутренней энергии системы ΔU с помощью измеряемых на опыте величин.

Математическим выражением 1 – го закона служит уравнение баланса энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Чтобы составить уравнение баланса энергии, нужно учесть все составляющие данной величины и иметь возможность точно их измерить. Вот для этого термодинамическую систему и ограничивают реальной или воображаемой **контрольной поверхностью** и рассматривают обмен энергией между системой и окружением.

Если система в результате процесса переходит из начального состояния 1 в конечное состояние 2, то изменение энергии системы можно записать в виде

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях.

U_2 и U_1 нельзя измерить на опыте, однако ΔU можно выразить через измеряемые величины. Закон сохранения энергии утверждает, что если в результате процесса энергия системы изменилась на ΔU , то на такую же величину изменится энергия окружения. Опыт показывает, что в макроскопических системах изменение энергии наблюдается в форме теплообмена и в виде работ различного рода. Тогда ΔU можно представить в виде

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A_{\text{мех}} \pm \sum A_k,$$

где Q – теплота, полученная системой от окружения; $A_{\text{мех}}$ – механическая работа, совершаемая системой над окружением; A_k – немеханические формы работы.

Различные формы работы A_k принимаются положительными, если они увеличивают энергию системы. Если в уравнении перед $A_{\text{мех}}$ стоит «минус», то это означает что система совершает работу над окружающей средой

Для бесконечно малого изменения энергии системы имеем

$$dU^i = \delta Q^e - \delta A_{\text{мех}}^e + \sum \delta A_k^e, \quad (1.3)$$

Где « i » означает, что величина относится к системе, « e » – что теплота и все виды работ определены по изменениям в окружающей среде, k – определяет все остальные виды работ, кроме механической. Обозначение бесконечно малых изменений теплоты и работы знаком « δ » говорит о том, что при переходе из состояния 1 в состояние 2 и теплота и работы зависят от пути перехода.

Возможность записать закон сохранения энергии в форме соотношения (1.3) – это уже новый закон физики. Он основан на опытных данных о способности алгебраической суммы δQ и δA сохранять постоянное значение при различных способах перехода из одного состояния в другое.

Связь между величинами U , Q и A по (1.3) в термодинамике принимается как постулат, который носит название 1 – го закона термодинамики. Справедливость его подтверждается правильностью всех, вытекающих из него следствий, доступных проверке на опыте. *Изменение внутренней энергии системы при переходе из одного состояния в другое не зависит от пути перехода. Это одна из формулировок 1 закона термодинамики. dU – есть полный дифференциал (другое определение 1 закона).* Рассмотрение теплоты наряду с макроскопически упорядоченными формами изменения энергии – обобщённой работой – является основной идеей термодинамики.

Из (1.3) легко получить те предельные случаи, когда изменение энергии проявляется в виде работы одного рода, или в форме теплоты. Русский академик Гесс в 1840 г. рассмотрел наиболее простой случай, изучая теплоты химических реакций. Особенностью химических процессов является возможность их проведения различным образом при переходе от исходных веществ (состояние 1) к продуктам (состояние 2). Поэтому одна из форм закона сохранения энергии сводится к условию постоянства сумм теплот для различных путей перехода.

1– й закон термодинамики в виде (1.3) даёт мало сведений о состоянии системы, так как величины δQ^e и δA_k^e определяют только перенос теплоты через контрольную поверхность и работу. Это позволяет вычислить изменение внутренней энергии системы dU^i , но ничего не говорит о свойствах самой системы. Для этого необходимо выразить δQ^e и δA_k^e через величины, определяющие свойства самой системы. Для решения этой задачи используются **термодинамические параметры**.

Из механики известно, что работа по изменению объёма равна

$$\delta A_{\text{мех}} = p \cdot dV,$$

где $p = F/\Omega$ – давление, Ω – площадь, на которую действует сила F .

Как и всякая работа, величина $A_{\text{мех}}$ зависит от способа проведения процесса. Для изохорных процессов ($V = \text{const}$) $A_{\text{мех}} = 0$. Для изобарных процессов ($p = \text{const}$)

$$A_{\text{мех}} = \int p dV = p \Delta V.$$

Для изотермических ($T = \text{const}$) и адиабатических ($dQ = 0$) процессов вычисление интеграла возможно, если известно уравнение состояния

$$\Psi(p, V, T) = 0.$$

Теперь (1.3) можно переписать в виде

$$dU^i = \delta Q^e - (pdV)^e \pm \sum P_k^e \cdot dx_k^e, \quad (1.4)$$

где индекс «e» показывает, что берутся соответствующие значения параметров окружающей среды, т. е. значения p^e , на контрольной поверхности.

Теперь задача состоит в том, чтобы в (1.4) в правой части перейти от параметров окружения к параметрам системы. Для объёма, заряда и других экстенсивных величин действуют законы сохранения, поэтому не возникает необходимость рассматривать отдельно dV^i и dV^e или dx^i и dx^e .

Сложнее обстоит дело с интенсивными параметрами – давлением p , и другими обобщёнными силами P_k . Для произвольного процесса на контрольной поверхности может возникать перепад давления Δp , который и служит причиной протекания процесса в ту или иную сторону. При этом знак разности Δp определяет направление протекания процесса.

Только при равновесии $P_k^i = P_k^e$, где P_k – значение любого интенсивного параметра. В общем случае $P_k^i \neq P_k^e$ и уравнение баланса энергии не удаётся записать через параметры системы.

Поэтому вместо произвольных процессов в термодинамике прежде всего рассматривают квазистатические процессы, для которых

$$P^i = P^e + \delta P. \quad (1.5)$$

Так как величина δP бесконечно малая, квазистатические процессы являются обратимыми; их направление можно изменить под влиянием бесконечно малой положительной или отрицательной величины δP .

В тех случаях, когда выполняются условия обратимости (1.5), вместо уравнения (1.4) можно записать

$$dU^i = \delta Q^e - p^i \cdot dV \pm \sum P_k^i \cdot dx_k,$$

где все параметры состояния относятся к изучаемой системе. Теперь можно опустить верхние индексы, и тогда уравнение приобретает обычный вид:

$$dU = \delta Q - p \cdot dV \pm \sum P_k \cdot dx_k, \quad (1.6)$$

Помимо закона сохранения энергии уравнение (1.6) в скрытом виде выражает ещё три идеи:

1. выделение системы из окружающей среды с помощью контрольной поверхности, позволяющей составить уравнение баланса энергии;
2. использование законов феноменологической физики для представления работы через соответствующие параметры состояния
3. допущение о квазистатическом протекании процессов через непрерывную смену равновесных состояний.

Лекция 3

18. 09. 2003 г.

1.4. Закон Гесса и энергетика химических реакций.

Независимость теплового эффекта реакции от химического пути (пути перехода) носит название закона Гесса.

Эта формулировка не точна и характер, а также величина, поправок может быть установлена на основании уравнения (1.6). Запишем его повторно

$$dU = dQ - p \cdot dV \pm \sum P_k \cdot dx_k. \quad (1.6)$$

При переходе от исходных веществ к продуктам при $V = \text{const}$, отсутствии других видов работ, и сохранении в системе температуры T (температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова, но может меняться в течение перехода) из уравнения (1.6) следует

$$\Delta_r U_v = Q_v, \quad (1.7)$$

где индекс «v» означает постоянство объёма. При указанных условиях теплота реакции Q_v является мерой изменения внутренней энергии системы и поэтому не зависит от пути перехода (химического пути). В (1.7) $Q_v > 0$ означает эндотермическую реакцию, а $Q_v < 0$ – экзотермическую реакцию.

При переходе от исходных веществ к продуктам при $P = \text{const}$, отсутствии других видов работ, кроме работы расширения, и сохранении в системе температуры T из уравнения (1.6) следует

$$\Delta_r U_p = Q_p - p \cdot \Delta_r V$$

или

$$Q_p = \Delta_r (U + pV)_p$$

где индекс «p» означает постоянство давления. Так как давление P и объём V характеризуют состояние системы, то их произведение pV является функцией состояния. Тогда функция $H = U + pV$ тоже функция состояния называемая **энтальпией** и, следовательно,

$$\Delta_r H_p = Q_p \quad (1.8)$$

и в этих условиях тепловой эффект реакции является мерой изменения энтальпии системы. В форме уравнений (1.7) и (1.8) закон Гесса является точным.

Из приведённых условий определения Q_v и Q_p можно записать при наличии газообразных участников реакции

$$Q_p - Q_v = \Delta_r n \cdot RT,$$

где $\Delta_r n$ – изменение числа молей газообразных участников реакции. Объёмом конденсированных участников можно пренебречь при $\Delta_r n \neq 0$. Величина $\Delta_r n \cdot RT$ при 298 К составляет порядка единиц кДж/моль, в то время как Q_p и Q_v десятки и сотни кДж/моль. Отсюда и видны возможные ошибки закона Гесса, если не оговаривать условия перехода от исходных веществ к продуктам. *При наличии других типов работы теплота реакции может существенно зависеть от пути перехода из одного состояния в другое.*

Теплота химической реакции складывается из изменений энергии связей атомов в молекулах (основная составляющая), изменения энергии межмолекулярного взаимодействия и изменения кинетической энергии движения молекул. Так как U и H функции состояния, то для перехода из состояния 1 в состояние 2 можно записать:

$$V = \text{const.} \quad Q_v = \Delta U_{12} = U_2 - U_1 = \sum_{\text{прод}} \beta_j U_j - \sum_{\text{исх}} \alpha_i U_i;$$

$$p = \text{const} \quad Q_p = \Delta H_{12} = H_2 - H_1 = \sum_{\text{прод}} \beta_j H_j - \sum_{\text{исх}} \alpha_i H_i,$$

где α_i и β_j – стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов в уравнении реакции.

Энергии и энтальпии реагентов можно отсчитывать от любого уровня, но он должен быть одинаков для исходных веществ и продуктов. Так как количество атомов в исходных веществах и продуктах одинаково, то все произвольные постоянные, связанные с выбором нуля отсчёта, выпадают из конечного результата. Существует договорённость выбирать для каждого элемента в качестве исходного состояния, энергия которого условно принимается за ноль, состояние простого вещества, наиболее распространённого и устойчивого при $T = 298 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$. Например, $H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $C_{(гр)}$, $Ag_{(г)}$ и т. д.

В таком случае для теплоты химической реакции при стандартных условиях ($p = 1 \text{ атм}$, $T = 298 \text{ К}$) можно записать

$$\begin{aligned} \Delta_r U^0_{298} &= \sum_{\text{прод}} \beta_j \Delta_f U^0_{298,j} - \sum_{\text{исх}} \alpha_i \Delta_f U^0_{298,i}; \\ \Delta_r H^0_{298} &= \sum_{\text{прод}} \beta_j \Delta_f H^0_{298,j} - \sum_{\text{исх}} \alpha_i \Delta_f H^0_{298,i}; \end{aligned} \quad (1.9)$$

Индекс «0» означает «при $p = 1$ атм», $\Delta_f U_{298}^0$ и $\Delta_f H_{298}^0$ – изменение энергии и энтальпии для реакций образования отдельных реагентов из простых веществ в стандартных условиях. Они даются в справочниках и могут быть положительными и отрицательными. Необходимо подчеркнуть, что стандартные теплоты образования простых веществ равны нулю при любых температурах.

Размерность величины $\Delta_r H_{298}^0$ кДж/моль и сама величина зависит от стехиометрических коэффициентов. Реакцию надо записывать так, чтобы один из стехиометрических коэффициентов реагентов был равен единице.

Температурная зависимость тепловых эффектов реакций $\Delta_r U_T^0$ и $\Delta_r H_T^0$ связана с теплоёмкостями их участников. Из определения теплоёмкости вещества известно

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.10)$$

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

Исходя из уравнения (1.9) и (1.10) можно записать закон Кирхгофа, дающий зависимость $\Delta_r U^0$ и $\Delta_r H^0$ от температуры:

$$\begin{aligned} \Delta_r U_T^0 &= \Delta_r U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_V \cdot dT, \\ \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_P \cdot dT, \end{aligned} \quad (1.11)$$

где $\Delta_r C_P = \sum_j \beta_j \cdot C_{P,j} - \sum_i \alpha_i \cdot C_{P,i}$ записано для системы, в которой

проходит обобщённая реакция (1.1). Обычно интеграл в (1.11) является поправочным к значению $\Delta_r H_{298}^0$ и часто может считаться равным $\Delta_r C_P \cdot (T - 298)$. При небольших по модулю значениях тепловых эффектов реакций или при большой разности температур используют в расчётах не $C_{P,298}^0$ для реагентов и продуктов, а эмпирические степенные ряды, описывающие температурную зависимость теплоёмкости вещества:

$$C_{P,(T)}^0 = a + v \cdot T + c \cdot T^2,$$

или

$$C_{P,(T)}^0 = a + v \cdot T + c' / T^2.$$

В справочниках приводятся значения коэффициентов a , v , c и c' а также диапазон температур в котором справедливо данное приближение. Обычно можно обойтись трёхчленным полиномом, но есть и более точные аппроксимации. В приближении, когда кинетическую энергию каждой

сложной частицы можно представить в виде суммы энергий отдельных видов движения, и учитывая определение (1.10) можно записать

$$C_V = C_{V, \text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{эл}} + \dots,$$

В этой формуле каждая составляющая теплоёмкости сложным образом зависит от температуры.

Необходимо подчеркнуть, что стандартные теплоты образования простых веществ равны нулю при любых температурах.

1.5 Энергия связи атомов в молекуле.

Энергией связи атомов (частиц) D_0 в молекуле называют минимальную энергию, необходимую для разрыва связи и удаления образовавшихся атомов (частиц) на бесконечно большое расстояние друг от друга при 0 К.

На таком удалении энергия взаимодействия этих частиц равна 0. Энергия связи сугубо положительная величина.

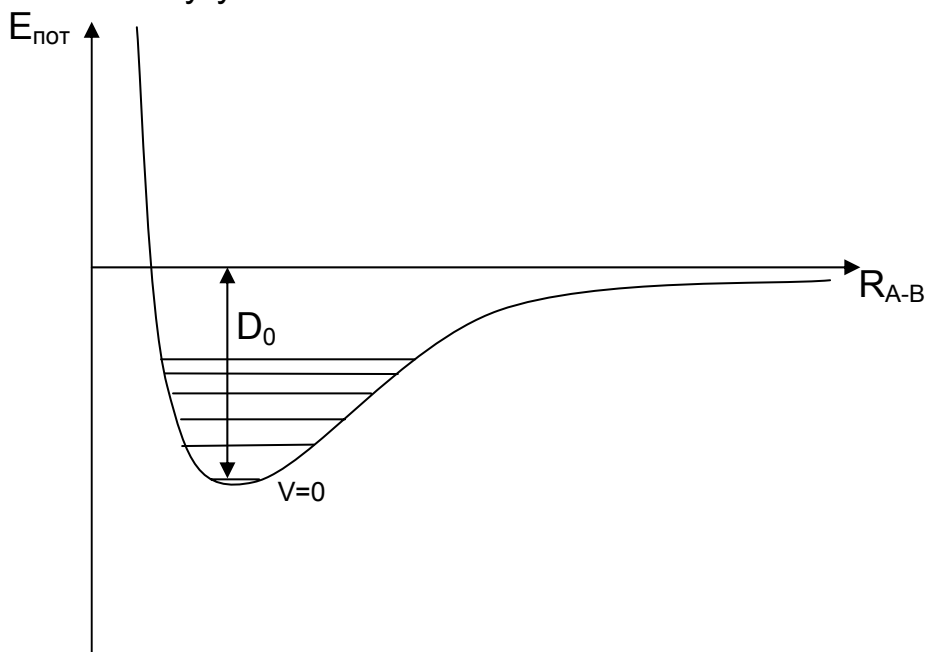


Рис. 1.1. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия в двухатомной молекуле АВ.

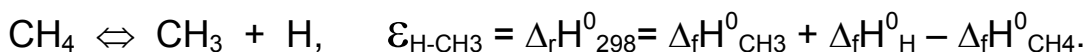
Различают истинную и среднюю энергии связи. Они могут сильно отличаться друг от друга. Например, энергия связи С–Н в различных молекулах может меняться от 315 до 525 кДж/моль. Средняя энергия этой связи в справочниках 414 кДж/моль.

Стандартной энергией разрыва связи $\Delta_D H_{298}^0$ называется изменение энтальпии при химической реакции, в которой происходит разрыв одного моля данных связей.

При этом принимается, что исходное вещество и продукты находятся в своих стандартных состояниях гипотетического идеального газа при давлении 1атм. и температуре 25 °С.

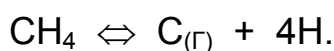
Пример.

1) Найти истинную энергию связи C–H в молекуле CH₄



$$\varepsilon_{\text{H-CH}_3} = 142 + 218 - (-75,0) = 435 \text{ кДж/моль}.$$

2) Найти среднюю энергию связи C–H в молекуле CH₄



$$\bar{\varepsilon}_{\text{C-H}} = \frac{\Delta_r H^0_{298}}{4} = \frac{\Delta_f H^0_{\text{C}_{(\text{г})}} + 4 \cdot \Delta_f H^0_{\text{H}} - \Delta_f H^0_{\text{CH}_4}}{4}.$$

$$\bar{\varepsilon}_{\text{C-H}} = \frac{717 + 4 \cdot 218 - (-75,0)}{4} = 416 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Расчёт $\Delta_r H^0$ основан на предположении аддитивности теплот образования отдельных связей. Сначала рассчитывается $\Delta_f H^0$ исходных веществ и продуктов реакции, а потом по следствию из закона Гесса – тепловой эффект реакции.

Синтез соединения из простых веществ можно отождествить с процессом последовательного перевода их в одноатомные газы и образования из этих атомов соединения. Первый этап связан с затратой энергии на разрыв связей, а второй – с выделением энергии образования новых связей. Поэтому стандартная энтальпия образования газообразного вещества

$$\Delta_f H^0_{298} = \left[\sum_{\text{исх}} (n_i \Delta_D H^0_{298,i}) + \sum s_j \Delta_s H^0_{298,j} \right] - \sum_{\text{прод}} m_i \Delta_D H^0_{298,i}, \quad (1.12)$$

где n_i и m_i – число связей данного типа в исходных веществах и продуктах, s_j стехиометрические коэффициенты при твёрдых элементах, $\Delta_s H^0_{298}$ – энтальпия сублимации твёрдого элемента.

При знании энергий связей в молекулах - участниках реакции можно рассчитать тепловой эффект реакции по формуле

$$\Delta_r H^0 = \sum_{\text{реагенты}} n_i \cdot \Delta_D H_i^0 - \sum_{\text{продукты}} m_j \cdot \Delta_D H_j^0, \quad (1.13)$$

Но в сложных молекулах часто мы можем знать только значения средних энергий связей, и поэтому расчёт по формулам (1.12) и (1.13) можно принимать только как оценочный.

Лекция 4

25.09.2003 г.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

2.1. II закон термодинамики.

Вернёмся к 1-му закону термодинамики в форме уравнения (1.6)

$$dU = \delta Q - p \cdot dV \pm \sum P_k \cdot dx_k,$$

Помимо закона сохранения энергии это уравнение содержит только параметры системы (кроме δQ) и в скрытом виде выражает ещё три идеи:

1. выделение системы из окружающей среды с помощью контрольной поверхности, позволяющей составить уравнение баланса энергии;
2. использование законов феноменологической физики для представления работы через соответствующие параметры состояния системы
3. допущение о квазистатическом протекании процессов через непрерывную смену равновесных состояний.

Математический аппарат термодинамики может быть построен при формулировках законов, которым подчиняется термодинамическая система, в форме соотношений между её параметрами. А из уравнения (1.6) можно найти связь между параметрами системы только для адиабатических процессов, когда $dQ = 0$. Для других процессов такую связь найти невозможно, так как в правой части уравнения (1.6) содержится величина δQ , характеризующая некоторый процесс, но не выраженная через параметры системы.

С теплотой связан один измеряемый на опыте параметр системы – температура T . Для изохорных и изобарных процессов определены теплоёмкости C_v и C_p . Но с помощью теплоёмкостей и температуры не всегда можно вычислить δQ . Для произвольного процесса при постоянном параметре системы $y = \text{const}$ можно записать

$$dQ_y = C_y \cdot dT, \quad (y = V, p, \dots)$$

Рассмотрим эту формулу в применении к процессам, изображённым на рис. 2.1:

Изобара	1 – 2	$p = \text{const},$	$dQ_p = C_p dT$	$C_p > 0,$
Изотерма	1 – 3	$T = \text{const},$	$dQ > 0, dT = 0$	$C_T = + \infty,$
Политропа	1 – 4	$pV^n = \text{const},$	$dQ > 0, dT < 0$	$C_n < 0,$
Адиабата	1 – 5	$pV^k = \text{const},$	$dQ = 0, dT < 0$	$C_{\text{ад}} = 0$
Изохора	1 – 6	$V = \text{const},$	$dQ_v = C_v dT$	$C_v > 0$

Из этих примеров видно, что способ выражения количества теплоты через теплоёмкость системы не решает проблему для всех процессов.

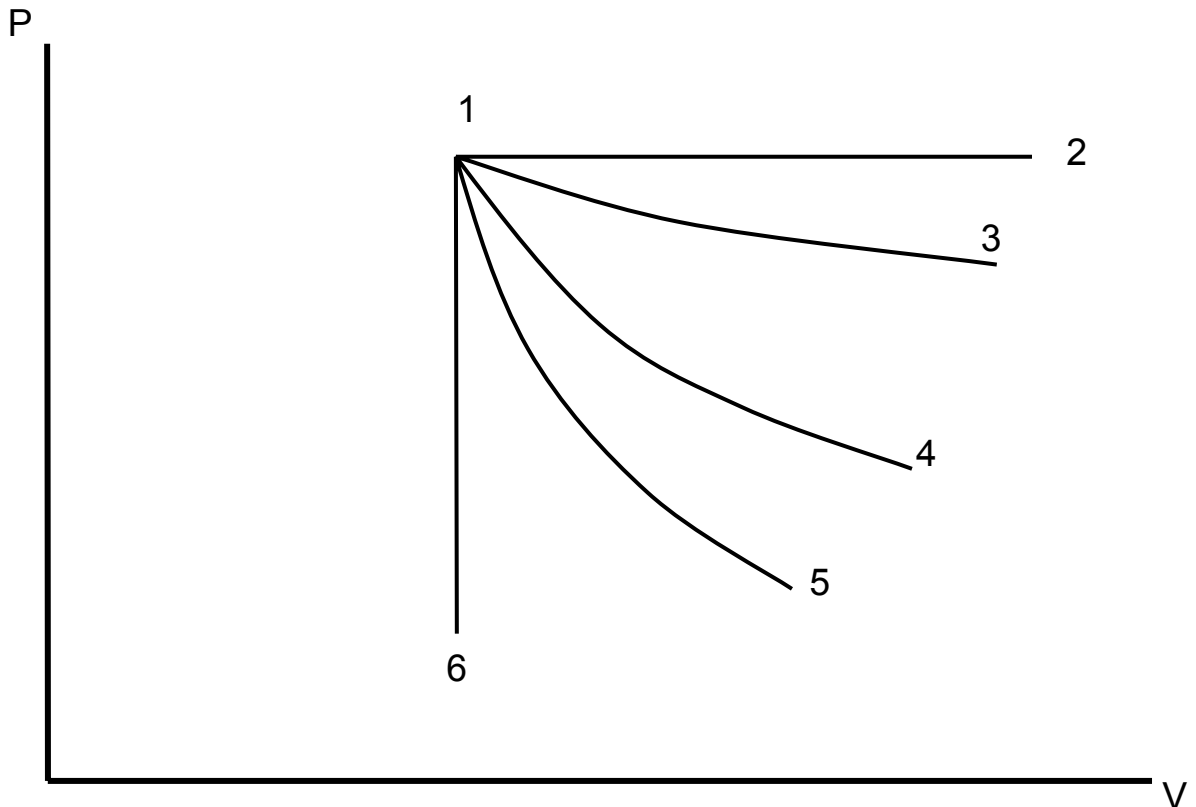


Рис 2.1. P – V диаграмма процессов в газе при переходе от состояния 1 к состояниям 2, 3, 4, 5 и 6.

Только величины C_p и C_v используются в расчётах. Их физический смысл определяется тем, что они равны частным производным от внутренней энергии и энтальпии:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

А для произвольного процесса $y = \text{const}$ нельзя подобрать такой функции состояния Ψ , чтобы выполнялось равенство

$$C_y = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_y.$$

Поэтому проблема связи δQ с параметрами состояния системы остаётся открытой. Она решается только **вторым законом термодинамики**. С первым законом термодинамики совместим любой способ выражения теплоты через параметры состояния системы. Поэтому роль второго закона термодинамики сыграет то утверждение, которое позволит выразить количество тепла, отданное или полученное системой, через её параметры состояния.

Напомним ещё одно обстоятельство для понимания физического смысла второго начала термодинамики. Работу любого типа можно выразить как

$$dA_k = P_k dx_k.$$

Каждая величина P_k и x_k обладает некоторой совокупностью признаков, позволяющих рассматривать все макроскопические обратимые процессы с единой точки зрения. Работа k – го рода всегда связана с изменением x_k . Условие $dx_k \neq 0$ является единственным условием изменения энергии системы в форме работы k – го рода. Все параметры x_k – экстенсивные параметры. По аналогии с координатой «х» в механике их называют **обобщёнными координатами**.

Необходимым и достаточным условием равновесия является равенство

$$P_k^i = P_k^e$$

По аналогии с механикой P_k называют **обобщённой силой**. Это параметры интенсивные, не зависящие от размеров системы, и аналогичные силам в механике. Чтобы подчеркнуть общность макроскопического описания всех работ уравнение (1.6) можно записать в виде

$$dU = \delta Q \pm \sum P_k dx_k. \quad (2.1)$$

Второе начало термодинамики можно сформулировать таким образом :

для обратимых процессов теплота выражается через параметры состояния системы таким же образом, как и остальные формы воздействия на энергию системы, т. е. в виде произведения Pdx , которое для δQ записывается в виде

$$\delta Q = TdS. \quad (2.2)$$

В (2.2) S – тепловая координата системы, называемая **энтропией**. Её определением служит уравнение (2.2), которое можно переписать в виде

$$dS = \delta Q / T$$

Множитель $1/T$ превращает функционал δQ в дифференциал функции состояния S .

Как и внутренняя энергия U , энтропия S не относится к измеряемым на опыте величинам.

Выполнимость для обратимых процессов уравнения (2.2) можно отнести к постулатам термодинамики, а утверждение о существовании новой функции состояния – энтропии – можно считать одной из формулировок второго закона термодинамики.

Существует ряд причин, почему второе начало термодинамики относится к числу наиболее трудных для изучения законов физики.

1) Второе начало впервые было сформулировано в виде некоторого постулата о свойствах тепловых машин, следствием из которого явился вывод о существовании новой функции состояния – энтропии S , которая определяется уравнением (2.2). В качестве такого постулата (одного из ряда, внешне несхожих друг с другом) можно привести следующий: «невозможно построить периодически действующую машину, работающую за счёт переноса теплоты от менее нагретых тел к более нагретым». Существование функции состояния S отделено от исходного постулата длинной цепью логических построений, а из самого постулата далеко не ясен его физический смысл. Сами постулаты для химической термодинамики не имеют самостоятельного значения, важен только вывод о существовании нового параметра состояния – энтропии.

Свойства энтропии, установленные для обратимых процессов, изменяются при переходе к **необратимым процессам**, т. е. к процессам, идущим под действием конечной разности обобщённых сил. Энтропия не является простым аналогом других координат системы. Особенность состоит в том, что при протекании необратимых процессов в замкнутой адиабатически изолированной системе ($T_e = T_i$) энтропия возрастает:

$$dS > 0 \text{ при } dQ^e = 0 \tag{2.3}$$

Физический смысл этого неравенства разъясняется в статистической термодинамике и в термодинамике необратимых процессов. В классической термодинамике оно только устанавливается. Неравенство (2.3) означает, что при протекании необратимого процесса возникает некоторое количество энтропии за счёт перехода в теплоту части потерянной работы $(P_k^i - P_k^e) \cdot dx_k$

В общем случае математическим выражением второго закона термодинамики служит выражение, называемое неравенством Клаузиуса:

$$TdS \geq \delta Q^e, \quad (2.4)$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а δQ^e – количество теплоты, получаемое системой из окружающей среды. Отмеченное свойство энтропии по (2.3) является центральным в термодинамике необратимых процессов.

Ещё одна трудность. Энтропию можно рассчитать, но невозможно измерить. Такой абстрактной величиной считался бы и объём, если бы единственным способом его определения был расчёт V по уравнению

$$dV = \frac{\delta A_{\text{мех.}}}{p}.$$

Между тем единственным источником сведений об энтропии является уравнение (2.2).

Теперь вместо (2.1) можно написать уравнение для обратимых процессов, объединяющее оба начала термодинамики

$$dU = TdS - pdV \pm \sum P_k dx_k. \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) лежит в основе математического аппарата термодинамики и называется **фундаментальным уравнением Гиббса**.

Используя (2.5) легко получить результат для изменения энтропии при изотермическом расширении идеального газа от V_1 до V_2 . В этом случае $dU = 0$ и $TdS = PdV$. Правая часть для изотермического процесса в идеальном газе вычисляется просто и равна

$$\int_1^2 PdV = nRT \ln V_2/V_1.$$

Тогда

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.6)$$

Без вывода можно записать зависимости энтропии от температуры для идеального газа в процессах V и $P = \text{const}$:

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT, \quad \text{при } V = \text{const}, \quad (2.7)$$

$$S = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT, \quad \text{при } P = \text{const}. \quad (2.8)$$

В термодинамике исторически сложилось два подхода к обоснованию введения функции состояния S : метод Карно – Клаузиуса и метод Каратеодори.

В методе Карно – Клаузиуса формулируется второй закон термодинамики, относящийся к свойствам тепловых машин, например, *«невозможно построить периодически действующую тепловую машину, работа которой основана на охлаждении тела с наиболее низкой температурой»*. Это даёт возможность доказать теорему Карно – Клаузиуса о равенстве к.п.д. для всех машин, работающих по обратимому циклу Карно с рабочим телом любой природы. Далее доказывается для цикла Карно с любым рабочим телом справедливость уравнения Клаузиуса

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

Это означает, что $\delta Q/T$ обладает свойствами полного дифференциала, т. е. имеются все формальные основания допустить, что существует функция состояния S , для которой $\delta Q/T$ служит полным дифференциалом.

Следовательно, для обратимых процессов δQ может быть определено уравнением (2.2), которое и позволяет отнести S к классу обобщённых координат состояния. Всё сказанное относится к системам с двумя степенями свободы: тепловой и механической. Математически это означает, что дифференциальное уравнение

$$\delta Q = dU + pdV$$

всегда должно иметь интегрирующий множитель. Но уравнение, описывающее поведение системы с тремя и более степенями свободы вида

$$\delta Q = dU + pdV \pm \sum P_k dx_k$$

может такого множителя и не иметь. Исследование свойств таких систем и провёл К. Каратеодори и пришёл к следующему выводу: *интегрирующий множитель для δQ существует, если вблизи любого состояния термически однородной и адиабатически изолированной системы есть бесконечное множество других состояний, недостижимых без нарушений адиабатической изоляции системы*. Доказать это положение невозможно. Оно играет роль формулировки второго начала в форме Каратеодори. Математическая корректность постановки задачи об энтропии как термодинамической функции состояния можно отнести к достоинствам такого подхода. Обоснования второго начала Карно – Клаузиуса и Каратеодори взаимно дополняют друг друга, позволяя обсуждать вопрос о свойствах энтропии с различных точек зрения.

Лекция 5

2. 10. 2003 г.

2.2. Условия термодинамического равновесия.

2.3. Термодинамические потенциалы и характеристические функции.

2.2. Условия термодинамического равновесия.

Исследование свойства энтропии даёт важное общее условие равновесия в изолированной системе – условие максимума энтропии. Максимум достигается, когда завершаются односторонние неравновесные процессы и система переходит в равновесное, наиболее вероятное состояние. Равновесие – конечный пункт движения химической системы (индивидуального вещества, смеси невзаимодействующих или химически превращающихся веществ). Для изолированной системы (например, вселенная в целом) $\delta Q = 0$ в любом изменении и уравнение (2.4) примет вид:

$$\Delta S_{\text{из. сист}} \geq 0.$$

Процессы, происходящие в изолированной системе должны быть самопроизвольными. Приведенное неравенство показывает, что эти самопроизвольные процессы должны приводить к увеличению энтропии изолированной системы. Равенство $\Delta S_{\text{из. сист}} = 0$ применимо только тогда, когда изолированная система находится в равновесном состоянии, т.е. каждое изменение в ней термодинамически обратимо.

Рассмотрим закрытую систему, находящуюся в тепловом равновесии с её окружением, т.е. $T_{\text{окр}} = T_{\text{сист}}$. Пусть в системе происходит процесс и в окружающую среду передаётся количество теплоты $\delta Q_{\text{окр}}$. Тогда общее изменение энтропии вселенной равно

$$dS_{\text{вселен.}} = dS_{\text{сист}} + \delta Q_{\text{окр}}/T_{\text{окр}} = dS_{\text{сист}} + \delta Q_{\text{окр}}/T_{\text{сист}}.$$

Теплота уходит из системы, поэтому $\delta Q_{\text{окр}} = -\delta Q_{\text{сист}}$, следовательно,

$$dS_{\text{вселен.}} = dS_{\text{сист}} - \delta Q_{\text{сист}}/T_{\text{сист}}.$$

Но $dS_{\text{вселен.}}$ положительно для любого спонтанного процесса и равно нулю при равновесии. Поэтому

$$dS_{\text{сист}} - \delta Q_{\text{сист}}/T_{\text{сист}} \geq 0. \quad (2.9)$$

Неравенство выражает критерий для самопроизвольного процесса в системе только через свойства самой системы. Индекс, обозначающий систему, можно в дальнейшем опустить.

Рассмотрим случай отвода теплоты от системы при постоянном объёме. Тогда δQ_V можно отождествить с dU . Из уравнения (2.9) получим

$$dS - dU/T \geq 0 \text{ или } TdS \geq dU \quad (V = \text{const}) \quad (2.10)$$

Все символы в (2.10) относятся к системе.

Если от системы отводится теплота при постоянном давлении, то $\delta Q_P = dH$. Тогда

$$dS - dH/T \geq 0 \text{ или } TdS \geq dH \quad (P = \text{const}) \quad (2.11)$$

Выражения (2.10) и (2.11) можно ещё упростить, если ввести две новые термодинамические функции: *свободную энергию Гиббса* – G и *свободную энергию Гельмгольца* – F . Они определяются следующим образом:

$$G = H - TS, \quad (2.12)$$

$$F = U - TS. \quad (2.13)$$

Все символы относятся к системе. Изменяя состояние системы при постоянной температуре, (2.12) и (2.13) можно записать в таком виде:

$$dG = dH - TdS \quad (T = \text{const}),$$

$$dF = dU - TdS \quad (T = \text{const}).$$

В эти выражения введём критерии самопроизвольного процесса при $P = \text{const}$ ($dH \leq TdS$) и $V = \text{const}$ ($dU \leq TdS$). Получим

$$dG \leq 0 \quad (P \text{ и } T \text{ постоянны}), \quad (2.14)$$

$$dF \leq 0 \quad (V \text{ и } T \text{ постоянны}). \quad (2.15)$$

Эти неравенства представляют собой наиболее важные выводы термодинамики для химических процессов. Самопроизвольные процессы в закрытой системе могут идти только с убылью G или F .

Изменения введённых термодинамических функций в обратимых процессах имеют ещё один важный смысл. Рассмотрим обратимое

изменение в системе при $P, T = \text{const}$. К системе подводится количество тепла $\delta Q_{\text{обр}}$ и система совершает работу $-\delta A_{\text{обр}}$. В этом случае

$$dH = \delta Q_{\text{обр}} - \delta A_{\text{обр}} + d(PV).$$

Используя определение функции Гиббса, получим

$$dG = \delta Q_{\text{обр}} - \delta A_{\text{обр}} + PdV - TdS = -\delta A_{\text{обр}} + PdV.$$

В этой формуле $-\delta A_{\text{обр}}$ - максимальная работа системы, включающая работу расширения ($-PdV$). Очевидно, что **максимальная полезная работа** системы равна $-\delta A'_{\text{макс}} = -\delta A_{\text{обр}} - (-PdV)$, и окончательно получим

$$\begin{aligned} dG &= -\delta A'_{\text{макс}}, & (P = \text{const}, T = \text{const}) & \quad (2.16) \\ \Delta G &= -A'_{\text{макс}}. \end{aligned}$$

Это значит что при постоянных давлении и температуре изменение функции Гиббса соответствует максимальной полезной работе, которую можно получить от системы. Аналогичный результат получается для функции F при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$. В связи со сказанным часто функции Гиббса и Гельмгольца называют потенциалами. Их убыль при указанных выше условиях связана с производством максимальной работы.

Целесообразно подчеркнуть важный момент в отношении закрытых систем, находящихся в условиях обмена энергией с окружением. В этих системах самопроизвольные процессы могут происходить как с уменьшением, так и с ростом внутренней энергии. Тогда $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ может быть меньше нуля и при уменьшении и при увеличении энтропии ($\Delta S < 0$ или $\Delta S > 0$), лишь бы эти изменения компенсировались соответствующим изменением внутренней энергии. Очевидно, что в факте самопроизвольного протекания процессов с уменьшением энтропии нет противоречия с вытекающим из II начала термодинамики принципом возрастания энтропии в самопроизвольном процессе, если он идёт в изолированной системе, т.е. при $U = \text{const}$.

2.3. Термодинамические потенциалы и характеристические функции.

Перепишем фундаментальное уравнение термодинамики (2.5) для закрытых систем, в которых не идут химические реакции и отсутствуют все виды работ, кроме работы расширения

$$dU = TdS - PdV. \quad (2.17)$$

В это уравнение входят пять переменных U, S, T, P, V . Три величины P, T, V можно измерить. Изменение внутренней энергии ΔU можно измерить при

условии постоянства объёма. Энтропия S не может быть непосредственно измерена, но может быть рассчитана, если известны остальные величины. Параметры P , V и T связаны между собой **термическим уравнением состояния** вида

$$\psi(P, V, T) = 0,$$

поэтому можно выбрать только два независимых параметра. Внутренняя энергия может быть выражена через термические параметры с помощью **калорического уравнения состояния** вида

$$U = U(V, T).$$

Оба уравнения состояния системы выбираются на основании экспериментальных данных или теоретических представлений. Независимыми параметрами могут быть любые два из перечисленных пяти переменных, поэтому возможно записать целый ряд термодинамических функций состояния двух независимых переменных: $U(V, T)$, $U(P, T)$, $U(S, V)$, $S(U, V)$, $V(P, T)$, $V(S, U)$ и т.д. В термодинамике чаще применяют для описания системы **характеристические функции**.

Функция состояния системы двух независимых параметров называется характеристической, если посредством этой функции и её производных по этим параметрам могут быть выражены все термодинамические свойства системы.

Например, функция $U(S, V)$ – характеристическая. S и V являются независимыми параметрами, а P и T определяются на основе уравнения (2.17):

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

А величина энтальпии определится из соотношения

$$H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \cdot V.$$

Можно легко убедиться, что такие функции, как $S(U, V)$ и $V(S, U)$ также являются характеристическими. Можно записать ещё целый ряд характеристических функций, но обычно в термодинамике чаще всего используются четыре:

$$\begin{aligned} U &= U(S, V), \\ H &= U + PV, \\ F &= U - TS, \\ G &= H - TS. \end{aligned} \tag{2.18}$$

Используя формулы (2.17) и (2.18) запишем дифференциалы этих функций и определим **стандартные переменные** соответствующих характеристических функций:

Энтальпия H .

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP,$$

Характеристическая функция $H(S,P)$.

Свободная энергия Гельмгольца F .

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV.$$

Характеристическая функция $F(T,V)$.

Свободная энергия Гиббса G .

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP.$$

Характеристическая функция $G(T,P)$.

Функции $U(S,V)$, $H(S,P)$, $F(T,V)$, $G(T,P)$ называют также термодинамическими потенциалами. Дадим определение термодинамического потенциала.

Термодинамическим потенциалом называется характеристическая функция, убыль которой в обратимом процессе, идущим при постоянстве значений соответствующей пары параметров, равна максимальной полезной работе.

Термодинамические потенциалы стремятся к минимуму при движении системы к равновесию. Перепишем компактно выражения дифференциалов четырёх термодинамических потенциалов:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV, \\ dH &= TdS + VdP, \\ dF &= -SdT - PdV, \\ dG &= -SdT + VdP. \end{aligned} \tag{2.19}$$

Формулы (2.19) составляют основу для получения термодинамических соотношений, которые связывают термодинамические величины друг с другом и с экспериментально определяемыми параметрами. Такие соотношения можно получать различными способами. Например, имеется выражение для полного дифференциала вида

$$d\Phi = A(X,Y)dX + B(X,Y)dY,$$

тогда справедливы следующие уравнения:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial X}\right)_Y = A(X,Y), \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial Y}\right)_X = B(X,Y), \tag{2.20}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial B}{\partial X}\right)_Y.$$

Используя (2.20) и (2.19) можно получить целый ряд полезных соотношений между термодинамическими величинами. Предлагаю проделать это Вам самостоятельно.

Энтропию обычно рассматривают как функцию переменных P, T ; P, V или T, V . Записав выражение для полного дифференциала, находят соотношения между энтропией и экспериментально определяемыми параметрами системы.

Лекция 6

9. 10. 2003 г.

2.4. Химический потенциал.

2.5. Зависимость термодинамических потенциалов F и G от температуры

2.4 Химический потенциал.

Если в систему будет добавляться или из неё будет отводиться какое-либо вещество, а также в случае постоянства числа частиц но изменения их химической природы, то очевидно, что даже при постоянных параметрах P , V , T термодинамические потенциалы системы будут изменяться. **Системы, в которых не только осуществляется обмен энергией с окружением, но и может меняться число частиц, называются открытыми.** Равновесие таких систем наиболее компактно описывается с использованием химического потенциала. Это понятие в 1875 году ввёл Гиббс.

Гиббс Джозайя Вилард (1839 – 1908 г). Американский физик – теоретик. Образование получил в Йельском университете. С 1871г. профессор математической физики того же университета, где работал до конца жизни.

Добавим в систему малое количество вещества "i". Система содержит разные вещества и настолько велика, что эта добавка не изменяет ни объём, ни температуру, ни концентрации. Тогда прирост

внутренней энергии системы будет равен $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i$, где–

$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}$ – изменение внутренней энергии при введении одного моля

вещества «i» при постоянстве всех остальных компонент «j», а dn_i – количество молей добавленного вещества. Таким образом, для систем, масса которых может меняться, общее выражение для изменения внутренней энергии при совершении только работы расширения имеет вид

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i, \quad (2.21)$$

где суммирование проводится по всем видам добавляемых веществ. Из (2.21) видно также, что $\sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i$ представляет собой изменение внутренней энергии за счёт изменения количества вещества при S и $V = \text{const}$. Используя выражение (2.21), можно получить аналогичные формулы для изменений H , F и G :

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} \cdot dn_i, \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \cdot dn_i, \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot dn_i. \end{aligned} \quad (2.22)$$

В (2.21) и (2.22) третьи члены в правых частях равны друг другу. Покажем это на примере (2.21) и выражения для dH в (2.22). Прибавим и вычтем $V \cdot dP$ в (2.21)

$$dU = TdS - PdV + VdP - VdP + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i,$$

далее преобразуя выражение, получим

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i.$$

Сравнивая полученное выражение с первой формулой в (2.22), можно сделать заключение о равенстве сумм. Аналогичным путём можно показать, что

$$\begin{aligned} \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i &= \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} \cdot dn_i = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \cdot dn_i = \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot dn_i. \end{aligned}$$

Если предположить, что изменение всех компонент "j" равны нулю, кроме вещества «i», то тогда справедливы равенства

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \cdot dn_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} \cdot dn_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \cdot dn_i = \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot dn_i. \end{aligned}$$

Из этих равенств следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \mu_i, \quad (2.23)$$

где μ_j – условие постоянства концентраций всех веществ "j" кроме вещества "i". Величина μ_i получила названия химического потенциала.

Теперь фундаментальные уравнения термодинамики для обратимых и необратимых процессов в открытых системах можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i, \\ dH &= TdS + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i, \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i, \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Все определения химического потенциала (2.23) эквивалентны. Однако в химической термодинамике обычно используют определение

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}, \quad (2.25)$$

поскольку процессы, связанные с изменением состава изучаются чаще всего при P и $T = \text{const}$ и эти параметры являются стандартными для характеристической функции G . При бесконечно малом изменении состава системы в случае P и $T = \text{const}$ из последнего выражения в (2.24) имеем

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i. \quad (2.26)$$

Если состав системы не меняется, то $\mu_i = \text{const}$ и интегральная форма уравнения (2.26) принимает вид

$$G_{T,P} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_i n_i. \quad (2.27)$$

Константа интегрирования в (2.27) равна нулю, так как при $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i = 0$ величина $G_{T,P} = 0$. Из уравнения (2.27) следует, что величина $\mu_i n_i$ характеризует вклад, который вносит каждое из веществ в суммарный термодинамический потенциал системы. Следует отметить, что в общем случае $\mu_i \neq G_{i,m}$, где $G_{i,m}$ – термодинамический потенциал одного моля чистого компонента. Равенство $\mu_i = G_{i,m}$ может выполняться только в некоторых частных случаях (разные фазы одного вещества, смеси идеальных газов). В общем случае значение химического потенциала μ_i зависит от состава системы, что связано с существованием взаимодействия между молекулами веществ, образующих систему. Химический потенциал характеризует систему независимо от того, идут в ней химические превращения или нет.

2.5. Зависимость термодинамических потенциалов F и G от температуры.

Зная зависимость F и G от давления и температуры, можно характеризовать величину максимальной полезной работы в разных условиях и рассчитывать химическое равновесие при разных параметрах. Рассмотрим зависимости F и G от температуры.

Из соотношений (2.19) при условии $P = \text{const}$ можно получить

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S. \quad (2.28)$$

Аналогичное соотношение при $V = \text{const}$ получим для F

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (2.29)$$

Напомним определение этих потенциалов, заданное формулами (2.12) и (2.13)

$$\begin{aligned} G &= H - TS, \\ F &= U - TS, \end{aligned}$$

и подставим в эти выражения вместо S её значение из (2.28) и (2.29). Тогда получим

$$G = H + T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad (2.30)$$

$$F = U + T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (2.31)$$

Очевидно, что если система переходит из состояния "1" <реагенты> в состояние "2" <продукты>, то (2.30) и (2.31) можно записать для изменений соответствующих потенциалов:

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_P, \quad (2.32)$$

$$\Delta_r F = \Delta_r U + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta_r F}{\partial T}\right)_V. \quad (2.33)$$

Уравнения (2.30) – (2.33) были получены независимо Гиббсом и Гельмгольцем и известны под названием **"уравнения Гиббса-Гельмгольца"**. Уравнения позволяют получить зависимость G и F от

температуры, а также такую же зависимость для максимальной полезной работы. Преобразуем уравнение (2.32) в более явную и удобную форму. Сделаем перегруппировку и разделим обе части уравнения на T^2 :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P - \frac{\Delta_r G}{T} = - \frac{\Delta_r H}{T^2},$$

или

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta_r H}{T^2}. \quad (2.34)$$

Прделаем аналогичные преобразования для свободной энергии Гельмгольца, получим

$$\left[\frac{\partial \frac{\Delta_r F}{T}}{\partial T} \right]_V = - \frac{\Delta_r U}{T^2}. \quad (2.35)$$

Отметим, что эти уравнения справедливы для любых реальных и идеальных систем. Величины $\Delta_r G$ рассчитываются на основе табулированных значений стандартных потенциалов образования реагентов $\Delta_f G_{298}^0$ из простых веществ. Стандартные потенциалы образования простых веществ в наиболее распространённых и устойчивых формах приняты равными нулю. Все следствия из закона Гесса применимы и к расчётам стандартных потенциалов реакций. Например, для реакции (1.1) имеем

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum_j \beta_j \cdot \Delta_f G_{298,j}^0 - \sum_i \alpha_i \cdot \Delta_f G_{298,i}^0. \quad (2.36)$$

где β_j , α_i – стехиометрические коэффициенты продуктов и исходных веществ соответственно.

Лекция 7

16. 10. 2003 г.

2.6 Зависимость термодинамического потенциала G от давления.

2.7 Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.

Теория соответственных состояний. Вычисление летучести.

2.6. Зависимость термодинамического потенциала G от давления.

Рассмотрим зависимость термодинамических потенциалов от давления на примере потенциала Гиббса G , т.к. эта функция в химической термодинамике используется значительно чаще, чем потенциал Гельмгольца F . Причины этого обсуждались на предыдущей лекции.

Чтобы определить зависимость потенциала Гиббса от давления, запишем

$$dG = VdP - SdT, \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V. \quad (2.37)$$

В интегральной форме для моля вещества в изотермическом процессе перехода от давления P_1 к P_2 получим

$$\underline{G_{2,m} - G_{1,m} = \int_{P_1}^{P_2} V_m dP.} \quad (2.38)$$

1. Твёрдые тела и жидкости. Объём твёрдого тела и жидкости слабо зависит от давления. До очень высоких давлений их можно считать несжимаемыми. Тогда

$$G_{2,m} - G_{1,m} = (P_2 - P_1)V_m,$$

а учитывая малость мольных объёмов жидкости и твёрдого тела, можно считать $G_{2,m} \cong G_{1,m}$. С хорошим приближением можно принимать потенциал Гиббса независимым от давления.

2. Идеальный газ. Для идеального газа молярный объём $V_m = RT/P$ и тогда

$$G_{2,m} - G_{1,m} = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Если за P_1 выбрать стандартное давление 1атм, тогда $G_{1,m} = G_m^0$ и для идеального газа

$$\begin{aligned} G_m &= G_m^0 + RT \ln P \\ \mu &= \mu^0 + RT \ln P \end{aligned} \quad (2.39)$$

Надо помнить, что давление под знаком логарифма должно быть выражено в атмосферах.

3. Реальный газ. Для реального газа можно найти зависимость G_m от давления, если подставить вместо V_m его выражение из уравнения состояния такого реального газа. Но в химической термодинамике для учёта отклонений от идеальности используют своеобразный метод, в котором давление P заменяют другой величиной f , зависящей от давления и называемой летучестью. Летучесть f определяется соотношением

$$dG_T = RT \cdot d \ln f \quad (2.40)$$

Для идеального газа имели $dG_T = RT \cdot d \ln P$, т.е. формально вместо P подставили f . Выясним физический смысл такого определения летучести.

$$\text{Для реального газа} \quad G_{\text{реальн}} = G^{0'} + RT \cdot \ln f,$$

$$\text{Для идеального газа} \quad G_{\text{ид}} = G^0 + RT \cdot \ln P.$$

В этих соотношениях $G^{0'}$ и G^0 характеризуют значения термодинамических потенциалов при $f = 1\text{атм}$ и $P = 1\text{атм}$. В общем случае $G^{0'} \neq G^0$. Но можно выбрать единичное давление столь малое, что $G^{0'} = G^0$. Вычтем из $G_{\text{реальн}}$ величину $G_{\text{ид}}$, получим

$$G_{\text{реальн}} - G_{\text{ид}} = RT \cdot \ln f/P = RT \cdot \ln \gamma,$$

где $\gamma = f/P$ – коэффициент активности, показывающий насколько различаются давление и летучесть в реальном газе. Разность термодинамических потенциалов характеризует работу, которую надо затратить против сил межмолекулярного взаимодействия, чтобы превратить реальный газ в идеальный.

Для того, чтобы использовать (2.40) для определения ΔG_T , нужно иметь метод определения значений f при любых значениях P . Интегрируя (2.40), получим

$$(G_2 - G_1)_T = RT \cdot \ln f_2/f_1.$$

Для определения f должно быть задано какое-то стандартное состояние, в котором летучесть принимается за единицу. В случае идеального газа летучесть и давление – совпадающие величины, т.е. $f/P = 1$. Для реального газа отклонения от идеальности убывают при $P \rightarrow 0$. В состоянии сильного разрежения любой газ становится идеальным и для любого газа $f/P \rightarrow 1$ при $P \rightarrow 0$.

Для вычисления летучести обычно используется соотношение

$$(G_{2,m} - G_{1,m})_T = RT \cdot \ln f_2/f_1 = \int_{P_1}^{P_2} V_m dP \quad (2.41)$$

и уравнение состояния реального газа $\psi(P, V, T) = 0$. Уравнение состояния может быть теоретическим (уравнение Ван-дер-Ваальса) или эмпирическим.

Рассмотрим метод расчёта, в котором вводят величину остаточного объёма

$$\alpha = RT/P - V = V_{уд} - V.$$

Тогда выразив объём реального газа как $V = RT/P - \alpha$ и подставив его в формулу (2.41), получим

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} - \int_{P_1}^{P_2} \alpha \cdot dP.$$

Если за исходное состояние "1" выбрать состояние сильного разрежения, для которого $f_1 = P_1$, то предыдущее соотношение принимает вид

$$RT \ln f_2 = RT \ln P_2 - \int_{P_1}^{P_2} \alpha \cdot dP, \quad (2.42)$$

и его можно использовать для вычисления f_2 . При этом значение интеграла находится путём графического интегрирования экспериментальной зависимости $[\alpha(P)]_T$. Таким образом для идеального газа зависимость $G_{(P)}$ описывается весьма простым соотношением (2.39). Для неидеальных газов $G_{(P)}$ определяется эмпирическим методом: по экспериментальным зависимостям $[\alpha(P)]_T$ определяются летучести для разных давлений по (2.42), а далее из (2.41) вычисляется изменение G_m при переходе от P_1 к P_2 .

2.7. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Теория соответственных состояний. Вычисление летучести.

Для реальных газов уравнение состояния $\psi(P, V, T) = 0$ в общем виде записывается так

$$PV = RT[1 + B_{(T)}/V + C_{(T)}/V^2 + \dots], \quad (2.43)$$

где V – мольный объём газа; $B_{(T)}$, $C_{(T)}$, ... – второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты. Само уравнение (2.43) называется **вириальным уравнением состояния** (Каммерлинг–Онесс). Принципиально можно теоретически рассчитать вириальные коэффициенты с той или иной степенью точности. Но это довольно сложная проблема, которая в конце курса ещё будет затронута. Вычислив $B_{(T)}$, $C_{(T)}$, ... , получим уравнение состояния для конкретного газа.

Лучше было бы получить уравнение состояния, которое описывало поведение всех реальных газов, несмотря на потери в точности. Впервые эту задачу решил голландский физик Ван-дер-Ваальс в своей диссертации "Непрерывность газообразного и жидкого состояния" (1873 г.). Такое уравнение состояния должно учитывать взаимодействие молекул, т.е. силы притяжения и отталкивания между молекулами. Простые и не очень строгие рассуждения привели к уравнению вида

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (2.44)$$

Уравнение (2.44) называется **уравнением состояния Ван-дер-Ваальса**. Вывод сделан на основе качественных рассуждений о молекулярном объёме " b " и межмолекулярных силах притяжения, величина которых пропорциональна квадрату плотности газа. Но в этом и сила этого подхода. Не надо точно знать, что происходит между молекулами. К

величинам "a" и "b" можно относиться как к подгоночным параметрам. А сходство реальных изотерм в P, V – диаграмме с изотермами Ван-дер-Ваальса говорит о силе этого уравнения (рис.2.3).

В критической точке

$$\frac{dP}{dV} = 0, \quad \frac{d^2P}{dV^2} = 0.$$

Решая эти уравнения, можно выразить критические параметры через постоянные Ван-дер-Ваальса "a" и "b":

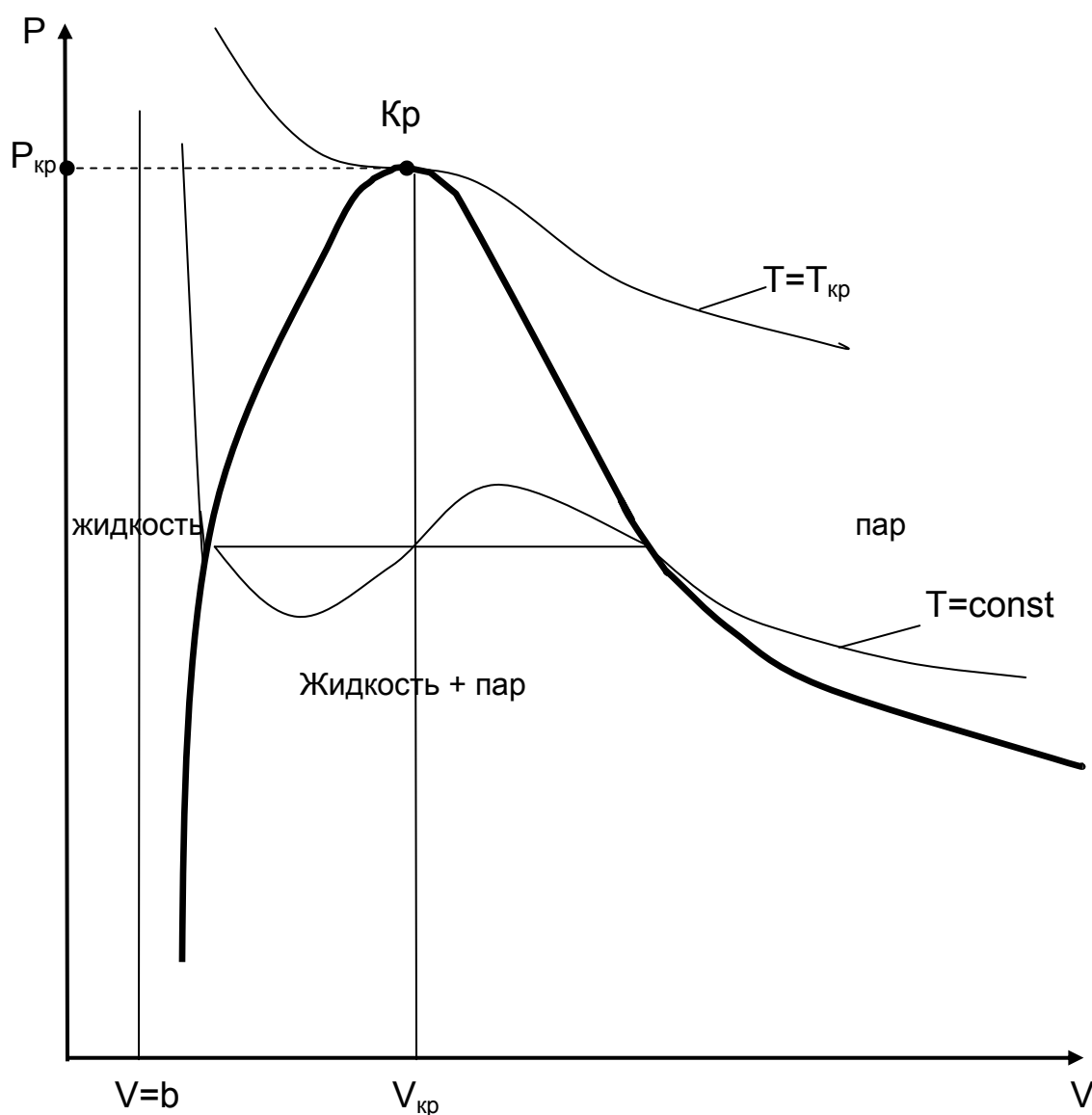


Рис. 2.3. Кривая насыщения и изотермы Ван-дер-Ваальса в P - V диаграмме.

$$V_K = 3b; \quad T_K = \frac{8a}{27Rb}; \quad P_K = \frac{a}{27b^2}. \quad (2.45)$$

Из уравнений (2.45) следует, что фактор (коэффициент) сжимаемости

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

в критической точке согласно уравнению Ван-дер-Ваальса одинаков для всех веществ и равен

$$Z_K = \frac{P_K V_K}{RT_K} = \frac{3}{8} = 0,375.$$

Величина фактора сжимаемости в критической точке некоторых реальных газов приведена в таблице 2.1. Как правило эти величины меньше 0,375 и отклонения возрастают для полярных молекул.

Таблица 2.1 Значения критического фактора сжимаемости реальных газов

Вещество	Z_K
He	0,306
H ₂	0,305
N ₂	0,291
Cl ₂	0,276
CO ₂	0,275
H ₂ O	0,227
CH ₄	0,289

Ван-дер-Ваальс предложил также ввести приведённые переменные газа:

$\pi = P/P_K$ – приведённое давление;

$\tau = T/T_K$ – приведённая температура;

$\varphi = V/V_K$ – приведённый объём.

Была надежда на то, что при одинаковых приведённых температурах и объёмах различные реальные газы будут оказывать одинаковое приведённое давление. Эта надежда оправдалась. Обратимся к уравнению (2.44). Если в него вместо P подставить $\pi \cdot P_K$, вместо T - $\tau \cdot T_K$, вместо V - $\varphi \cdot V_K$, и выразить значения критических параметров из уравнений (2.45) то получим

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi-1} - \frac{3}{\varphi^2}. \quad (2.46)$$

Это уравнение имеет ту же форму, но константы "a" и "b", характеризующие тот или иной газ, в нём исчезли. Таким образом, уравнение (2.46) справедливо для всех реальных газов, подчиняющихся уравнению состояния Ван-дер-Ваальса. Теория соответственных состояний, как часть теории термодинамического подобия, построена на этом уравнении. Термодинамические свойства веществ в соответственных состояниях одинаковы. Это утверждение теории является мощным инструментом для предсказаний неизвестных свойств.

Разберём пример с летучестью.

Запишем уравнение (2.43) при $P \rightarrow 0$

$$RT \ln \frac{f_2}{P_2} = - \int_0^{P_2} \alpha \cdot dP,$$

где $\alpha = V_{ид} - V_{реальн}$, $V_{ид} = RT/P$, $V_{реальн} = RTZ/P$ (Z – коэффициент сжимаемости). Учитывая приведённые соотношения, можно записать

$$\alpha = \frac{RTZ}{P} - \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P}(Z-1),$$

и тогда

$$RT \ln \frac{f_2}{P_2} = \int_0^{P_2} \frac{RT}{P}(Z-1)dP,$$

окончательно, опуская индексы, получим

$$f = P \cdot \exp \left(\int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \right). \quad (2.47)$$

Величину Z можно найти из теории соответственных состояний по единой диаграмме для всех газов (см. Рис 2.4). А далее можно составить такую же единую диаграмму коэффициента активности $\gamma=f/P$ (Рис. 2.5).

Эта диаграмма в виде таблицы имеется в справочниках. Для представлений о масштабе величин приведём краткую сводку летучестей азота в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Летучесть азота при 273 К.

$$P_K = 33,5 \text{ атм}, T_K = 126,2 \text{ К}, V_K = 89,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$\pi = P/P_K$	P (атм)	$f_{\text{реальн}}(\text{атм})$	$f_{\text{В-д-В}}(\text{атм})$	$\gamma = f_{\text{В-д-В}}/P$
0.03	1	0,99955	0,999	0,999
1,49	50	49,06	49,25	0,985
3	100	97,03	96	0,96
8,96	300	301,7	297	0,99
17,9	600	743,4	726	1,21

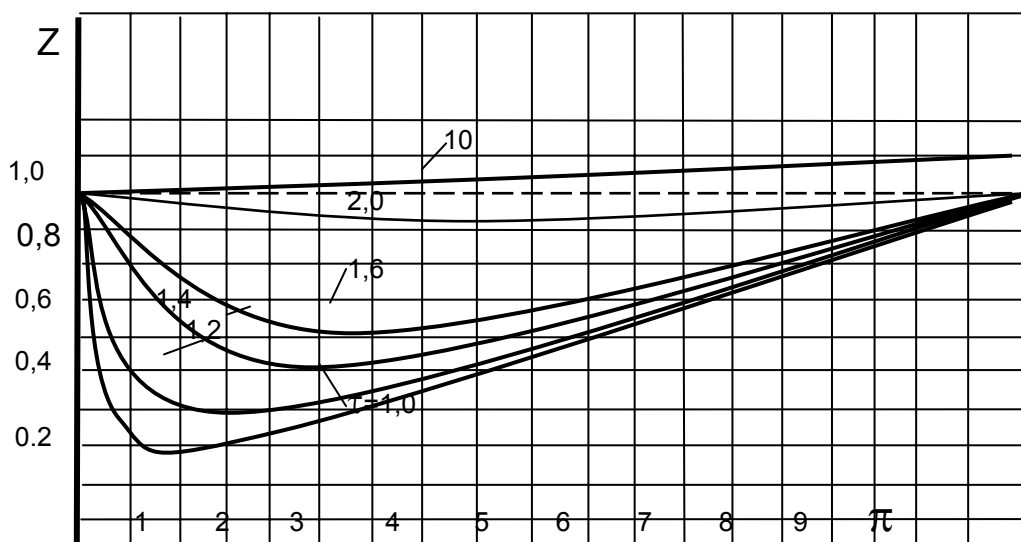


Рис 2.4. Зависимость коэффициента сжимаемости от приведённого давления при разных приведённых температурах для газа с $Z_K = 0,275$.

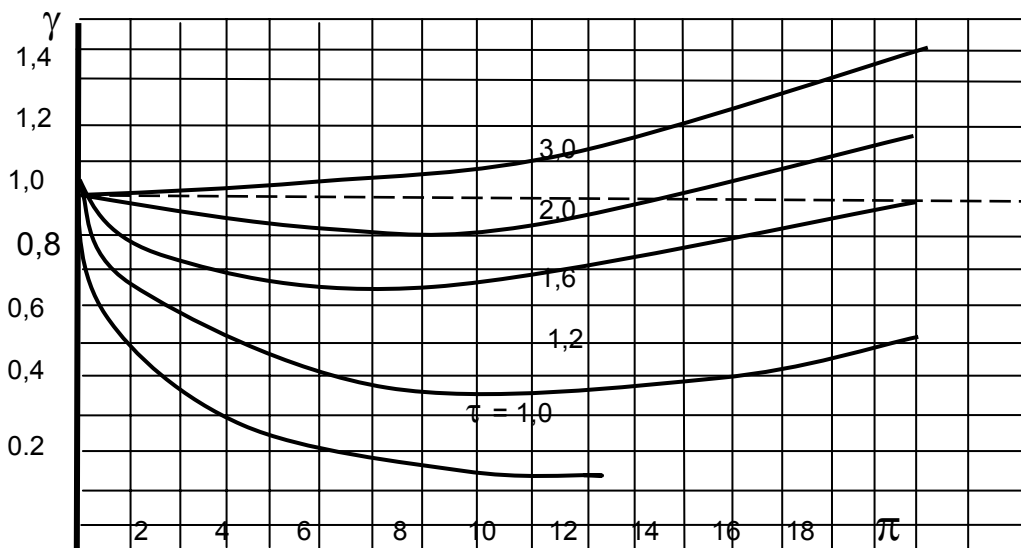


Рис. 2.5. Диаграмма значений коэффициента активности γ реальных газов в зависимости от приведённых давления и температуры.

Лекция 8

23. 10. 2003 г.

3. Статистические методы расчёта термодинамических функций

3.1. Ансамбли и распределение Больцмана.

3.2. Большая статистическая сумма Q .

3.3. Выражения термодинамических функций через Q и Z .

3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

3.1. Ансамбли и распределение Больцмана

В основе статистических методов расчёта термодинамических функций лежат несколько положений:

1. Энергия частиц, составляющих термодинамическую систему, может принимать только дискретные значения;
2. Эту энергию можно определить из спектроскопических данных или рассчитать, связав её с формой и строением этих частиц;
3. Термодинамически наблюдаемыми являются средние свойства частиц и с учётом этого строится схема для их расчёта. Это приведёт к расчёту термодинамической внутренней энергии U с помощью усреднения по энергетическим состояниям системы.
4. Для выполнения усреднения вводится идея ансамбля.

Представим себе термодинамическую систему, состоящую из N молекул. Система имеет объём V и путём контакта с окружением в ней поддерживается температура T . Система и окружение изолированы и представляют нечто целое. Воспроизводя это целое L раз, получим ансамбль. Каждая единица ансамбля имеет одинаковые T , V и состав. Число L по нашему выбору может быть очень большим и не связано с количеством молекул в системе N . Такой ансамбль называется **каноническим ансамблем**. Если заменить требование постоянства температуры систем на требование постоянства энергии системы каждого члена ансамбля (системы сами по себе изолированы) то такой ансамбль называется **микрканоническим**.

Введение понятия ансамбля необходимо для того, чтобы справиться с проблемой усреднения. Система, находящаяся в тепловом контакте с окружением постоянно эволюционирует и рассчитать детально эту эволюцию во времени мы не можем. А среднее по времени свойство системы и есть измеряемое термодинамическое объёмное свойство. Средняя по времени энергия системы будет соответствовать её термодинамической внутренней энергии U . Далее высказывается гипотеза – усреднение по времени какого – либо свойства системы эквивалентно усреднению этого свойства по всем членам ансамбля в определённый момент времени. Она носит название **эргодической гипотезы**. Её законность до сих пор является предметом дискуссий, но и нет свидетельств в её неправомерности.

Есть разные подходы к расчёту свойств ансамбля. Рассмотрим один из них, не самый абстрактный. Температура окружения определяет среднюю энергию системы. Теперь проигнорируем окружение и рассмотрим ансамбль, состоящий только из L повторений самой системы. Все члены ансамбля находятся в тепловом контакте друг с другом. Для любого члена ансамбля другие члены являются окружением. В результате такого теплового контакта энергия отдельных членов ансамбля может флуктуировать, но общая энергия E постоянна. Количество членов ансамбля определено и равно L . Тогда средняя энергия системы равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{L}$$

При флуктуации энергия отдельных членов ансамбля может повысится, тогда энергия других – должна понизится. Вообще большая часть членов ансамбля большую часть времени будут иметь энергию близкую к средней. Если найти наиболее вероятное распределение, то можно вычислить все термодинамические свойства, взяв среднее по всему ансамблю. Если $L \rightarrow \infty$ то можно отождествить усреднение по всему ансамблю с термодинамическими свойствами системы. Такой предел называется **термодинамическим пределом**.

Предположим, что некоторые члены ансамбля l_i имеют энергию ε_i , Тогда общая энергия ансамбля выразится

$$E = \sum_i l_i \cdot \varepsilon_i, \text{ причём } \sum_i l_i = L,$$

а средняя энергия системы

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_i l_i \cdot \varepsilon_i}{L}.$$

Термодинамическая внутренняя энергия может быть получена как предел этой суммы при $L \rightarrow \infty$, т. е.

$$U = \frac{\sum_i l_i \cdot \varepsilon_i}{L}. \quad (3.1)$$

Таким образом расчёт свёлся к определению числа систем в ансамбле l_i , которые имеют энергию ε_i . Эта задача была решена Больцманом. Запись решения для описанного выше ансамбля выглядит так

$$l_i = L \cdot \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}; \quad Q = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (3.2)$$

где суммирование производится по всем возможным состояниям i – той системы. Если в качестве системы рассматривать молекулу, то закон Больцмана примет вид

$$N_i = N \cdot \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}; \quad Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (3.3)$$

В (3.3) суммирование производится по всем возможным состояниям i – той молекулы, а N – число молекул в ансамбле.

Для изолированной системы ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$) состоящей из большого числа частиц и находящейся в равновесии, число молекул, обладающих энергией ε_i пропорционально множителю Больцмана

$$e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

Важнейшая величина $Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ в (3.3) называется молекулярной статистической суммой по состояниям и представляет собой сумму

множителей Больцмана, записанных для всех возможных энергетических состояний молекулы. Величина этой суммы зависит от начала отсчёта энергии ε_i . За такое начало принимают самое низкое значение энергии ε_0 . Уровень энергии ε_0 называют невозбуждённым или основным уровнем, и статсумму записывают в виде суммы по уровням энергии молекулы

$$Z = \sum_i q_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}}, \quad (3.4)$$

где q_i – статистический вес уровня, или степень вырождения уровня. Запись (3.4) наиболее строгая. В статсумме (3.4) множители Больцмана быстро уменьшаются с ростом ε_i , и ряд быстро сходится. Поэтому на практике часто можно ограничиться небольшим числом членов, а иногда даже одним. Численное значение Z (безразмерная величина) зависит от молекулярного веса, температуры, объёма системы, т.е. от объёма, в котором движется молекула, межатомных расстояний, от характера движений в молекуле.

Как будет показано дальше, через молекулярную статсумму можно вычислить термодинамические функции ансамбля молекул, но не совсем точно. Для энтропии не получается хорошего результата. Нужно использовать понятие статистической суммы по состояниям системы молекул Q , введённое в (3.2).

3.2. Большая статистическая сумма Q .

Идеальный газ является макроскопической системой, состоящей из большого числа N независимых молекул. Из независимости состояний различных молекул идеального газа следует, что полная статистическая сумма газа Q должна равняться произведению статсумм Z_i всех молекул, входящих в его состав

$$Q = \prod_{i=1}^N Z_i \quad (3.5)$$

Однако (3.5) справедливо только для газа, у которого все N молекул различимы. Они могут быть одинаковы, тогда $Q = Z^N$, но различимы (например, в твёрдом теле).

Для идеального газа, состоящего из N одинаковых, неразличимых молекул это выражение следует уточнить, приняв во внимание, что в

квантовой механике тождественные частицы физически неразличимы. Вследствие этого физически неразличимыми оказываются все состояния газа, отличающиеся друг от друга только перестановкой координат и энергий различных молекул. А число таких перестановок равно $N!$. Поэтому, для получения большой статсуммы идеального газа, состоящего из N неразличимых молекул, правую часть выражения (3.5) надо поделить на $N!$:

$$Q = \frac{\prod_{i=1}^N Z_i}{N!} = \frac{Z^N}{N!}. \quad (3.6)$$

Используя формулу Стирлинга $N! \cong \left(\frac{N}{e}\right)^N$, получим

$$Q = \left(\frac{Z \cdot e}{N}\right)^N, \quad \rightarrow \quad \ln Q = N \cdot \ln \frac{Z \cdot e}{N}. \quad (3.7)$$

3.3. Выражения термодинамических функций через Q и Z .

Самым наглядным является вычисление внутренней энергии идеальной системы, состоящей из N_A неразличимых молекул. Молекулы распределены по энергиям и, если известно число молекул N_i с энергиями ε_i , то, очевидно, что внутренняя энергия системы равна $U = \sum_i^{N_A} N_i \cdot \varepsilon_i$,

где $\sum N_i = N_A$. Получим эту формулу из выражения для большой статсуммы (3.5). Продифференцируем это выражение по температуре при постоянном объёме:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{N}{N!} Z^{N-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \frac{N}{N_i} Z^{N-1} \left(\frac{q_1 E_1}{kT^2} e^{-\frac{E_1}{kT}} + \frac{q_2 E_2}{kT^2} e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots \right)$$

Упрощая запись, в формуле введено обозначение $E_i = \varepsilon_i - \varepsilon_0$. Умножим производную на kT^2 и разделим на Q , получим:

$$kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = kT^2 \cdot N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = N \left(\frac{q_1 E_1}{Z} \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} + \frac{q_2 E_2}{Z} \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots \right).$$

Согласно распределению Больцмана величины в круглых скобках

$$\frac{q_i}{Z} \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} = \frac{N_i}{N}$$

и для случая $N = N_A$ имеем

$$\begin{aligned} kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots = \\ &= \sum_i N_i \cdot E_i = \sum_i N_i \cdot (\varepsilon_i - \varepsilon_0) = U - U_0. \end{aligned}$$

Окончательно перепишем последнюю формулу в виде

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V. \quad (3.8)$$

На основе формулы (3.8) довольно просто получить выражения для всех термодинамических функций и давления системы, используя известные термодинамические соотношения идеальных газов:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT, \quad H = U + RT \text{ и т.д.}$$

В итоге запишем выражения для трёх термодинамических функций энтропии, теплоёмкости и энтальпии идеального газа в стандартном состоянии:

$$S_{(T)}^0 = R \ln \frac{Z}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{P=1 \text{ атм}}, \quad (3.9)$$

$$C_{P(T)}^0 = RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_{P=1 \text{ атм}} + 2RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{P=1 \text{ атм}}, \quad (3.10)$$

$$H_{(T)}^0 - H_{(0)}^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{P=1 \text{ атм}} . \quad (3.11)$$

Величина $H_{(0)}^0$ – энтальпия газа при 0 К не равна нулю, но надо помнить что $H_{(0)} = U_{(0)} = G_{(0)} = F_{(0)} \neq 0$. Необходимо уметь рассчитывать только энтропию и теплоёмкость, так как в формулах (3.9) и (3.10) имеются все три составляющие: логарифм статсуммы и первые две производные по температуре, через которые выражаются остальные термодинамические функции. Надо также иметь ввиду, что производные от $\ln Z$ по температуре при постоянном давлении и постоянном объёме связаны соотношением

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{T}. \quad (3.12)$$

Выражение (3.12) определяется зависимостью поступательной статсуммы от объёма, доступного для движения молекул, что будет рассмотрено в следующей лекции.

Лекция 9

30. 10.2003 г.

3.4. Разделение статсуммы по видам движения.

3.5. Вычисление поступательной статсуммы молекулы.

3.6. Поступательная энтропия идеальных газов.

3.4. Разделение статсуммы по видам движения.

С высокой степенью приближения можно считать, что полную энергию молекулы можно представить в виде взаимно независимых составляющих

$$\varepsilon_i - \varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}}.$$

Под ε_0 понимается энергия взаимодействия нуклонов в ядрах атомов, составляющих молекулу, которая не меняется при химических реакциях. Это позволяет на основании выражения (3.4) записать молекулярную статсумму в виде произведения

$$Z = \sum_{i,j,k,l} g_{i,j,k,l} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}}}{kT}} = Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{вр}} \cdot Z_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{эл}}. \quad (3.13)$$

где $g_{i,j,k,l} = g_i^{\text{пост}} \cdot g_j^{\text{вр}} \cdot g_k^{\text{кол}} \cdot g_l^{\text{эл}}$ в силу предположения о независимости отдельных видов движения друг от друга.

Для этой степени приближения большая статсумма моля неразличимых частиц даётся выражением

$$Q = \frac{(Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{вр}} \cdot Z_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{эл}})^{N_A}}{N_A!} = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{вр}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{эл}},$$

$$\text{где } Q_{\text{пост}} = \frac{Z_{\text{пост}}^{N_A}}{N_A!}, \quad Q_{\text{вр}} = Z_{\text{вр}}^{N_A}, \quad Q_{\text{кол}} = Z_{\text{кол}}^{N_A}, \quad Q_{\text{эл}} = Z_{\text{эл}}^{N_A}.$$

Величина $N_A!$ включается в большую статсумму поступательного движения молекул.

Поскольку термодинамические величины получаются из $\ln Q$, а $\ln Q$ равен сумме логарифмов статсумм всех видов движения молекул, то термодинамические функции представляют собой сумму вкладов отдельных видов движения молекулы. Таким образом

$$\begin{aligned} S_{(T)}^0 &= S_{\text{пост}}^0 + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}}, \\ C_{P(T)}^0 &= C_{P,\text{пост}}^0 + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{эл}}, \\ H_{(T)}^0 - H_{(0)}^0 &= H_{\text{пост}}^0 + H_{\text{вр}} + H_{\text{кол}} + H_{\text{эл}}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Дальнейший этап решения общей задачи состоит в вычислении статсумм отдельных видов движения молекулы. Получив соответствующие формулы и подставляя их в (3.9 – 3.11) получим вклады в термодинамическую функцию отдельных видов движений. На примере энтропии запишем формулы для вычисления вкладов поступательного, вращательного, колебательного и электронного движения молекул в общую энтропию моля газа:

$$S_{\text{пост}} = k \ln Q_{\text{пост}} + kT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V = R \ln \frac{Z_{\text{пост}}}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_P,$$

$$S_{\text{вр}} = k \ln Q_{\text{вр}} + kT \frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{dT} = R \ln Z_{\text{вр}} + RT \frac{d \ln Z_{\text{вр}}}{dT},$$

$$S_{\text{кол}} = k \ln Q_{\text{кол}} + kT \frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{dT} = R \ln Z_{\text{кол}} + RT \frac{d \ln Z_{\text{кол}}}{dT},$$

$$S_{\text{эл}} = k \ln Q_{\text{эл}} + kT \frac{d \ln Q_{\text{эл}}}{dT} = R \ln Z_{\text{эл}} + RT \frac{d \ln Z_{\text{эл}}}{dT}.$$

Удобнее всего пользоваться правыми частями этих формул. Как будет показано в дальнейшем, только поступательная статсумма зависит от объёма и производные её логарифма по температуре при постоянном объёме и при постоянном давлении различаются. Аналогичные выражения можно записать и для вкладов в другие термодинамические функции.

3.5 Вычисление поступательной статсуммы молекулы.

Рассмотрим одноатомный идеальный газ, для которого при интересующих нас температурах $T < 3000$ К энергия внутриядерного и электронного движения может быть отнесена к ϵ_0 . Тогда единственным вкладом в температурно-изменяемую часть внутренней энергии такого газа будет энергия поступательного движения молекул. Чтобы найти разрешённые значения энергии поступательного движения молекулы, поместим её в прямоугольный сосуд размером l_x, l_y, l_z с непроницаемыми стенками. Её движение будет описываться уравнением Шредингера

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) = (E - \Pi) \cdot \Psi,$$

где $\Psi(x, y, z)$ – волновая функция молекулы, E – полная энергия молекулы, Π – её потенциальная энергия, на стенке $\Pi = \infty$, а внутри сосуда $\Pi = \text{const}$, m – масса молекулы. Величина $|\Psi(x, y, z)|^2 \cdot dx \cdot dy \cdot dz$ – представляет собой вероятность нахождения молекулы в объёме $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ в окрестности точки (x, y, z) . Если принять, что внутри сосуда $\Pi = 0$, то решение уравнения Шредингера даёт дозволённые энергии поступательного движения молекулы в виде

$$E_i = E_{x_i} + E_{y_i} + E_{z_i} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{i_x^2}{l_x^2} + \frac{i_y^2}{l_y^2} + \frac{i_z^2}{l_z^2} \right), \quad (3.15)$$

где i_x, i_y, i_z – целые числа, меняющиеся от 1 до ∞ . Они называются квантовыми числами и определяют возможные значения поступательной энергии молекулы, движущейся вдоль осей x, y, z . В квантовой механике показывается, что статистический вес q_i состояний с фиксированной энергией E_i равен 1, т. е. $q_{x,i} = q_{y,i} = q_{z,i} = 1$.

Теперь можно вычислить статистическую сумму $Z_{\text{пост}}$. Известно, что при комнатной температуре экспериментально обнаружить квантовый характер поступательного движения молекулы не удаётся. Это означает, что разница между энергиями соседних уровней очень мала, т. е.

$$\frac{E_{i+1} - E_i}{kT} = \frac{\Delta E_i}{kT} \ll 1.$$

Тогда в выражении для Z можно суммирование по i заменить на интегрирование и для статистической суммы поступательного движения вдоль оси X записать

$$Z_{\text{пост},x} = \int_i g_{x,i} e^{-\frac{E_{x,i}}{kT}} di_x = \int_1^{\infty} e^{-\frac{i_x^2 \cdot h^2}{8mkTl_x^2}} di_x.$$

Правая часть – это интеграл Пуассона. Обозначим $\frac{h^2}{8mkTl_x^2} = \alpha$, тогда

$$Z_{\text{пост},x} = \int_1^{\infty} e^{-\alpha \cdot i_x^2} di_x = \int_0^{\infty} e^{-\alpha \cdot i_x^2} di_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \sqrt{2\pi mkT} \cdot \frac{l_x}{h}.$$

Аналогичные выражения можно записать для $Z_{\text{пост},y}$ и $Z_{\text{пост},z}$. Для полной статистической суммы поступательного движения получим формулу

$$\begin{aligned} Z_{\text{пост}} &= \int_0^{\infty} e^{-\alpha \cdot i_x^2} di_x \int_0^{\infty} e^{-\alpha \cdot i_y^2} di_y \int_0^{\infty} e^{-\alpha \cdot i_z^2} di_z = Z_{\text{пост},x} Z_{\text{пост},y} Z_{\text{пост},z} = \\ &= \frac{(2\pi mkT)^2}{h^3} \cdot V, \end{aligned} \quad (3.16)$$

где $V = l_x \cdot l_y \cdot l_z$ – объём, доступный для поступательного движения молекулы.

Можно вычислить внутреннюю энергию 1 моля одноатомного газа, включающую в себя энергию поступательного движения, используя (3.8) и (3.16)

$$U - U_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln T^{3/2}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} RT. \quad (3.17)$$

Для идеального газа, содержащего 1 моль многоатомных частиц, имеем вклад во внутреннюю энергию поступательного движения равный

$$U_{\text{пост}} = 3/2 RT,$$

Соответственно, поступательный вклад в молярную теплоёмкость идеального газа будет составлять

$$C_{V,\text{пост}} = 3/2R.$$

3.6. Поступательная энтропия идеальных газов.

Запишем формулы для вычисления поступательной энтропии 1 моля идеального газа, состоящего из тождественных неразличимых молекул

$$S_{\text{носм}} = R \ln \frac{Z_{\text{носм}}}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{носм}}}{\partial T} \right)_P,$$

$$S_{\text{носм}} = R \ln \frac{Z_{\text{носм}} \cdot e}{N_A} + RT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{носм}}}{\partial T} \right)_V,$$

где поступательную статсумму запишем в таком виде

$$Z_{\text{носм}} = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2 \cdot N_A} \right)^{3/2} \cdot \frac{RT}{P}.$$

Величина $RT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_P = RT \cdot \frac{5}{T} = \frac{5}{2} R.$

Подставив это значение и выражение для поступательной статсуммы в первую формулу для $S_{\text{пост}}$, получим:

$$S_{\text{пост}} = R \ln \frac{1}{N_A} \cdot \left(\frac{2\pi \cdot M k T}{h^2 \cdot N_A} \right)^{3/2} \cdot \frac{RT}{P} + \frac{5}{2} R = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P +$$

$$+ \left[R \ln \left(\frac{2\pi k}{h^2 \cdot N_A} \right)^{3/2} \cdot k + \frac{5}{2} R \right].$$

Подставив в последнюю формулу значения фундаментальных констант, ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $P(\text{Па}) = P(\text{атм}) \cdot 1,013 \cdot 10^5$) запишем выражение для вычисления поступательного вклада в энтропию моля идеального газа

$$S_{\text{пост}} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P - 9,69 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]}. \quad (3.18)$$

При использовании (3.18) нужно помнить, что размерности величин под логарифмом должны быть: M в [г/моль], T в [К], P в [атм]. Только в этом случае свободный член равен 9,69 Дж/(моль·К). Из формулы (3.18) также следует, что поступательная энтропия идеальных газов растёт при увеличении молекулярного веса молекул и их температуры, и падает при увеличении давления.

Лекция 10

6. 11. 2003 г.

3.7 Вычисление статсуммы вращательного движения $Z_{\text{вр}}$.

3.8 Вычисление колебательной статсуммы $Z_{\text{кол}}$.

3.9. Вклад вращения и колебаний в энтропию.

3.7 Вычисление статсуммы вращательного движения $Z_{\text{вр}}$.

Рассмотрим двухатомную молекулу в виде жёсткого ротатора. Энергия вращения такого ротатора в классической механике даётся формулой

$$E_{\text{вр}} = \frac{M^2}{2J}$$

где J – момент инерции, а $M = J \cdot \omega$ – угловой момент количества движения, который может принимать любые значения. Формула сохраняет свой вид и в квантовой механике, но M может принимать не любые, а лишь строго определённые значения, задаваемые формулой

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)},$$

где $j = 0, 1, 2, 3, \dots$ - вращательное квантовое число. Энергия вращательного уровня с квантовым числом j согласно решению уравнения Шредингера для вращения жёсткого ротатора равна

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 J} \cdot j(j+1), \quad (3.19)$$

а статистический вес j – го вращательного уровня равен

$$g_j = (2j + 1).$$

Вращательная статистическая сумма для двух степеней свободы вращательного движения двухатомной молекулы по этой модели равна

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 JkT} \cdot j(j+1)} \quad (3.20)$$

Обозначим параметр $\frac{h^2}{8\pi^2 Jk} = \Theta_{\text{вр}}$, он имеет размерность [град.] и называется вращательной температурой. Из (3.20) видно что значения $Z_{\text{вр}}$ зависят только от одного параметра $\alpha = \Theta_{\text{вр}}/T$. При низких температурах, когда $\alpha \gg 1$, при расчёте $Z_{\text{вр}}$ достаточно ограничиться двумя первыми членами правой части выражения (3.20)

$$Z_{\text{вр}} = 1 + 3e^{-2\alpha} \quad (3.21)$$

При высоких температурах, когда $\alpha \ll 1$, суммирование в (3.20) можно заменить интегрированием

$$Z_{\text{вр}} = \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\alpha j(j+1)} \cdot dj.$$

Если обозначить $j \cdot (j + 1)$ через x , то интеграл преобразуется к виду

$$Z_{\text{вр}} = \int_0^{\infty} e^{-\alpha \cdot x} dx = \frac{1}{\alpha} = \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}. \quad (3.22)$$

Надо также принять во внимание тот факт, что в случае гомоядерной молекулы (например, O_2) вращение на 180° меняет местами два тождественных ядра, и так как новая ориентация неотличима от первоначальной, то чтобы избежать подсчитывания неотличимых состояний, надо интеграл (3.22) разделить на 2. В случае гетероядерной молекулы (NO) вращение на 180° приводит к отличимой ориентации (NO \rightarrow ON), а поэтому множитель $1/2$ не появляется. Эти выводы можно объединить, записав

$$Z_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 JkT}{\sigma \cdot h^2}, \quad (3.23)$$

где σ — число симметрии, которое показывает число неразличимых (эквивалентных) положений молекулы в пространстве при вращении её как целого вокруг осей симметрии. Такая же проблема возникает и для более сложных молекул. Например, линейная молекула CO_2 также имеет $\sigma = 2$ и расчёт $Z_{\text{вр}}$ для неё нужно проводить по (3.23). По этой же формуле проводится расчёт вращательной статсуммы для многоатомных, но линейных молекул.

Вычисление статистической суммы вращательного движения нелинейных жёстких многоатомных молекул проводится аналогично, но сопровождается более громоздкими расчётами. Точного решения уравнения Шредингера для таких молекул нет, но вполне оправдано использование классической механики. Не приводя вывода, запишем выражение для $Z_{\text{вр}}$ многоатомной жёсткой нелинейной молекулы

$$Z_{\text{вр}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \cdot \left\{ \left[\frac{8\pi^2 J_1 kT}{h^2} \right] \cdot \left[\frac{8\pi^2 J_2 kT}{h^2} \right] \cdot \left[\frac{8\pi^2 J_3 kT}{h^2} \right] \right\}^{1/2}, \quad (3.24)$$

где J_1, J_2, J_3 — моменты инерции молекулы вокруг главных осей вращения. Значение $Z_{\text{вр}}$ по (3.24) соответствует трём степеням свободы вращательного движения многоатомной нелинейной молекулы

Из формул (3.23) и (3.24) можно заключить, что чем больше момент инерции молекулы тем больше вращательная статсумма. Это отражает близость друг к другу вращательных уровней энергии в больших и тяжёлых молекулах и заселённости многих вращательных состояний при нормальных температурах.

Внутренняя энергия, соответствующая вращательному движению нелинейной многоатомной молекулы, имеющей три степени свободы, может быть вычислена из (3.8) и (3.24) для 1 моля

$$U_{\text{вр}} = RT^2 \frac{d \ln Z_{\text{вр}}}{dT} = \frac{3}{2} RT^2 \frac{d \ln T}{dT} = \frac{3}{2} RT.$$

Соответственно, вклад в мольную теплоёмкость вращательного движения многоатомных нелинейных молекул равен $3/2R$ или по $1/2R$ на каждую степень свободы.

3.8. Вычисление колебательной статсуммы $Z_{\text{кол}}$.

Рассмотрим сначала двухатомную молекулу. Примем потенциальную энергию взаимодействия двух атомов $U(r)$, составляющих молекулу, на бесконечно большом расстоянии друг от друга равной нулю. По мере уменьшения расстояния r между ними вследствие увеличения сил притяжения U падает и достигает минимума при $r = r_0$. Далее она станет увеличиваться из-за роста сил отталкивания. Вид кривой потенциальной энергии одинаков для любых двухатомных молекул и показан на рис. 3.1.

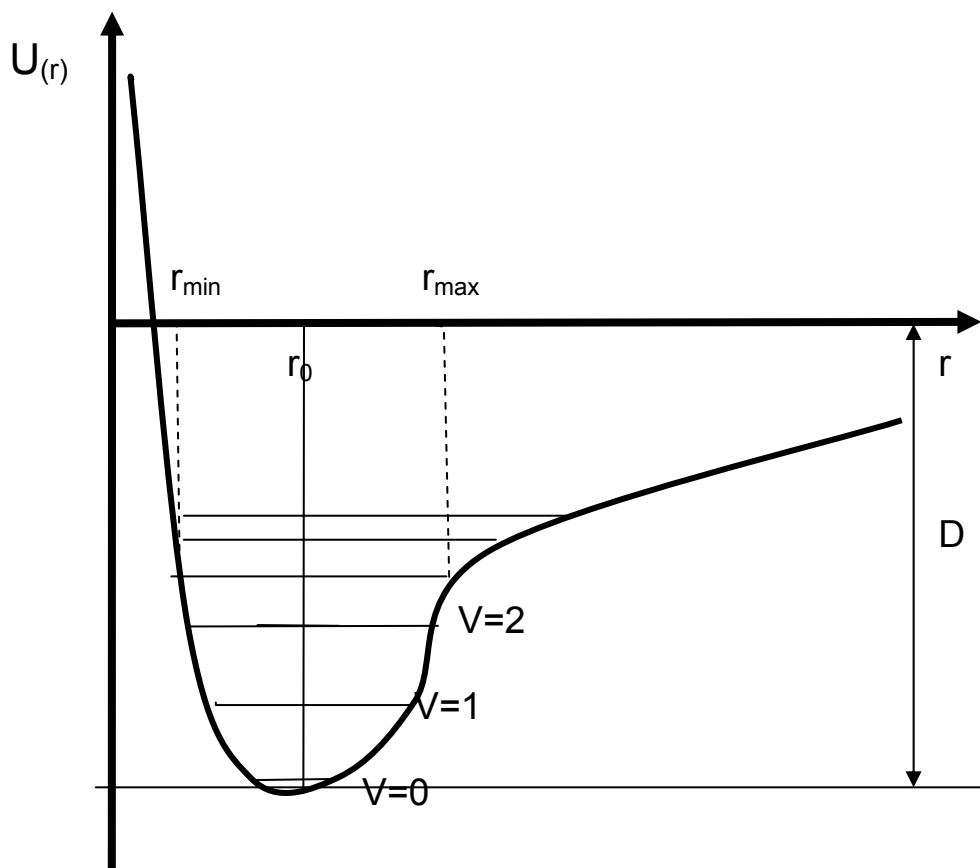


Рис. 3.1. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух атомов в молекуле от расстояния между ними.

Вид этой кривой приводит к выводу о периодическом движении атомов относительно друг друга. При невысоких температурах амплитуда колебаний мала и с хорошей точностью можно потенциальную кривую аппроксимировать параболой и считать колебания гармоническими.

Энергия такого гармонического осциллятора в квантовой механике выражается формулой

$$\varepsilon_{\text{кол}} = h \cdot \nu \cdot \left(\frac{1}{2} + V \right), \quad (3.25)$$

где ν - частота колебаний, V – колебательное квантовое число, которое может принимать значения 0, 1, 2, 3,

За ноль отсчёта в (3.25) принят минимум потенциальной энергии в точке $r = r_0$. Как показывает опыт для большинства молекул значение частоты колебаний атомов в её составе лежит в диапазоне $10^{12} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Энергия кванта $h \cdot \nu = \varepsilon_{V+1} - \varepsilon_V$, соответствующего этим частотам, лежит в пределах от $6 \cdot 10^{-22}$ до $6 \cdot 10^{-20}$ Дж. Статистический вес всех колебательных уровней $g_k = 1$. Тогда статистическая сумма колебательного движения двухатомной молекулы в гармоническом приближении равна

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{V=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu \cdot (1/2 + V)}{kT}} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (3.26)$$

Если за ноль отсчёта принять нулевой, невозбуждённый уровень при $T = 0$ с $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$, то (3.26) примет вид

$$Z_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (3.27)$$

Используя (3.27) можно найти вклад колебания во внутреннюю энергию двухатомной молекулы:

$$U_{\text{кол}} = kT^2 \cdot \frac{d \ln Z_{\text{кол}}}{dT} = -kT^2 \frac{d \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})}{dT} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (3.28)$$

При $T \rightarrow 0$ вклад колебательного движения во внутреннюю энергию молекулы будет тоже стремиться к нулю. При $T \gg \Theta_{\text{кол}} = h\nu/k$ показатель экспоненты будет мал и экспоненту можно разложить в ряд

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots,$$

и ограничиться двумя первыми членами разложения. Тогда

$$U_{\text{кол}} = kT.$$

Таким образом, средняя энергия колебаний, приходящаяся на одну степень свободы, в два раза превышает среднюю энергию одной степени свободы поступательного и вращательного движения при высоких температурах. Это можно объяснить тем, что в энергию поступательного и вращательного движения молекулы вносит вклад только кинетическая энергия, в то время как полная энергия колебаний складывается из кинетической и потенциальной энергий.

Отметим, что при высоких температурах, когда $\varepsilon_{\text{кол}}$ может быть велика и кривую потенциальной энергии нельзя аппроксимировать параболой, т. е. нельзя считать колебания гармоническими. Поэтому выражения (3.27) и (3.28) применимы только при не слишком высоких температурах, когда уровни с большими $\varepsilon_{\text{кол}}$ не заселены.

Многоатомную молекулу можно представить как набор гармонических осцилляторов, каждый из которых колеблется независимо от других. Число таких осцилляторов равно числу степеней свободы молекулы f , приходящихся на колебательное движение. И тогда колебательная статсумма многоатомной молекулы запишется в виде

$$Z_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^{i=f} Z_{i,\text{кол}} = \prod_{i=1}^{i=f} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}, \quad (3.29)$$

где ν_i – основная частота колебаний i – го осциллятора. В расчётах удобнее считать вклад каждого осциллятора в термодинамические функции и последующим сложением вычислять суммарный вклад колебательного движения.

3.9. Вклад вращения и колебаний в энтропию.

Чтобы рассчитать вращательную составляющую энтропии моля идеального газа надо в формулу

$$S_{\text{ep}} = R \ln Z_{\text{ep}} + RT \frac{d \ln Z_{\text{ep}}}{dT},$$

подставить выражения для $Z_{вр}$ линейных и нелинейных молекул (3.23) и (3.24), которые можно применять при температурах $T \gg \Theta_{вр}$.

Линейные молекулы

Величина

$$RT \frac{d \ln Z_{вр}}{dT} = \frac{RT}{T} = R,$$

тогда

$$S_{вр} = R(\ln Z_{вр} + 1) = R \ln J + R \ln T - R \ln \sigma + R \left(1 + \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2}\right).$$

Подставляя значения фундаментальных постоянных, получим

$$S_{вр} = R \ln J + R \ln T - R \ln \sigma + 877,3 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]}. \quad (3.30)$$

В (3.30) значение момента инерции J надо подставлять в $[\text{кг} \cdot \text{м}^2]$.

Нелинейные молекулы

Величина

$$RT \frac{d \ln Z_{вр}}{dT} = \frac{3 RT}{2 T} = \frac{3}{2} R,$$

тогда

$$S_{вр} = R \left(\ln Z_{вр} + \frac{3}{2} \right) = \frac{1}{2} R \ln (J_1 J_2 J_3) + \frac{3}{2} R \ln T - R \ln \sigma + R \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{\sqrt{\pi} \cdot (8\pi^2 k)^{3/2}}{h^3} \right).$$

Подставляя значения фундаментальных постоянных, получим

$$S_{вр} = \frac{1}{2} R \ln J_1 J_2 J_3 + \frac{3}{2} R \ln T - R \ln \sigma + 1320,8 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]}. \quad (3.31)$$

В (3.31) значение моментов инерции J_1, J_2, J_3 надо подставлять в $[\text{кг} \cdot \text{м}^2]$.

Вклад колебаний в энтропию моля газа подсчитаем сначала для l -го гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой ν_l .

Колебательная статсумма такого осциллятора даётся выражением (3.26), а вклад в энтропию будет равен

$$S_{i, \text{кол}} = R \left[\ln \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} + T \frac{d \ln \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}}{dT} \right] = R \left[-\frac{h\nu_i}{2kT} - \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) + T \left[\frac{h\nu_i}{2kT^2} - \frac{d \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) dT} \right] \right] =$$

$$= -R \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) + R \left[\frac{\frac{h\nu_i}{kT}}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \right].$$

Введём характеристическую колебательную температуру i -го осциллятора $\Theta_i = \frac{h\nu_i}{k}$, тогда можно записать полный вклад всех f колебаний молекулы в энтропию в виде

$$S_{\text{кол}} = R \left\{ \sum_{i=1}^f \left[\frac{\Theta_i / T}{e^{\frac{\Theta_i}{T}} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_i}{T}} \right) \right] \right\}. \quad (3.32)$$

Из (3.32) видно, что колебательная энтропия однозначно определяется только величиной параметра Θ_i / T . При $T \rightarrow 0$ колебательная энтропия тоже стремится к 0.

В справочных таблицах чаще всего можно найти значения функций $3R \frac{\Theta_i / T}{e^{\frac{\Theta_i}{T}} - 1}$ и $-3R \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_i}{T}} \right)$, которые называются функциями Энштейна для трёхмерного гармонического осциллятора. Так как модель молекулы представлена набором f одномерных гармонических осцилляторов, то для каждого из них надо брать 1/3 представленной в таблице величины. Параметр Θ_i / T меняется в необходимых для расчёта молекул пределах. Такая таблица представлена в учебном пособии Захаров И. В., Никитаев А. Т., Простов В. Н., Пурмаль А. П. Химическая термодинамика, (Задачи•примеры•задания) Уч. пособие/под ред. Простова В. Н.; МФТИ. М., 2000. 100с. Там даны уже значения $S_{i, \text{кол}}$ и $S_{i, \text{кол}}$ для одномерного гармонического осциллятора. Для промежуточных значений Θ_i / T можно воспользоваться линейной интерполяцией.

Лекция 11

13. 11. 2003 г.

3.10. Электронная статистическая сумма

3.11. Степени свободы молекул.

3.12. Классические и квантовые представления о системе. Характеристические температуры.

3.10. Электронная статистическая сумма

Согласно опыту при температурах $T < 10^3$ К для большинства атомов и молекул оказывается заселённым только основной невозбуждённый электронный уровень. Поэтому при комнатной температуре

$$Z_{\text{эл}} = g_0, \quad (3.33)$$

где g_0 – статистический вес основного электронного уровня молекулы или атома. Согласно (3.33) вклад электронного движения во внутреннюю энергию и теплоёмкость для большинства атомов и молекул равен 0. Соответственно в энтропию моля идеального газа электронное движение при умеренных температурах вносит вклад

$$S_{\text{эл}} = R \ln g_0 \quad (3.34)$$

Энергия возбуждённых электронных уровней атомов и молекул составляет обычно $1,6 \cdot (10^{-19} \div 10^{-18})$ Дж. Температуре 10^3 К соответствует энергия $kT = 1,4 \cdot 10^{-20}$ Дж. Отсюда ясно, что при $T < 1000$ К заселён должен быть только основной электронный уровень. Но существуют несколько исключений. В молекуле окиси азота NO первый возбуждённый уровень отстоит от основного всего на $\Delta E_1 = 2,4 \cdot 10^{-21}$ Дж, и, следовательно, должен возбуждаться уже при комнатной температуре, так как $kT \approx 4,2 \cdot 10^{-21}$ Дж. Поэтому для молекулы NO

$$Z_{\text{эл}} = g_0 + g_1 \cdot e^{-\Delta E_1 / kT},$$

где $g_0 = g_1 = 2$. Однако такие случаи очень редки.

Статистический вес основного электронного уровня атома зависит от полного электронного момента количества движения \hat{J} атома, равного

сумме орбитального и спиновых моментов количества движения всех его электронов. Суммарный орбитальный и суммарный спиновый моменты количества движения электронов, образующих замкнутую оболочку (содержащую максимально возможное число электронов), равняется нулю. Например, в атоме алюминия 13 электронов, 12 из которых составляют 4 замкнутых оболочки 1S, 2S, 2P и 3S. Поэтому полный момент количества движения атома Al определяется его единственным 3P электроном, вследствие чего статистический вес основного электронного состояния атома Al оказывается равным 4. Для большинства двухатомных молекул в основном электронном состоянии полный момент количества движения электронов равен нулю. Поэтому g_0 этих молекул как правило равен 1.

3.11. Степени свободы молекул.

Каждый атом обладает тремя степенями свободы, которые обусловлены поступательным движением его ядра в пространстве. При образовании молекул часть поступательных степеней свободы атомов превращается во вращательные и колебательные, однако общее число степеней свободы, связанных с движением ядер в пространстве, остаётся неизменным. Поэтому для молекулы, образованной из n атомов, это число равняется $3n$. Три степени свободы соответствуют поступательному движению центра тяжести молекулы ($n_{\text{пост}} = 3$). Следовательно, на долю вращений и колебаний остаётся $3n - 3$ степени свободы.

Число вращательных степеней свободы $n_{\text{вр}}$ молекулы зависит от её геометрии. Для линейных молекул $n_{\text{вр}} = 2$. Такие молекулы могут вращаться только вокруг двух осей координат, перпендикулярных оси симметрии молекулы Z , соединяющей атомы. Вращение вокруг этой оси не рассматривается, потому что все состояния, связанные с поворотом вокруг оси Z , физически неразличимы из-за осевой симметрии молекулы. Для нелинейных молекул, которые могут вращаться вокруг трёх осей координат $n_{\text{вр}} = 3$.

Число колебательных степеней свободы $f = 3n - 3 - n_{\text{вр}}$. Тогда для линейных молекул $f = 3n - 5$, а для нелинейных молекул $f = 3n - 6$. Например, линейная молекула CO_2 имеет значение $f = 3 \cdot 3 - 5 = 4$ и в ней возможны четыре типа колебаний (см. рис. 3.2.):

S – валентное симметричное колебание, приводящее к одновременному одинаковому растяжению или сжатию двух связей $\text{C}=\text{O}$;

aS – валентное асимметричное колебание, приводящее к неодинаковому изменению длин двух связей $\text{C}=\text{O}$;

φ_1 и φ_2 – деформационные колебания, приводящие к изгибанию молекулы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

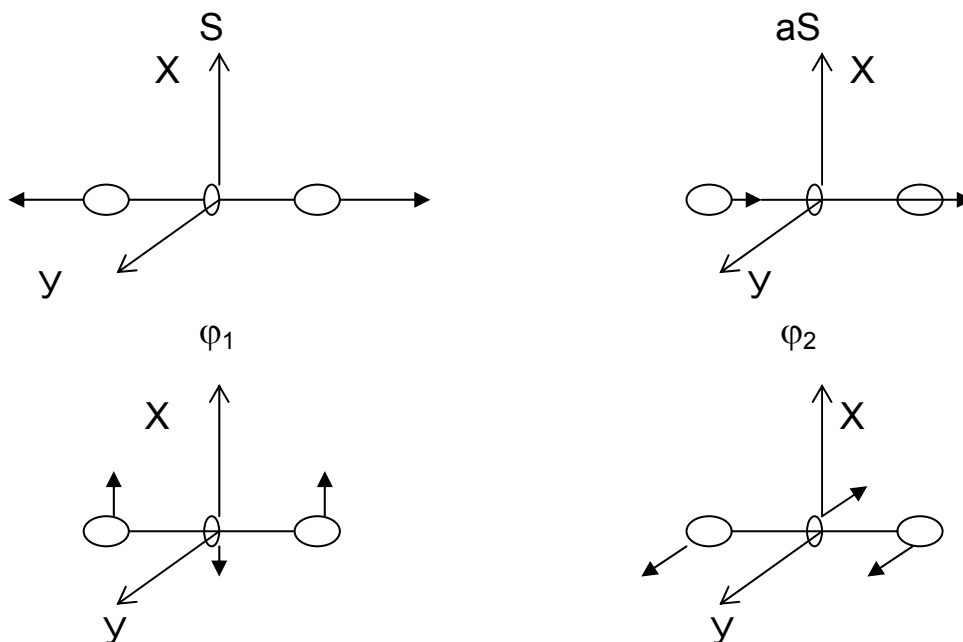


Рис. 3.2. Колебательные степени свободы молекулы CO_2 .

Из симметрии молекулы следует, что частоты колебаний φ_1 и φ_2 должны быть одинаковы. Они называются двукратно вырожденными колебаниями. Для более сложных нелинейных молекул установление возможных типов колебаний является сложной задачей, решению которой посвящена специальная область квантовой химии – теория колебаний молекул.

3.12. Классические и квантовые представления о системе. Характеристические температуры.

Согласно классической механике энергия частицы может принимать любое значение и меняться непрерывно. Квантовая механика устанавливает дискретный характер изменения энергии частицы, т.е. она может принимать только некоторые фиксированные значения. Классическую теорию можно рассматривать как предел, к которому стремится квантовая теория при уменьшении до нуля величины ΔE_i между соседними уровнями энергии.

На практике условие применимости классических представлений является менее жёстким. Не обязательно, чтобы $\Delta E_i \rightarrow 0$, достаточно, чтобы выполнялось условие $\Delta E_i \ll kT$, или

$$\frac{\Delta E_i}{k} \ll T. \quad (3.35)$$

При $\Delta E_i \ll kT$ функция $\exp(-E_i/kT)$ будет уменьшаться при увеличении номера "i" очень медленно, поэтому значительный вклад в статсумму будут давать и возбуждённые уровни с большим номером "i". Они все будут вносить существенный вклад в термодинамические величины. Поскольку число этих уровней велико, и все они заселены, то квантовый характер молекулярного движения затушёвывается, энергия изменяется как бы непрерывно.

Обычно для разных видов движения величина ΔE_i может быть представлена в виде

$$\Delta E_i = \Delta E \cdot f(i),$$

где $f(i)$ – функция, зависящая только от квантовых чисел, ΔE – постоянная, характеризующая данный вид движения.

Величина $\Theta = \frac{\Delta E}{k}$ называется характеристической температурой

для данного вида движения. Величина ΔE_i может зависеть от набора квантовых чисел и поэтому на практике критерий применимости классических представлений (3.35) заменяют менее точным, но более удобным:

$$T \gg \Theta \tag{3.36}$$

Критерий применимости классических представлений в молекулярно – кинетической теории совпадает с условиями, когда при подсчёте статсумм суммирование может быть заменено интегрированием. Если неравенства (3.35) и (3.36) не выполняются, то статсумму нельзя заменять интегралом. В этом случае для расчёта термодинамических функций следует пользоваться только формулами квантовой молекулярно – кинетической теории.

Рассмотрим отдельные виды движения молекулы:

1) Поступательное движение.

Величину ΔE для поступательного движения вдоль одной координаты можно найти из формулы (3.15)

$$(\Delta E_x)_i = \frac{h^2}{8l_x^2 m} \cdot (2i_x + 1) = \frac{h^2 \cdot N_A}{8l_x^2 \cdot M} (2i_x + 1),$$

где M – молекулярный вес газа, l_x – расстояние вдоль координаты X , доступное для движения молекулы. Тогда величина характеристической температуры поступательного движения равна

$$\Theta_{\text{пост}} = \frac{h^2 \cdot N_A}{8l_x^2 \cdot M \cdot k} = \frac{\Delta E}{k}. \quad (3.37)$$

Вычислим эту величину для атома водорода ($M = 1$ г/моль) при размерах системы порядка 1 см:

$$\Theta_{\text{пост}} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot 10^{-3} \text{ кг / моль} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж / К}} \approx 10^{-18} \text{ К}.$$

Это означает, что для всех, интересующих нас, температур $T \gg \Theta_{\text{пост}}$ и вклад поступательного движения в энергию системы всегда классический, т.е. $1,5RT$. Вклад в теплоёмкость поступательного движения будет, соответственно, равен $1,5R$.

2) Вращательное движение.

Для вращательного движения характеристическая температура, называемая вращательной температурой, довольно просто рассчитывается в случае двухатомной молекулы и даётся выражением

$$\Theta_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot J \cdot k} = \frac{h^2 \cdot N_A}{8\pi^2 \cdot M_{\text{пр}} \cdot r^2 \cdot k}, \quad (3.38)$$

где $J = \mu \cdot r^2$ – момент инерции молекулы, r – межатомное расстояние, $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ – приведённая масса молекулы, $M_{\text{пр}}$ – приведённый молекулярный вес.

В случае многоатомной нелинейной молекулы можно ввести характеристическую температуру вращательного движения в виде

$$\Theta_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot J_{\text{min}} \cdot k},$$

где J_{min} – минимальное значение момента инерции молекулы относительно одной из трёх главных осей вращения. Такой выбор приводит к оценке максимальной вращательной температуры для нелинейной молекулы

Подставив в формулу (3.38) значения фундаментальных констант, получим простое выражение для оценки величины $\Theta_{\text{вр}}$:

$$\Theta_{\text{вр}} \cong \frac{24}{M_{\text{нр}}[\text{г/моль}]r^2[\text{А}^{\circ}]}$$

Оценим значение вращательной температуры для молекулы водорода. Остальные молекулы будут характеризоваться меньшей величиной $\Theta_{\text{вр}}$.

$$M_{\text{нр}} = \frac{1 \cdot 1}{1+1} = 0,5 \text{ г/моль}, r = 0,74 \text{ А}^{\circ}, \text{ тогда}$$

$$\Theta_{\text{вр}} = \frac{24}{0,5 \cdot (0,74)^2} \cong 87 \text{ К}.$$

Для молекулы NO $\Theta_{\text{вр}}$ уменьшается более чем на порядок:

$$M_{\text{нр}} = \frac{14 \cdot 16}{14+16} = 7,5 \text{ г/моль}, r = 1,15 \text{ А}^{\circ}, \Theta_{\text{вр}} = \frac{24}{7,5 \cdot 1,3} \approx 2,5 \text{ К}.$$

Более тяжёлые молекулы имеют значения $\Theta_{\text{вр}}$ ещё меньшие. Поэтому при температурах $\geq 273 \text{ К}$ для вращательного движения можно пользоваться классическим приближением при расчётах энергии, теплоёмкости и статсуммы.

3) Колебательное движение.

Колебательное движение атомов в молекуле относится к внутреннему движению. Нелинейная молекула представляется как набор $(3n-6)$ гармонических осцилляторов или $(3n-5)$ осцилляторов для линейной молекулы. Основные частоты колебаний этих осцилляторов в молекулах лежат в диапазоне $10^{12} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Энергия кванта

$$h\nu = E_{v+1} - E_v = \Delta E,$$

соответствующего этим частотам колебаний, лежит в пределах $6 \cdot 10^{-22} \div 6 \cdot 10^{-20}$ Дж. Тогда характеристическая колебательная температура равна

$$\Theta_{\text{кол}} \cong \frac{h\nu}{k} = \frac{6 \cdot (10^{-22} \div 10^{-20}) \text{ Дж}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}} \cong 50 \div 5000 \text{ К}. \quad (3.39)$$

Для большинства молекул $\Theta_{\text{кол}}$ лежит в интервале 1500 – 4000 К. При комнатной температуре ($T = 293$ К) почти все молекулы находятся на нулевом, невозбуждённом колебательном уровне, следовательно, с хорошей точностью можно принять $Z_{\text{кол}} = 1$ для каждого осциллятора. Вклад в энергию и теплоёмкость колебаний в этих условиях можно считать для оценок равным нулю. Только при температурах $T \geq \Theta_{\text{кол}}$ каждое колебание вносит в энергию $\sim RT$, в теплоёмкость - $\sim R$. Точный вклад гармонического осциллятора в теплоёмкость при $T = \Theta_{\text{кол}}$ равен $0,92R$.

В таблице 3.1. приведены значения волновых чисел для некоторых связей характеризующие валентные и деформационные колебания. Волновое число ω определяется как частота колебания, делённая на скорость света c

$$\omega = \frac{\nu}{3 \cdot 10^{10}} = \frac{1}{\lambda} \text{ см}^{-1}.$$

Значение

$$\Theta_{\text{кол}} = \frac{c \cdot h}{k} \cdot \omega = \frac{3 \cdot 10^{10} \cdot 6,62 \cdot 10^{-27}}{1,38 \cdot 10^{-16}} \cdot \omega = 1,438 \cdot \omega \text{ [К]}.$$

Таблица 3.1. Характерные волновые числа валентных и деформационных колебаний некоторых связей в молекулах

Колебания растяжения (валентные колебания)		Изменения угла связи (деформационные колебания)	
Связь	ω см ⁻¹	связь	ω см ⁻¹
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3000	$\equiv\text{C}-\text{H}$ 	700
$-\text{O}-\text{H}$	3700		1600
$\text{C}=\text{O}$	2100	$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ 	300
$=\text{C}=\text{O}$	1700		1450
$=\text{C}=\text{C}$	1650		1450

4) Электронное движение.

Энергии возбуждения электронных уровней атомов и молекул лежат обычно в интервале $\Delta E = 1 \div 10 \text{ эв} = 1,6 \cdot 10^{-19} \div 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$. Поэтому характеристическая температура для электронного движения

$$\Theta_{эл} = \frac{\Delta E}{k} = \frac{1,6 \cdot (10^{-19} \div 10^{-18}) \text{ Дж}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}} \approx 10^4 \div 10^5 \text{ K}. \quad (3.40)$$

Отсюда следует, что при $T \leq 1000 \text{ K}$ как правило должен быть заселён только основной невозбуждённый электронный уровень и статсумма электронного движения равна статистическому весу g_0 основного уровня. Для большинства двухатомных молекул $g_0 = 1$. Есть и исключения из этого правила.

Лекция 12

20. 11. 2003 г.

3.13. Теплоёмкость идеальных газов

3.14. Внутреннее вращение в многоатомных молекулах

3.13. Теплоёмкость идеальных газов

По определению теплоёмкость при постоянном объёме

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

Подставляя в эту формулу выражение (3.28) для внутренней энергии через молекулярную статсумму и разделив на N_A , получим для молекулы

$$C_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V. \quad (3.41)$$

Используя выражение (3.13), из (3.41) вытекает

$$C_V = C_{V, \text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{эл}}.$$

При очень низких температурах $T \ll \Theta_{\text{пост}}, \Theta_{\text{вр}}, \Theta_{\text{кол}}, \Theta_{\text{эл}}$, когда заселены только самые низкие уровни поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергии, с хорошей точностью можно считать $Z_{\text{пост}} = Z_{\text{вр}} = Z_{\text{кол}} = 1$, $Z_{\text{эл}} = g_0$. Тогда согласно (3.41) имеем $C_V = 0$.

При повышении температуры до $T \approx \Theta_{\text{пост}}$ начинают «размораживаться» и заселяться энергетические уровни поступательного движения. При этом $U_{\text{пост}}$ и $C_{V, \text{пост}}$ начинают монотонно увеличиваться и при $T \gg \Theta_{\text{пост}}$ достигают значений $U_{\text{пост}} = 3/2 kT$ и $C_{V, \text{пост}} = 3/2 k$ как для линейных, так и для нелинейных молекул. Следует ещё раз упомянуть, что для большинства систем поступательная температура крайне мала. Например, для атомов водорода, находящихся в сосуде с $l = 1$ см, $\Theta_{\text{пост}} \approx 10^{-18}$ К.

Дальнейшее повышение температуры до $T \approx \Theta_{вр}$ приводит к возбуждению вращательных уровней и увеличению вращательной энергии и теплоёмкости от нуля до значений соответственно $\frac{1}{2} kT$ и $\frac{1}{2} k$ на каждую вращательную степень свободы. У линейных молекул обе вращательные степени свободы возбуждаются при одной температуре, а у нелинейных молекул с различными главными моментами инерции J_1, J_2, J_3 – при разных температурах. При $T \gg \Theta_{вр}$ вращательная теплоёмкость линейных молекул становится равной k , а нелинейных молекул – равной $3/2 k$. Для большинства молекул по порядку величины $\Theta_{вр} = 10$ К.

При увеличении температуры до значений $T = \Theta_{кол}$ начинают возбуждаться колебательные степени свободы. Энергия одного колебания, отсчитанная от минимума кривой потенциальной энергии, изменяется при этом от $\frac{1}{2} h\nu$ при $T \ll \Theta_{кол}$ до $\frac{1}{2} h\nu + kT$ при $T \gg \Theta_{кол}$. Если отсчитывать энергию от нулевого колебательного уровня

то её значение даётся формулой (3.28) $U_{i,кол} = \frac{h\nu_i}{e^{kT} - 1}$, и для одного

нормального колебания получим

$$C_{i,кол} = \frac{dU_{i,кол}}{dT} = \frac{d}{dT} \left(k \frac{\Theta_i}{e^{\frac{\Theta_i}{T}} - 1} \right) = k \frac{\left(\frac{\Theta_i}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\Theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_i}{T}} - 1\right)^2}.$$

Колебательная теплоёмкость, приходящаяся на одну степень свободы, при увеличении температуры от $T = 0$ К до $T \gg \Theta_i$ меняется от $C_{кол} = 0$ до $C_{кол} = k$. Если молекула имеет f степеней свободы колебательного движения, то переходя к молю молекул запишем вклад всех колебаний в мольную теплоёмкость

$$C_{кол} = R \cdot \sum_{i=1}^f \frac{\left(\frac{\Theta_i}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\Theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_i}{T}} - 1\right)^2}.$$

В результате возбуждения всех колебательных степеней свободы теплоёмкость линейных молекул увеличивается на $(3n - 5) \cdot k$, а нелинейных молекул на $(3n - 6) \cdot k$. Можно записать значения предельной теплоёмкости C_V линейных и нелинейных молекул, состоящих из n атомов при температурах $T \gg \Theta_{кол}$:

Линейная молекула

$$C_V = 3/2 \cdot k + k + (3n - 5) \cdot k = (3n - 2,5) \cdot k.$$

Нелинейная молекула

$$C_V = 3/2 \cdot k + 3/2 \cdot k + (3n - 6) \cdot k = (3n - 3) \cdot k.$$

Для мольных количеств идеального газа в этих условиях имеем

$$\text{Линейные молекулы} \quad C_V = (3n - 2,5) \cdot R. \quad (3.42)$$

$$\text{Нелинейные молекулы} \quad C_V = (3n - 3) \cdot R. \quad (3.43)$$

Как уже отмечалось, для большинства многоатомных молекул значения $\Theta_{\text{кол}}$ лежат в интервале температур $50 \div 5000$ К.

Повышение температуры до $T \approx \Theta_{\text{эл}} = (10^4 \div 10^5)$ К могло бы вызвать возбуждение степеней свободы, связанных с электронным движением. Но большинство молекул при таких высоких температурах диссоциирует на атомы. Поэтому, за очень редким исключением, влияние электронного движения на теплоёмкость молекул можно не учитывать.

Из формулы (3.41) видно, что в общем случае выражение для зависимости C_V от T весьма громоздко и для практического использования неудобно, особенно в случае многоатомных молекул. Поэтому результаты теоретического расчёта и экспериментальных измерений теплоёмкости C_V или C_p представляют обычно в виде полиномов

$$C_V = a + bT + cT^2, \quad (3.44)$$

или

$$C_V = a + bT + c' / T^2. \quad (3.45)$$

Эмпирические коэффициенты a , b , c и c' приводятся в термодинамических справочниках. Их значения зависят от природы газа и могут меняться при переходе от одного температурного интервала к другому. Аналогичные формулы используются при описании зависимости C_V от T для твёрдых тел и жидкостей. На рис 3.3 приведено изменение вклада в теплоёмкость газа линейной трёхатомной молекулы при разных температурах. На рис. 3.4 дана качественная зависимость молярной теплоёмкости вещества от температуры для твёрдого, жидкого и газообразного состояния.

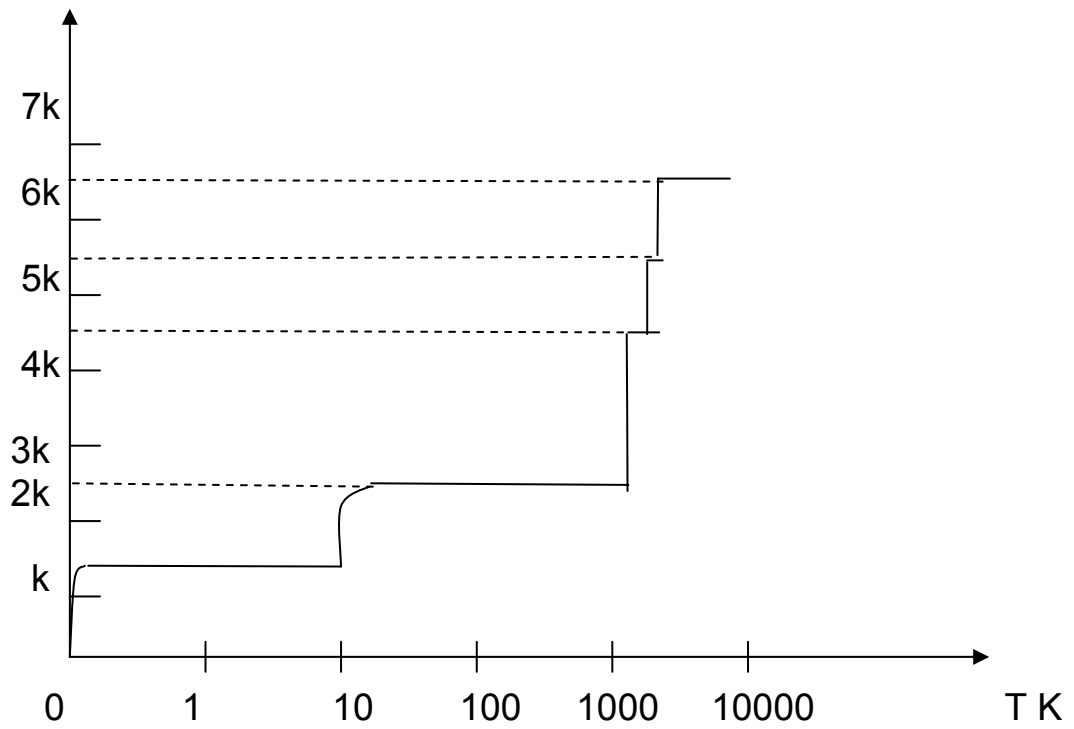


Рис. 3.3. Зависимость вклада в теплоёмкость поступательного, вращательного и колебательного движений линейной трёхатомной молекулы (CO_2) от температуры.

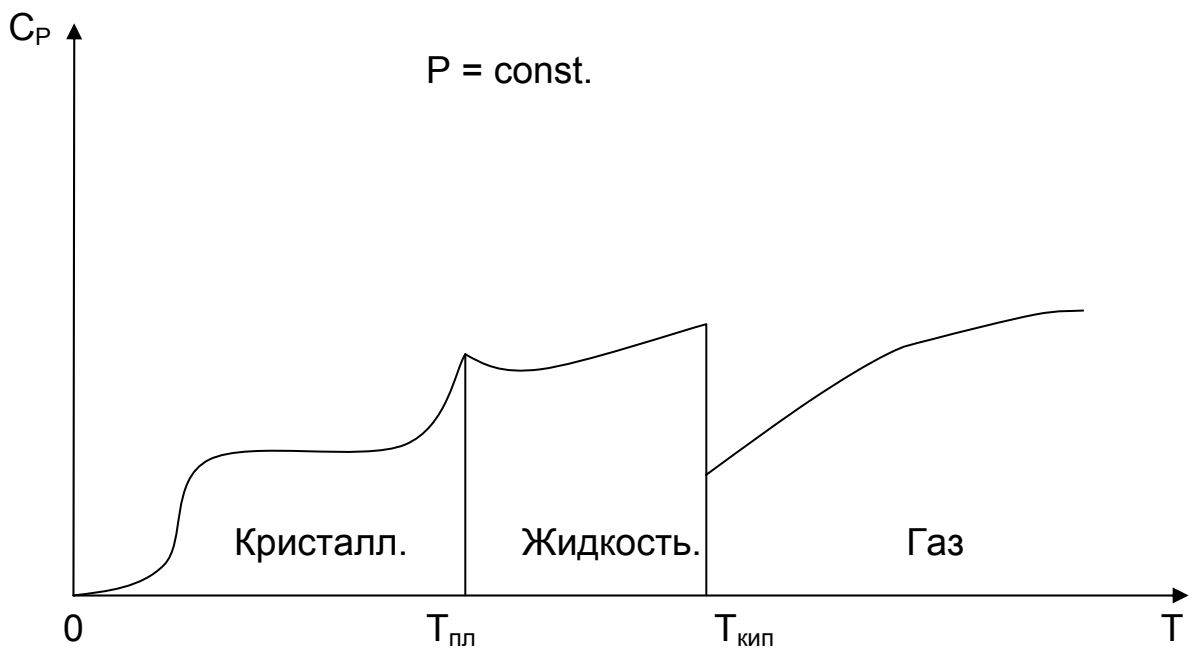


Рис. 3.4. Зависимость теплоёмкости при постоянном давлении C_p вещества от температуры.

3.14. Внутреннее вращение в многоатомных молекулах

В некоторые сложные многоатомные молекулы, особенно органические, входят отдельные группы или радикалы, имеющие характер самостоятельных групп. Молекула этана C_2H_6 состоит из двух групп CH_3 . Молекула этилена C_2H_4 представляет собой образование из двух групп CH_2 , а диметилацетилен $H_3C-C\equiv C-CH_3$ содержит две группы CH_3 и углеродный остов. Взаимодействие между водородными атомами приводит к минимуму потенциальной энергии CH_2 и CH_3 групп только при вполне определённой взаимной ориентации. В молекуле этана потенциальная энергия имеет минимум, когда обе группы CH_3 расположены зеркально друг относительно друга. Также минимуму потенциальной энергии будут соответствовать повороты одной группы относительно другой на 120° или на 240° , как показано на рис.3.5.

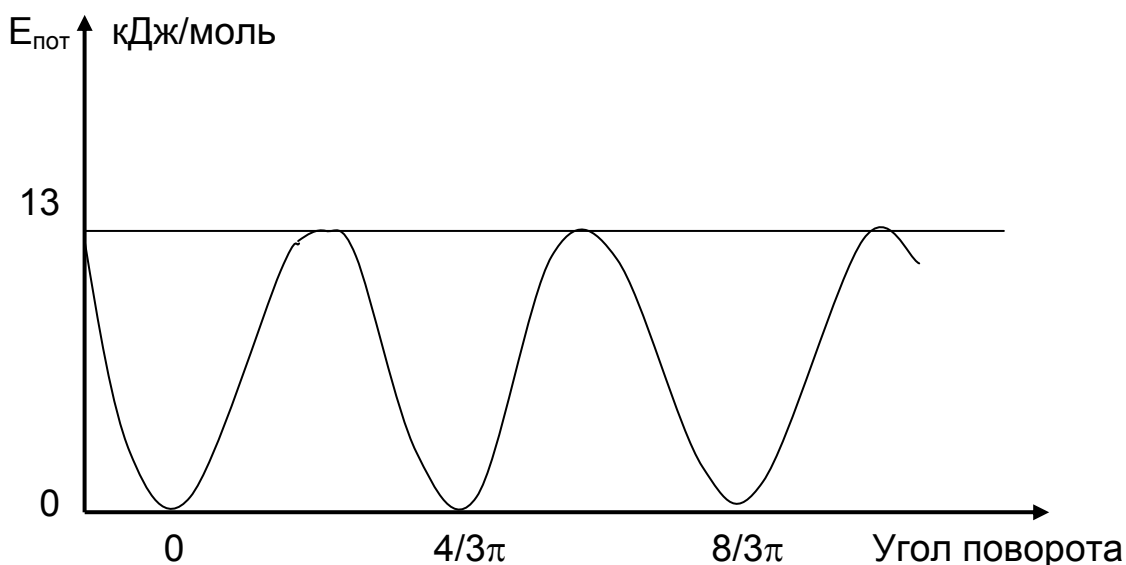


Рис. 3.5. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия CH_3 групп в молекулах этана.

При смещении из положения равновесия, когда одна группа поворачивается относительно другой, потенциальная энергия возрастает и возникает сила, стремящаяся вернуть молекулу в равновесное положение. При этом возникают вращательные колебания вокруг оси молекулы. Величина потенциального барьера, препятствующая внутреннему вращению достигает, как правило, величины более 10 кДж/моль. Так для этана этот барьер составляет 13,2 кДж/моль, для CH_2 групп в этилене около 50 кДж/моль, т. е. порядка нескольких десятков кДж/моль.. При 300 К $RT = 2,49$ кДж/моль, поэтому при комнатных температурах в большинстве случаев вращение отдельных групп является заторможенным. Причём для двойных и тройных связей внутреннее вращение почти нацело подавляется. При низких температурах

происходят вращательные колебания небольшой амплитуды. Термодинамические функции для заторможенного вращения определяются с помощью специально составленных таблиц при обязательном знании величины потенциального барьера. Нахождение этой величины из спектроскопических данных весьма затруднительно.

При наличии свободного внутреннего вращения молекулярная вращательная статсумма $Z'_{вр}$ будет равна

$$Z'_{вр} = Z_{вр} \cdot Z_{внутр. вр.}$$

Статсумма внутреннего вращения

$$Z_{внутр.вр} = \left(\frac{8\pi^3 kT J_{внутр.вр}}{h^2 \cdot \sigma^*} \right)^{1/2}, \quad (3.46)$$

где $J_{внутр.вр}$ – приведённый момент инерции внутреннего вращения, σ^* – число симметрии внутреннего вращения.

Для случая двух групп, вращающихся относительно одной из осей молекулы, приведённый момент инерции определяется уравнением

$$J_{внутр.вр} = \frac{J_A \cdot J_B}{J_A + J_B},$$

где J_A и J_B – моменты инерции групп, вращающихся вокруг этой оси.

Число симметрии внутреннего вращения равно числу положений максимального притяжения между атомами и вращающимися группами при повороте на 360° . Например, для этана при повороте одной группы CH_3 относительно другой на 360° вокруг оси C—C водородные атомы трижды занимают положение максимального сближения. Величина $\sigma^* = 3$ в молекуле этана.

После вычисления статсуммы внутреннего вращения по (3.46) вычисляется соответствующий вклад внутреннего вращения в термодинамические величины. Этот вклад прибавляется к соответствующему термодинамическому свойству, обусловленному другими движениями. При наличии свободного вращения часть колебательных степеней свободы молекулы заменяется вращательными. В большинстве случаев вклад внутреннего вращения в термодинамические величины, особенно при умеренных температурах, мал и его часто можно не учитывать.

Лекция 13

27. 11. 2003 г.

3.15. Определение энтропии из калориметрических измерений.

3.16. Энтропия и вероятность. Формула Больцмана.

3.16.1. Определение постоянной в формуле Больцмана.

3.15. Определение энтропии из калориметрических измерений.

Для обратимых процессов, протекающих при постоянном объёме или при постоянном давлении, изменение энтропии даётся формулами

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обратим}}}{T} = \frac{C_V \cdot dT}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T},$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обратим}}}{T} = \frac{C_P \cdot dT}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

Интегрируя эти соотношения, получим

$$S = \int_0^T \frac{C_V dT}{T} = \int_0^T C_V d \ln T, \quad V = \text{const.} \quad (3.47)$$

$$S = \int_0^T \frac{C_P dT}{T} = \int_0^T C_P d \ln T, \quad P = \text{const.} \quad (3.48)$$

Формулы (3.47) и (3.48) показывают, что температурная зависимость энтропии определяется теплоёмкостью системы и её температурной зависимостью. Эти формулы являются основными при расчёте энтропии вещества на основе эксперимента. Чтобы использовать (3.47) и (3.48) для расчёта энтропии, нужно знать теплоёмкость данного вещества в кристаллическом состоянии вплоть до очень низких температур. В этой области температур (~100 К – 0 К) измерения теплоёмкости вещества затруднительны, поэтому для описания температурной зависимости теплоёмкости можно использовать формулу Дебая

$$C = \alpha \cdot T^3,$$

где α - некоторая постоянная, значение которой можно рассчитать или определить из опыта. Кроме этого нужно знать теплоты фазовых переходов. По этим данным можно вычислить, например, энтропию газа при некоторой температуре T по уравнению

$$S = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{P(тв.тело)}}{T} dT + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{P(жидкость)}}{T} dT + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_{P(газ)}}{T} dT + \sum_i \frac{\Delta_i H}{T_i}. \quad (3.49)$$

В (3.49) член $\sum_i (\Delta_i H/T_i)$ характеризует изменение энтропии в результате фазовых переходов и включает в себя изменение энтропии при фазовых превращениях кристаллических модификаций твёрдого тела, плавлении и испарении. Одна из возможных графических иллюстраций приведенной формулы дана на рисунке 3.6.

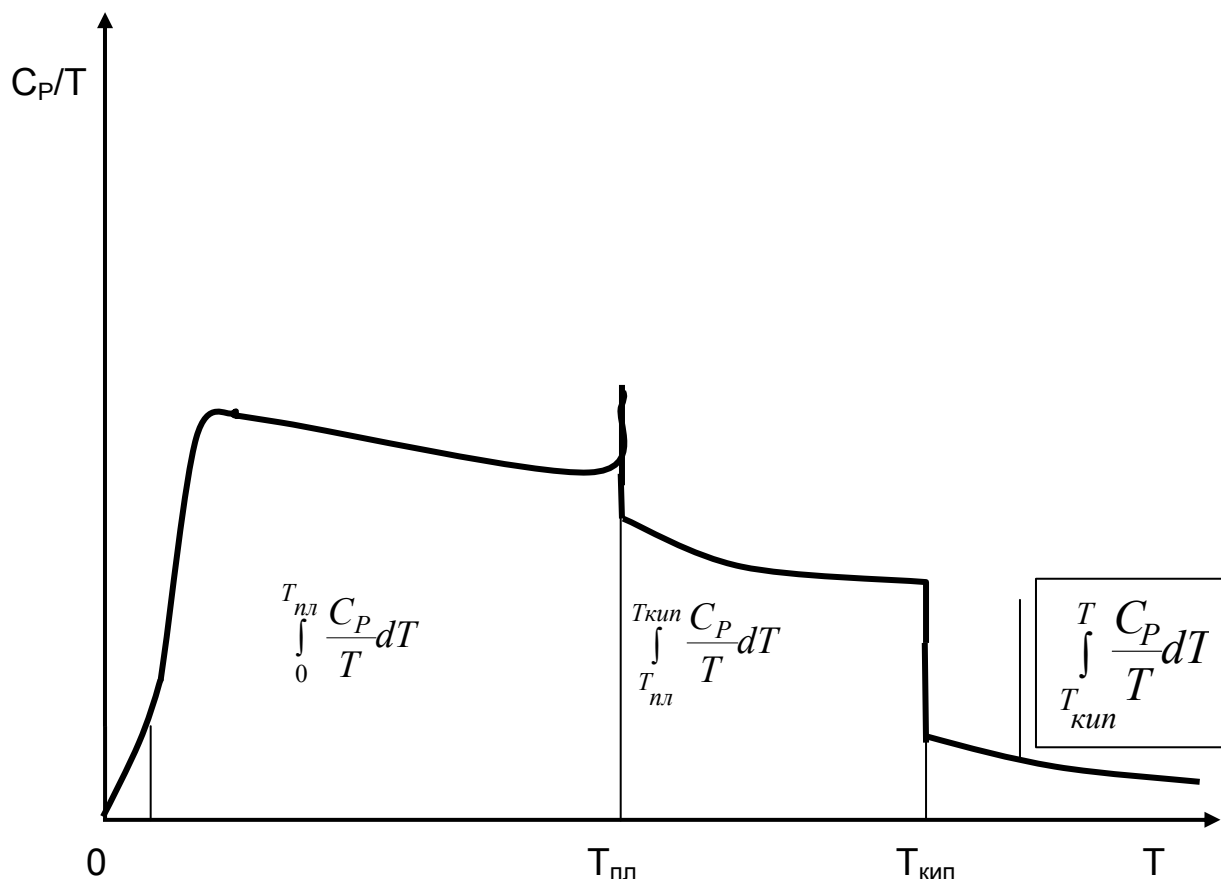


Рис 3.6. Качественная зависимость величины C_p/T от температуры в случае отсутствия фазового перехода в твёрдом состоянии.

Приведём значения вкладов различных движений в энтропию метана и сравним рассчитанную статистическим методом виртуальную энтропию метана с табличным значением, полученным по формуле (3.49)

Таблица 3.2. Виртуальная энтропия метана и значения её составляющих в Дж/(моль·К).

T, K	S _{пост}	S _{вр}	S _{кол}	S _{эл}	S _{расч}	S _{табл}
298,15	143,4	42,3	0,4	0	186,1	186,2
1000	168,6	57,6	21,5	0	247,7	248,1
2000	183,0	66,2	56,7	0	305,9	306,5

3.16. Энтропия и вероятность. Формула Больцмана.

Связь между энтропией и вероятностью была установлена Больцманом и выражается формулой, носящей имя этого учёного.

Больцман Людвиг (1844 – 1906) – австрийский физик – теоретик, основоположник классической статистической физики. Окончил Венский университет в 1866 г. Основные достижения: распределение молекул по энергиям; кинетическое уравнение газов, связь энтропии физической системы с вероятностью её состояния; доказательство статистического характера второго начала термодинамики; H – теорема Больцмана; теоретически открыл закон теплового излучения Стефана – Больцмана; из термодинамических соображений вывел существование давления света. В течении своей работы терпел непрерывные нападки со стороны противников кинетической теории газов и это вызвало у Больцмана манию преследования. Возможно, поэтому он покончил жизнь самоубийством. На могильной плите нет слов, только знаменитая формула:

$$S = k \cdot \ln W$$

Однако, доказательство этой формулы, данное самим Больцманом, не очень наглядно. Поэтому в разных книгах приводятся доказательства, отличающиеся от доказательства Больцмана и различающиеся между собой. Одно из них наглядно и отличается простотой. В нём предполагается априорная связь между энтропией и вероятностью, потому что эти две величины изменяются в одном направлении. С одной стороны, согласно принципу Клаузиуса, всякая изолированная система эволюционирует так, что её энтропия всегда возрастает. А с другой, эта эволюция естественно направлена всегда к более вероятным состояниям. То есть в изолированной системе при самопроизвольном процессе вероятность последовательных состояний системы растёт вместе с энтропией этих состояний. Тогда можно записать

$$S = f(W),$$

где W – вероятность, а f – некоторая возрастающая функция. Вид этой функции можно установить, если использовать свойства энтропии и вероятности. Энтропия системы равна сумме энтропий составляющих систему частей. Вероятность состояния системы равна произведению вероятностей состояния составляющих систему частей. Предположим, что число компонент системы равно двум. Тогда

$$S = S_1 + S_2,$$

$$W = W_1 \cdot W_2,$$

где индексы 1 и 2 соответствуют двум компонентам системы. Отсюда следует

$$f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

Продифференцируем последнее уравнение последовательно по W_1 и W_2 . Получим

$$W_2 \cdot f'(W_1 \cdot W_2) = f'(W_1),$$

$$f'(W_1 \cdot W_2) + W_1 \cdot W_2 f''(W_1 \cdot W_2) = 0.$$

Последнее выражение перепишем в виде

$$f'(W) + W \cdot f''(W) = 0.$$

Общее решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$f(W) = a \cdot \ln W + C,$$

где a и C – постоянные интегрирования. Отвлекаясь от постоянной C и учитывая соотношение $f(W) = S$, получим формулу Больцмана

$$S = a \cdot \ln W. \tag{3.50}$$

Энтропия системы в некотором состоянии пропорциональна логарифму вероятности этого состояния.

Это доказательство основано на произвольной гипотезе. Из того, что две величины изменяются всегда в одном и том же направлении не следует обязательная связь между ними. Наличие такой связи серьёзно подтверждалось бы, если перемена направления изменения одной величины влекло бы за собой перемену направления изменения другой.

Однако эти две величины в изолированной системе при самопроизвольных процессах могут только возрастать. Ничто не мешает принять и гипотезу о независимом их изменении, так как энтропия не единственная физическая величина, изменяющаяся всегда в одном направлении. Другой пример необратимой эволюции даёт расширяющаяся вселенная и никто не пытается пока связать её с понятием вероятности. Это серьёзный аргумент против безоговорочного принятия основной гипотезы рассмотренного доказательства. Поэтому полученный выше результат можно сформулировать так: *если энтропия некоторого состояния и вероятность этого состояния связаны между собой, то соотношение между ними имеет форму (3.50).*

В (3.50) фигурирует постоянная a , которая есть просто коэффициент пропорциональности. Больцман показал, что коэффициент a имеет вполне определённое значение. Это обстоятельство свидетельствует о том, что формула (3.50) уже не формальное соотношение, выведенное из произвольной гипотезы, а получает вполне конкретный смысл и сама гипотеза оказывается подтверждённой.

3.16.1. Определение постоянной в формуле Больцмана.

Уточним понятие вероятности W . Рассмотрим идеальный газ, имеющий N молекул и находящийся в состоянии, которое характеризуется с давлением P и объёмом V . Но знание макроскопического состояния ничего не говорит о положении и скорости каждой молекулы. Это означает, что данное макроскопическое состояние может быть реализовано очень большим числом различных микросостояний. Состояние каждой из N молекул определяется 6-ю параметрами: положение – значениями трёх её координат, скорость – тремя её составляющими по направлению трёх осей координат. Гипотеза молекулярного хаоса или элементарного беспорядка требует независимости параметров каждой молекулы от параметров других молекул. Микроскопическое состояние рассматриваемого газа в данный момент времени определяет совокупность $6N$ параметров. Однако макроскопическое состояние газа зависит от значительно меньшего числа параметров. Это состояние зависит от кинетической энергии молекул, а не от направления их скоростей, и с другой стороны из-за одинаковости молекул перестановка их кинетических энергий не меняет макроскопического состояния газа.

Данное макроскопическое состояние может быть реализовано некоторым числом микросостояний. Микросостояние означает некоторое распределение, где каждая различимая (по Больцману) молекула имеет данную кинетическую энергию и все микросостояния, согласно гипотезе, равновероятны. Ясно, что из двух состояний то, которое может быть реализовано с помощью большего числа микросостояний, имеет большую

вероятность. **Термодинамическая вероятность состояния W выражается числом микросостояний, позволяющих реализовать это состояние.** Величину W иногда называют статистическим весом или просто вероятностью состояния.

Предположим, что соотношение (3.50) универсальное и коэффициент a имеет одно и то же значение для всех процессов, сопровождающихся изменением энтропии. Тогда значение a , полученное при исследовании выбранного процесса, можно подставить в (3.50). что придаст ему необходимую определённость.

Рассмотрим идеальный газ, содержащий 2 моля, т. е. $2N_A$ молекул, в сосуде объёма $2V$. Мысленно разделим сосуд на две равные части А и В. Перегородок в сосуде нет. Рассмотрим только положения молекул, т.е. их распределение между этими частями сосуда. Молекулы все одинаковы и каждое распределение определяется числом молекул n , находящихся в части А. Число молекул в части В равно тогда $2N - n$. Опустим для простоты записей индекс «А», обозначающий число Авогадро. Состояние, определяемое числом молекул n в части А, может быть реализовано с помощью микросостояний, число которых определяется числом сочетаний из $2N$ молекул по n

$$W = C_{2N}^n = \frac{(2N)!}{(2N-n)!n!}$$

Значение W максимально при $N = n$, т.е. при равномерном распределении газа между частями А и В. Такое распределение наиболее вероятно. Число микросостояний, позволяющих его реализовать, равно

$$W = C_{2N}^N = \frac{(2N)!}{(N!)^2}$$

Следовательно, всякое распределение, в котором число n отлично от N будет стремиться к такому распределению, когда $n = N$.

Возьмём в качестве начального состояния очень маловероятное, когда все молекулы сосредоточены в части А сосуда. Получим для такого состояния $W_1 = 1$. Конечное, наиболее вероятное состояние, как показано выше, имеет вероятность

$$W_2 = \frac{(2N)!}{(N!)^2}$$

Подставляя эти два значения термодинамической вероятности в (3.50), получим

$$S_2 - S_1 = a(\ln W_2 - \ln W_1) = a \left(\ln \frac{(2N)!}{(N!)^2} - \ln 1 \right).$$

Используя приближённую формулу Стирлинга при больших N [$\ln(N!) = N(\ln N - 1)$], находим

$$S_2 - S_1 = a[\ln(2N)! - 2 \ln(N!)] = 2aN \ln 2.$$

В то же время при изотермическом процессе расширения двух молей идеального газа от объёма V к объёму $2V$ изменение энтропии равно

$$S_2 - S_1 = 2R \ln 2.$$

Приравнивая эти два изменения энтропии и учитывая, что $N = N_A$, получим

$$a = \frac{R}{N_A} = k,$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К есть постоянная Больцмана. Подставляя это значение a в (3.50) получаем

$$S = k \cdot \ln W. \tag{3.51}$$

Энтропия, соответствующая данному состоянию, равна произведению постоянной Больцмана на натуральный логарифм термодинамической вероятности этого состояния. Приведённое доказательство нельзя считать достаточно общим, так как оно выполнено для достаточно простого случая. Было рассмотрено только пространственное распределение молекул, а не их кинетические энергии. Но последовательное усложнение рассматриваемой системы всё равно приводит к соотношению (3.51).