

# Содержание

<b>1. Постулаты феноменологической термодинамики</b>	<b>2</b>
1.1. Постулаты о равновесии и температуре	2
1.2. Уравнения состояния	3
1.3. I начало термодинамики	5
1.4. Термохимия	8
1.5. II начало термодинамики	9
1.6. Вычисление энтропии и III начало термодинамики	12
<b>2. Характеристические функции и исследование равновесий</b>	<b>15</b>
2.1. Характеристические функции и термодинамические потенциалы	15
2.2. Устойчивость термодинамических равновесий	18
2.3. Химические равновесия	20
2.4. Термодинамика растворов	24
2.5. Фазовые равновесия	30
2.6. Фазовые переходы	39
2.7. Адсорбция	41
<b>3. Статистическая термодинамика. Общие положения</b>	<b>44</b>
3.1. Классическая статистическая механика	44
3.2. Квантовая статистическая механика	46
3.3. Распределения Гиббса	47
3.4. Статистические аналоги термодинамических величин	50
3.5. Распределение Максвелла-Больцмана	52
3.6. Распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна	56
<b>4. Статистическая термодинамика. Приложения</b>	<b>58</b>
4.1. Одноатомный идеальный газ	58
4.2. Двухатомный идеальный газ	60
4.3. Многоатомный идеальный газ	64
4.4. Ферми- и Бозе-газы. Вырожденный идеальный газ	66
4.5. Реальный газ. Газ Ван-Дер-Ваальса	67
4.6. Идеальный кристалл	70
<b>5. Линейная термодинамика необратимых процессов</b>	<b>75</b>
5.1. Основные понятия	75
5.2. Примеры	78

© Himer, 2003-2005

Вопросы, предложения и замечания можно направлять по e-mail [himer2001@mail.ru](mailto:himer2001@mail.ru) или бросать в ICQ 257457884

# 1. Постулаты феноменологической термодинамики

## 1.1. Постулаты о равновесии и температуре

**Определение:** объектом исследования термодинамики является всякий набор (система) макроскопических тел, который ограничен реальной или воображаемой поверхностью, называемой *контрольной поверхностью*. Свойства контрольной поверхности позволяют разделить все системы на *открытые* (есть обмен массой и энергией), *замкнутые* (есть обмен энергией, но нет обмена массой), *адиабатически замкнутые* (нет обмена массой и теплом, но есть обмен другими видами энергии) и *изолированные* (нет обмена ни массой, ни энергией).

**Определение:** функцию параметров состояния системы  $f(x_1, \dots, x_n)$  называют *функцией состояния*, если

$$\oint df = 0, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}, \quad (1.1.1)$$

где  $\oint$  обозначает интеграл по замкнутому контуру.

**Постулат о равновесии:** любая изолированная система за конечный промежуток времени приходит к равновесию и, при отсутствии внешних воздействий, бесконечно долго остаётся в состоянии *равновесия*, то есть состоянии, при котором все параметры, описывающие эту систему, сохраняют свои значения неизменными в течение сколь угодно большого промежутка времени, а их потоки через всякий элемент контрольной поверхности равны нулю. Состояние, при котором значения этих параметров сохраняются, но существует их ненулевой поток через какой-либо элемент контрольной поверхности, называют *стационарным*.

**Определение:** параметры, которые описывают систему, находящуюся в состоянии равновесия, называют *термодинамическими переменными*. Термодинамические переменные можно разделить на *экстенсивные* (зависящие от количества вещества —  $V, m$ ) и *интенсивные* ( $p, T, \rho$ ). Функции термодинамических переменных называют *термодинамическими функциями состояния*, а уравнения, связывающие такие переменные, — *уравнениями состояния*. В свою очередь, среди уравнений состояния выделяют *термические* (включающие температуру) и *калорические* (содержащие энергетические переменные —  $U, H$ ). Таким образом, если рассмотреть пространство всех возможных значений параметров состояния, то окажется, что термодинамика действует только в его особом подпространстве, которое описывает равновесное состояние системы и называется *термодинамическим подпространством*.

**Определение:** процесс относят к *термодинамическим*, если  $\frac{dx_i}{dt} \ll \frac{\Delta x_i}{\tau}$ , где  $x_i$  — параметр состояния,  $\frac{\Delta x_i}{\tau}$  — скорость установления равновесия, а  $\tau$  — *время релаксации*, то есть время, за которое  $\Delta x_i$  уменьшается в  $e$  раз. Таким образом, всякий термодинамический процесс является последовательностью равновесных состояний (протекает *квазистатически*), поэтому часто термодинамические процессы называют *равновесными*.

**Постулат о температуре:** существует функция состояния, называемая *температурой*, которая принимает одно и то же значение для всех частей системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия.

**Замечание:** альтернативой введению постулата о температуре является постулирование *принципа транзитивности* — если системы А и В, В и С находятся в состоянии термодинамического равновесия, то системы А и С также находятся в состоянии термодинамического равновесия.

**Замечание:** существуют разные способы задания шкал температуры. Исторически первой была *шкала Цельсия*, связанная с температурами кристаллизации и кипения воды. Температуру, указанную в этой шкале, обычно обозначают через  $t$ . Позднее появилась абсолютная

термодинамическая шкала температур  $T$  (см. 1.5.), которую и используют в термодинамике. Другие шкалы – Фаренгейта, Реомюра – имеют сейчас сугубо историческое значение.

## 1.2. Уравнения состояния

В рамках феноменологической термодинамики все уравнения состояния основаны на эмпирических, то есть наблюдаемых закономерностях. В принципе, большинство рассматриваемых ниже уравнений состояния имеют под собой физическую основу, связанную с той или иной моделью строения вещества – некоторые из этих моделей рассмотрены в главе 4. Тем не менее, на протяжении первых двух глав уравнения состояния просто фиксируются как возможные взаимосвязи между параметрами состояния. Перечислим основные уравнения состояния и отметим некоторые их особенности:

**Идеальный газ:** простейшим уравнением состояния является *уравнение Клайперона-Менделеева* (уравнение состояния идеального газа)

$$pV = nRT, \quad (1.2.1)$$

где  $n$  – количество вещества. Заметим, что

$$\frac{pV}{T} = nR = \text{const} \Rightarrow \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_0 V_T}{T_0 + \Delta T} \Rightarrow V_T = V_0(1 + \alpha \Delta T), \quad \alpha = \frac{1}{T_0}.$$

Таким образом, изменение объёма идеального газа при изобарном процессе (поддержании постоянного давления) линейно зависит от температуры; на основе этого принципа работают многие термометры – приборы, определяющие температуру по изменению объёма вещества.

Согласно измерениям, при нагревании газов от  $0^\circ\text{C}$   $\alpha = \frac{1}{273.16}$ , то есть объём газа уменьшается до нуля при  $t = -273.16^\circ\text{C}$ .

Идеальный газ является одной из важнейших моделей термодинамики, и будет часто использоваться при дальнейшем изложении.

**Определение:** состояние, при котором  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$  и  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$ , называется *критическим* и характеризуется определёнными значениями объёма, давления и температуры – *критическими параметрами*. Важнейшей особенностью критического состояния вещества является нарушение термодинамического неравенства  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$  – потеря системой устойчивости (см. 2.2.).

**Замечание:** для идеального газа

$$p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2} < 0,$$

то есть критическое состояние невозможно.

**Газ Ван-дер-Ваальса:** уравнение состояния такого газа имеет вид

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (1.2.2)$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные, определяемые свойствами конкретного вещества. Эти постоянные можно связать с критическими параметрами вещества; при  $n = 1$

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V - b)^3} - \frac{6a}{V^4}.$$

В критическом состоянии  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$ , поэтому

$$\frac{V_{cr} - b}{2} = \frac{V_{cr}}{3} \Rightarrow V_{cr} = 3b, T_{cr} = \frac{8a}{27bR}, p_{cr} = \frac{a}{27b^2}. \quad (1.2.3)$$

Приведём ещё несколько известных двухпараметрических уравнений состояния.

**Уравнение Бертло:**

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{TV^2} \Rightarrow \left(p + \frac{n^2a}{TV^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (1.2.4)$$

**Уравнения Дитеричи:**

$$p = \frac{nRT}{V - nb} \cdot \exp\left(-\frac{na}{RTV}\right), \quad (1.2.5)$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^{5/3}a}{V^{5/3}}. \quad (1.2.6)$$

**Определение:** *приведёнными параметрами состояния* называются параметры состояния, отнесённые к критическим.

$$\tau = \frac{T}{T_{cr}}, \pi = \frac{p}{p_{cr}}, \varphi = \frac{V}{V_{cr}}. \quad (1.2.7)$$

**Принцип соответствия:** если для двух систем совпадают два приведённых параметра состояния, то совпадают и третьи; при этом говорят, что системы находятся в *соответственных состояниях*. Принцип соответствия утверждает существование общего термического уравнения состояния, то есть возможность универсальной связи между  $p$ ,  $V$  и  $T$ . Эту связь легко определить, переписав уравнение Ван-Дер-Ваальса (1.2.2) через критические параметры; при  $n = 1$

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{3p_{cr}V_{cr}^2}{V^2}\right)\left(V - \frac{V_{cr}}{3}\right) &= RT \Rightarrow \left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = \frac{3RT}{p_{cr}V_{cr}} \Rightarrow \\ \Rightarrow \left(p_{cr}V_{cr} = 3b \cdot \frac{a}{27b^2} = \frac{a}{9b} = \frac{3RT_{cr}}{8}\right) &\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau. \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

Полученное уравнение не содержит индивидуальных характеристик вещества ( $a, b$ ) и является общей формой уравнения Ван-дер-Ваальса. Тем не менее, оно не будет общим термическим уравнением состояния, поскольку другие эмпирические уравнения состояния (Бертло, Дитеричи) приводятся к общему виду, отличному от (1.2.8).

Это и понятно, ведь в рамках феноменологической термодинамики все уравнения состояния не несут никакого физического смысла, как не несёт его и принцип соответствия. Фактически соответствие может быть установлено лишь для систем с "похожим" потенциалом межмолекулярного взаимодействия, что легко показать в рамках статистической термодинамики (см. 4.5.).

**Уравнение с вириальными коэффициентами:** это наиболее общий вид термического уравнения состояния

$$Z = \frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots = 1 + Z_2(T)p + Z_3(T)p^2 + \dots, \quad (1.2.9)$$

представляющий собой разложение величины  $Z$  (*коэффициента сжимаемости*) по степеням давления или обратного объёма. Возможность такого разложения может быть обоснована в рамках статистической термодинамики. Величины  $B_2, B_3, \dots$  называют *вириальными коэффициентами*.

**Замечание:** температуру, при которой второй вириальный коэффициент обращается в ноль, называют *температурой Бойля*. При температуре Бойля  $Z \approx 1$  (с точностью до  $V^{-2}$ ), то есть формально уравнением состояния газа является уравнение Клайперона-Менделеева (1.2.1).

### 1.3. I начало термодинамики

**Определение:** в термодинамике *работой* системы (обычно, газа) называют всякую работу, совершённую системой. При этом разделяют *работу расширения системы* и работу, совершённую против внешних сил. Работа расширения системы равна, очевидно,  $p dV$ , причём её формально считают положительной при расширении и отрицательной при сжатии. В то же время работу, совершаемую против внешних сил, в термодинамике полагают отрицательной. Соответственно, общую работу, совершаемую системой, можно записать как

$$\delta W = p dV - \sum_i P_i dq_i, \quad (1.3.1)$$

где  $P_i$  — обобщённые силы, а  $q_i$  — обобщённые координаты. Указанное соглашение о знаках является сугубо формальным, однако о нём необходимо помнить при проведении термодинамических расчётов.

**I начало термодинамики** является термодинамической формулировкой закона сохранения энергии и утверждает, что

$$\delta Q_e = dU + \delta W = dU + p dV - \sum_i P_i dq_i, \quad (1.3.2)$$

где  $\delta Q_e$  — тепло, подведённое к системе. Таким образом, I начало термодинамики постулирует существование функции состояния  $U$  (*внутренней энергии*), определяемой как разность теплоты, подведённой к системе, и работы, совершённой системой. Феноменологическая термодинамика также постулирует аддитивность внутренней энергии по количеству вещества. Последнее верно лишь в том случае, когда размеры системы достаточно велики, и в ней существуют только силы короткого действия.

**Определение:** функцию состояния  $H = U + pV$  называют *энтальпией*; с её помощью первое начало термодинамики (1.3.2) может быть записано в виде

$$\delta Q_e = dH - V dp - \sum_i P_i dq_i. \quad (1.3.3)$$

**Определение:** *теплоёмкостью* системы называют то количество теплоты, которое необходимо сообщить системе для повышения её температуры на один градус. Теплоёмкость зависит от того, в каких конкретно условиях сообщать системе теплоту, поэтому приведённое определение неоднозначно. Для практических целей обычно достаточно знать значения теплоёмкость при постоянном объёме ( $c_V$ ) и теплоёмкость при постоянном давлении ( $c_p$ ).

Рассмотрим систему, на которую не действуют внешние силы (так называемую *простую систему*). Термическое уравнение состояния такой системы  $f(p, V, T) = 0$  позволяет выразить один из параметров состояния через два других. Значит, значения функций состояния  $U$  и  $H$  зависят только от двух переменных. В качестве одной из таких переменных логично рассматривать "меру термодинамического равновесия" — температуру, а вторая определяется тем

дифференциалом, который входит в выражение для  $dU$  ( $dH$ ). Таким образом, в простых системах  $U = U(T, V)$ ,  $H = H(T, p)$  (здесь и далее в этом параграфе мы относим все величины к 1 молю вещества, то есть фактически рассматриваем удельные теплоёмкости). Соответственно,

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow \delta Q_e = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\delta Q_e}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \cdot \frac{dV}{dT}. \end{aligned}$$

Значит, теплоёмкости при постоянных объёме и давлении можно записать как

$$c_V = \left(\frac{\delta Q_e}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad c_p = \left(\frac{\delta Q_e}{dT}\right)_p = c_V + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (1.3.4)$$

Аналогично, используя (1.3.3), получим

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \Rightarrow \frac{\delta Q_e}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right) \cdot \frac{dp}{dT}; \\ c_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad c_V = c_p + \left(\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right) \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

**Замечание:** в соответствии с законом Джоуля (1.6.6) внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры ( $U = U(T)$ ), поэтому, используя (1.2.1), можно переписать (1.3.4) как

$$c_p = c_V + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c_V + p \cdot \left(\frac{\partial \left(\frac{RT}{p}\right)}{\partial T}\right)_p = c_V + R. \quad (1.3.6)$$

**Термические коэффициенты:** отметим ещё один важный результат, который можно получить, рассматривая простые системы. Итак,  $f(p, V, T) = 0$ , поэтому, например, объём является функцией давления и температуры.

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

Пусть  $V = \text{const}$ , тогда

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1 \Rightarrow \alpha_p = p_0 \beta_T \gamma_V, \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

где

$$\alpha_p = \frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta_T = -\frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \gamma_V = \frac{1}{p_0} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1.3.8)$$

— *термические коэффициенты* (изобарного расширения, изотермического сжатия и изохорного давления соответственно). Под  $V_0$  здесь понимается зафиксированный объём системы, а под  $p_0$  — текущее давление в ней. Соотношение (1.3.7) также может быть получено при фиксированных давлении или температуре, то есть оно выполняется во всех тех случаях, когда один из параметров состояния простой системы фиксирован.

**Замечание:** часто через  $\alpha_p$ ,  $\beta_T$ ,  $\gamma_V$  обозначают не термические, а *термодинамические коэффициенты*

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \gamma_V = \frac{1}{p} \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.3.9)$$

то есть те же производные, но для процессов, в которых меняются все три параметра состояния системы. Соответственно, здесь  $V$  и  $p$  – текущие значения объёма и давления. Ясно, что для термодинамических коэффициентов соотношение (1.3.7) не выполняется.

Наконец, рассмотрим на примере идеального газа основные типы процессов, при которых происходит изменение состояния системы. Во всех случаях будем считать, что на газ не действуют внешние силы, то есть он является простой системой.

**Изотермический процесс** ( $T = \text{const}$ ): используя уравнение состояния идеального газа (1.2.1), выпишем связь между давлением и объёмом, а также определим работу газа

$$pV = RT = \text{const}; \quad p = \frac{RT}{V}, \quad W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.3.10)$$

**Адиабатический процесс** ( $\delta Q_e = 0$ ): в соответствии с законом Джоуля (1.6.6) внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то есть  $dU = c_V dT$  (см. (1.3.4)). Перепишывая (1.3.2) и используя (1.2.1), (1.3.6), получим

$$\begin{aligned} \delta Q_e = c_V dT + pdV = 0 &\Rightarrow c_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0 \Rightarrow c_V \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow c_V \ln T + R \ln V = \text{const} \Rightarrow T^{c_V} \cdot V^R = \text{const} \Rightarrow p^{c_V} \cdot V^{c_V+R} = \text{const} \Rightarrow \\ &\Rightarrow pV^\gamma = \text{const}, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_V} \end{aligned} \quad (1.3.11)$$

– *уравнение адиабаты*. Теперь вычислим работу газа в адиабатическом процессе

$$pV^\gamma = C, \quad W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} dV = C \cdot \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma}.$$

**Политропический процесс** ( $\delta Q_e = c dT$ , где  $c = \text{const}$ ): аналогично предыдущему случаю запишем

$$\begin{aligned} c \cdot \frac{dT}{T} = c_V \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dV}{V} &\Rightarrow (c_V - c) \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow T^{c_V-c} \cdot V^R = \text{const} \Rightarrow pV^{\gamma_p} = \text{const}, \quad \gamma_p = \frac{c_p - c}{c_V - c} \end{aligned} \quad (1.3.12)$$

– *уравнение политропы*, по форме совпадающее с уравнением адиабаты. Соответственно, работа в политропическом процессе

$$W = C \cdot \frac{V^{1-\gamma_p}}{1-\gamma_p} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma_p}.$$

## 1.4. Термохимия

**Определение:** *стандартной энтальпией*  $H_T^0(A)$  называют энтальпию одного моля вещества  $A$  при температуре  $T$  и стандартных условиях (обычно,  $p = 1$  атм). Давление постоянно, поэтому, в соответствии с (1.3.5),

$$H_T^0 = H_0^0 + \int_0^T c_p dT. \quad (1.4.1)$$

*Стандартной внутренней энергией*  $U_T^0(A)$  называют внутреннюю энергию одного моля вещества  $A$  при температуре  $T$  и фиксированном объёме  $V = V_0$ . Аналогично (1.4.1)

$$U_T^0(A) = U_0^0(A) + \int_0^T c_V dT. \quad (1.4.2)$$

Величины  $H_0^0$  и  $U_0^0$  являются аддитивными постоянными и не могут быть определены в рамках феноменологической термодинамики.

**Определение:** *стандартной энтальпией химической реакции* при температуре  $T$  называют величину  $\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i H_T^0(A_i)$ , где  $A_i$  — участвующие в реакции вещества, а  $\nu_i$  — стехиометрические коэффициенты (положительные для продуктов реакции и отрицательные для реагентов). В частности,  $\Delta_f H_T^0(A)$  — *стандартная энтальпия образования* одного моля вещества  $A$  из наиболее устойчивых в данных условиях модификаций простых веществ. (1.4.1) позволяет определить температурную зависимость энтальпии химической реакции

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_0^0 + \int_0^T \sum_i \nu_i c_p(A_i) dT \quad (1.4.3)$$

— формула Кирхгофа

**Замечание:** связь между  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r U$  может быть определена по уравнениям состояния участвующих в реакции веществ. Например, для простейшего случая (все  $A_i$  — идеальные газы,  $\nu_i = 1$ ), используя (1.2.1), получим

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i U_T^0(A_i) + \sum_i \nu_i p_{A_i} V_{A_i} = \Delta_r U_T^0 + RT \sum_i \nu_i.$$

**Определение:** *термохимическим уравнением* называют уравнение химической реакции, в котором указан её тепловой эффект.

**Закон Гесса:** тепловой эффект реакции, протекающей при постоянных объёме или давлении, не зависит от пути перехода и определяется только составом реагентов/продуктов реакции. Таким образом, в определённых условиях тепловой эффект является функцией состояния и позволяет определить энтальпию (внутреннюю энергию) реакции.

**Цикл Борна-Габера:** способ расчёта энтальпии химической реакции как суммы энтальпий отдельных элементарных процессов. Так, для реакции  $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$  можно записать

$$\Delta_f H_T^0(\text{NaCl}) = E_{latt}(\text{Na}) + E_{ion}(\text{Na}) + E_{diss}(\text{Cl}_2) - E_{el.affin.}(\text{Cl}) - E_{latt}(\text{NaCl}),$$

где  $E_{latt}$  — энергии кристаллических решёток,  $E_{ion}$  — энергия ионизации,  $E_{diss}$  — энергия диссоциации, а  $E_{el.affin.}$  — сродство к электрону. Цикл Борна-Габера позволяет вычислять как энтальпии образования, так и энергии отдельных элементарных процессов — диссоциации, ионизации, разрушения кристаллической решётки, и т. д.



## 1.5. II начало термодинамики

**Определение:** процесс называют *обратимым*, если после осуществления этого процесса система может вернуться в исходное состояние без каких-либо изменений в окружающих телах (например, без совершения работы со стороны внешних тел). В противном случае процесс называют *необратимым*. Всякий термодинамический процесс протекает квазистатически (см. 1.1.), а потому является обратимым.

**II начало термодинамики:** существует аддитивная функция состояния, называемая *энтропией* ( $S$ ), которая является мерой обратимости процесса. Для всякого равновесного (то есть обратимого) процесса  $dS = \frac{\delta Q_e}{T}$ , а для самопроизвольного неравновесного (и, значит, необратимого) процесса  $dS > \frac{\delta Q_e}{T}$ . Таким образом, всякий обратимый процесс является равновесным, а всякий неравновесный – необратимым.

Теперь остановимся последовательно на двух частях II начала, то есть на случаях обратимого и необратимого процессов. Для равновесных процессов  $\delta Q_e = TdS$ , что позволяет привести (1.3.2) к виду

$$TdS = dU + pdV - \sum_i P_i dq_i \quad (1.5.1)$$

– уравнение Гиббса.

**Определение:** *пфаффовый вид* функций  $X_i(x_1, \dots, x_n)$  ( $i = \overline{1, n}$ ) называют произведение вида  $\Pi(X_1, \dots, X_n) = \sum_i X_i dx_i$ . Можно показать, что при  $n = 1, 2$  существует интегрирующий множитель  $\mu$ , то есть  $\exists f: \mu \Pi(X_1, \dots, X_n) = df - \mu \Pi$  является полным дифференциалом.

Понятие пфаффового вида позволяет дать математическую формулировку II начала термодинамики. В общем случае  $U = U(T, V, q_1, \dots, q_n)$ , поэтому, используя (1.3.2) и (1.3.4), получим

$$\begin{aligned} dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, q_i} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, q_i} dV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, V} dq_i \Rightarrow \\ \Rightarrow \delta Q_e &= c_V dT + \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, V} \right) dV + \sum_i \left( \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, V} - P_i \right) dq_i. \end{aligned}$$

Таким образом,  $\delta Q_e$  является пфаффовым видом, а II начало термодинамики постулирует интегрируемость этой пфаффовой формы с интегрирующим множителем  $\mu = \frac{1}{T}$ . Заметим, что из общих соображений интегрирующий множитель не должен зависеть от природы вещества, получающего теплоту, то есть, помимо всего прочего, II начало термодинамики постулирует существование абсолютной (не зависящей от природы вещества) шкалы температуры, в которой и измерена входящая в интегрирующий множитель  $T$ .

**Принцип адиабатической недостижимости:** вблизи всякого состояния равновесной системы существуют состояния, недостижимые адиабатическим путём. Это утверждение эквивалентно первой части II начала термодинамики. Действительно, пусть системе сообщают теплоту  $\delta Q$ , и она переходит в состояние 2, совершая работу  $\delta W$ ; согласно (1.3.2),  $\delta Q = dU + \delta W$ . Пусть теперь происходит адиабатический переход из состояния 2 в состояние 1; при этом в целом за цикл  $\delta Q_e \neq 0$ , то есть  $dS \neq 0$ , и процесс является необратимым. Между тем,  $S$  – функция состояния, а потому в состоянии 1 энтропия должна быть одной и той же до и после протекания процесса; значит,  $dS = 0$ . Возникающее противоречие доказывает принцип адиабатической недостижимости, который часто называют *II началом термодинамики в формулировке Картеодори*.

**Замечание:** ещё одна формулировка II начала термодинамики связана с невозможностью существования *вечного двигателя второго рода*, то есть тепловой машины, единственным результатом работы которой является обратимое превращение тепла в работу. Доказательство этого утверждения полностью аналогично обоснованию принципа адиабатической недостижимости. Цикл, на основе которого мог бы работать вечный двигатель второго рода, состоит из изотермы и двух адиабат, то есть за цикл  $\delta Q_e \neq 0$ , а потому  $dS \neq 0$ . Невозможность реализации такого цикла означает, в частности, что адиабаты не пересекаются – это *II начало термодинамики в формулировке Томпсона (Кельвина)*.

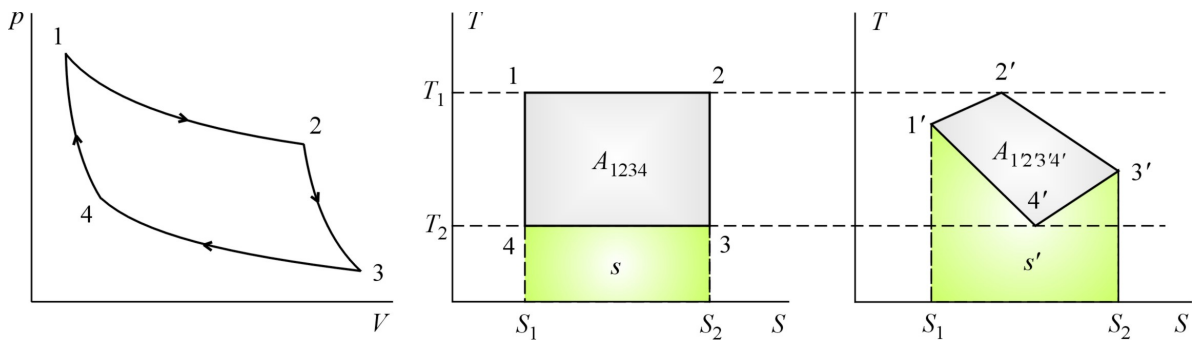
**Цикл Карно:** это цикл превращений, состоящий из двух изотерм (участки 12, 34) и двух адиабат (участки 23, 41), как показано на рисунке. На адиабатах  $\delta Q_e = 0$ , а потому  $\Delta S = 0$ ,  $S = \text{const}$ ; на изотермах  $T = \text{const}$ , то есть в координатах  $T - S$  цикл Карно имеет вид прямоугольника. Интегрируя (1.3.2) по циклу, получим

$$\oint \delta Q_e = \oint dU + W \Rightarrow W = Q_1 - Q_2,$$

где  $Q_1$  – тепло, полученное рабочим веществом, а  $Q_2$  – тепло, отданное рабочим веществом тепловой машины. *Коэффициент полезного действия* (КПД) тепловой машины равен отношению совершённой работы к количеству теплоты, которое сообщено системе, то есть

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1(S_2 - S_1) - T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1, \quad (1.5.2)$$

где использованы прямоугольный вид цикла Карно в координатах  $T - S$  и определение энтропии. Таким образом, КПД цикла Карно зависит только от температур нагревателя ( $T_1$ ) и холодильника ( $T_2$ ), природа рабочего вещества не имеет значения. Это *первая теорема Карно* (или *теорема Карно-Клаузиуса*), которая позволяет определять температуру в абсолютной шкале (*шкале Кельвина*) на основании КПД цикла Карно. Заметим, что при  $T_2 = 0$  К формально  $\eta = 1$ , что противоречит II началу термодинамики – тепловая машина, основанная на таком цикле Карно, становится вечным двигателем второго рода, поскольку полностью (и обратимо) переводит сообщённое ей тепло в работу. Это означает, что цикл Карно с  $T_2 = 0$  невозможен.



*Вторая теорема Карно* гласит, что из всех тепловых машин с заданными температурами нагревателя и холодильника  $T_1$  и  $T_2$  машина, работающая по циклу Карно, имеет наибольший КПД. Действительно,  $W = \oint TdS$ , то есть работа равна площади цикла в координатах  $T - S$ . Пусть произвольная тепловая машина работает по циклу  $1'2'3'4'$ , получая от нагревателя теплоту  $Q_1$ ; при этом энтропия рабочего вещества увеличивается на  $\Delta S$ . Сравним КПД такой тепловой машины с КПД цикла Карно 1234, в котором энтропия рабочего вещества также увеличивается на  $\Delta S$ . Работа в цикле Карно максимальна, поскольку в заданном температурном интервале наибольшую площадь имеет прямоугольник:  $W_{max} = W_{1234} = \Delta T \cdot \Delta S$ . В то же время тепловая машина, цикл которой "вписан" в цикл Карно, получает меньше теплоты от нагревателя (площади под кривыми 12 и  $1'2'3'$  соответственно). Однако, как следует из

рисунка ( $s' > s$ ),

$$\frac{Q_{1'2'3'}}{Q_{12}} = \frac{W_{1'2'3'4'} + s'}{W_{1234} + s} > \frac{W_{1'2'3'4'} + s}{W_{1234} + s} > \frac{W_{1'2'3'4'}}{W_{1234}} \Rightarrow \eta_{1234} > \eta_{1'2'3'4'},$$

что и доказывает теорему.

**Энтропия идеального газа:** в соответствии с (1.6.6) и (1.3.4)  $dU = c_V dT$ , поэтому (1.3.2) можно переписать как

$$\delta Q_e = c_V dT + \frac{nRT}{V} \cdot dV \Rightarrow dS = \frac{\delta Q_e}{T} = c_V \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V}. \quad (1.5.3)$$

Как и утверждает II начало термодинамики, правая часть последнего равенства является полным дифференциалом, поскольку в соответствии с (1.6.6)  $c_V$  не зависит от объёма, и

$$\left( \frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial nR}{\partial T} \right)_V = 0.$$

Интегрируя (1.5.3), находим

$$S = nS_0 + \int_0^T \frac{c_V}{T} dT + nR \ln V = nS^0(T) + nR \ln V, \quad (1.5.4)$$

где  $S_0$  – энтропия одного моля вещества при  $T = 0$  К, а  $S^0(T)$  – стандартная энтропия при температуре  $T$ .

Пусть две системы, имеющие объём  $V$ , содержат  $n$  моль идеального газа каждая. Энтропия газа в этих системах  $S_1 = nS^0(T) + nR \ln V$ . Объединим две системы и получим  $2n$  моль газа, который занимает объём  $2V$ , то есть энтропия газа в получившейся системе  $S_2 = 2nS^0(T) + 2nR \ln(2V)$ . С другой стороны, энтропия является аддитивной величиной, а потому при объединении двух объёмов, содержащих по  $n$  моль газа, она увеличивается вдвое:  $S_2 = 2S_1 = 2nS^0(T) + 2nR \ln V \neq 2nS^0(T) + 2nR \ln(2V)$ . Это противоречие составляет так называемый *парадокс Гиббса*, который, впрочем, может быть легко разрешён: при интегрировании в (1.5.4) возникает постоянная интегрирования, которая, помимо  $S_0$ , содержит слагаемое, зависящее от  $n$ . Сама зависимость может быть определена только в рамках статистической термодинамики (см. (4.1.8)).

**II начало термодинамики для неравновесных процессов:** условие  $dS > \frac{\delta Q_e}{T}$  позволяет формально записать

$$dS = \frac{\delta Q_e}{T} + \frac{\delta Q_i}{T},$$

где  $\delta Q_i$  – некоторая величина, которая формально соответствует теплоте, полученной системой изнутри. В соответствии с (1.3.2)  $\delta Q_e = dU + \delta W$ , то есть подведённой извне теплоте отвечает совершённая за счёт этой теплоты работа. Теплота  $\delta Q_i$  не превращается в работу, а потому является нескомпенсированной теплотой – часто её называют *нескомпенсированной теплотой Клаузиуса* или *потерянной работой Шоттки*.

Теперь, по-прежнему формально, сопоставим  $\delta Q_e$  и  $\delta Q_i$  "внешнюю" и "внутреннюю" составляющие энтропии

$$dS = \frac{\delta Q_e}{T} + \frac{\delta Q_i}{T} = dS_e + dS_i,$$

где знаки **d** подчёркивают формальность процедуры –  $dS_e$  и  $dS_i$  могут не быть полными дифференциалами. Для "внешней" энтропии выполняется уравнение Гиббса (1.5.1)

$$TdS_e = dU + pdV - \sum_i P_i dq_i, \quad (1.5.5)$$

то есть  $S_e$  является функцией  $U, V, q_i$  — так называемых *естественных переменных энтропии*.  $S_i$  в принципе может зависеть от любых величин, поэтому обычно полагают  $S_i = S_i(U, V, q_i, X_i)$ , где  $X_i$  — внутренние переменные, характеризующие отклонение процесса от равновесного. Согласно II началу термодинамики  $dS_i \geq 0$ , причём знак равенства реализуется только в случае обратимых процессов.

**Пример** (нескомпенсированная теплота расширения идеального газа в пустоту): расширение газа в пустоту является типичным необратимым процессом, поскольку при таком расширении не совершается работа, а сжать газ без совершения работы нельзя. Если процесс проводится при постоянной температуре, то, согласно (1.5.4),

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где  $V_1, V_2$  — объёмы газа до и после расширения. Внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры (см. (1.6.6)), поэтому  $\Delta U = 0$  и, в соответствии с (1.3.2),  $\Delta Q_e = 0$ . Таким образом, нескомпенсированная теплота Клаузиуса

$$\Delta Q_i = T \Delta S = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

## 1.6. Вычисление энтропии и III начало термодинамики

Для того, чтобы вычислять энтропию реальных систем, необходимо связать производные энтропии по естественным переменным с измеряемыми на опыте величинами. Сделаем это на примере простых систем в расчёте на 1 моль вещества.  $U = U(T, V)$ , а потому можно переписать (1.5.1) в виде

$$\begin{aligned} TdS &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) dV \Rightarrow \\ \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{c_V}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right). \end{aligned} \quad (1.6.1)$$

С другой стороны, из уравнений Максвелла (2.1.15)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Rightarrow T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T. \quad (1.6.2)$$

Если считать энтропию функцией температуры и давления (а не объёма), то соответствующие производные можно вычислить, переписывая с использованием энтропии (1.3.3):

$$\begin{aligned} TdS &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + \left( -V + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right) dp \Rightarrow \\ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p &= \frac{c_p}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left( -V + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right). \end{aligned} \quad (1.6.3)$$

Вновь используя уравнения Максвелла (2.1.15), получим

$$T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T. \quad (1.6.4)$$

Подставляя (1.6.2) в (1.6.1), а (1.6.4) — в (1.6.3), запишем окончательные выражения для дифференциала энтропии

$$dS = \frac{c_V}{T} \cdot dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \frac{c_p}{T} \cdot dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (1.6.5)$$

**Замечание:** подставляя (1.2.1) в (1.6.2), получим, что для идеального газа

$$\frac{RT}{V} = \frac{RT}{V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (1.6.6)$$

то есть внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры – закон Джоуля.

**Замечание:** преобразуем соотношение (1.3.4), задающее связь между  $c_p$  и  $c_V$ . В соответствии с (1.6.2)

$$c_p = c_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c_V + T \cdot pV \cdot \alpha_p \gamma_V, \quad (1.6.7)$$

где  $\alpha_p, \gamma_V$  – термодинамические коэффициенты, введённые в (1.3.9).

**III начало термодинамики:** при приближении температуры к 0 К изменение энтропии всякой равновесной системы в изотермических процессах перестаёт зависеть от параметров состояния, так что в пределе  $T = 0$  К энтропия всех равновесных систем принимает одинаковое постоянное значение, которое может быть принято за ноль. Это утверждение часто называют *постулатом Планка* и записывают математически в виде

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S(T, x_2) - S(T, x_1)) = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = 0, \quad (1.6.8)$$

где  $x$  – параметр состояния.

**Следствие** (недостижимость абсолютного нуля): охлаждение всякого тела может быть проведено путём последовательных адиабатического расширения (собственно охлаждение) и изотермического сжатия, однако, согласно III началу, при  $T \rightarrow 0$  изменение энтропии в изотермическом процессе стремится к нулю. При  $T = 0$  изменение энтропии невозможно, а потому всякий изотермический процесс является адиабатическим. Это означает, что реализуется только асимптотическое приближение к абсолютному нулю, и достижение состояния с  $S = 0$  невозможно. Данное утверждение называют *III началом термодинамики в формулировке Нернста*.

**Следствие** (*тепловая теорема Нернста*): перепишем (1.5.1) как

$$d(U - TS) = -SdT + \sum_i P_i dq_i,$$

где в обобщённые силы  $P_i$  включено давление (точнее,  $-p$ ), а в обобщённые координаты  $q_i$  – объём.  $d(U - TS)$  является полным дифференциалом, а потому вторые смешанные производные равны

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial q_i}\right)_T = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{q_i} \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{q_i} = -\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial q_i}\right)_T = 0, \quad (1.6.9)$$

то есть производные обобщённых сил по температуре стремятся к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Ещё раз преобразуя (1.5.1), найдём

$$d\left(U - TS - \sum_i P_i q_i\right) = -SdT - \sum_i q_i dP_i \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P_i}\right)_T = \left(\frac{\partial q_i}{\partial T}\right)_{P_i} \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial q_i}{\partial T}\right)_{P_i} = 0,$$

производные параметров состояния по температуре также стремятся к нулю. В частности, к нулю стремятся термические коэффициенты  $\alpha_p$  и  $\gamma_V$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0. \quad (1.6.10)$$

**Замечание:** (1.6.1) и III начало термодинамики позволяют вычислять энтропию всякой системы как

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{c_V}{T} dT. \quad (1.6.11)$$

Величина  $S$  конечна, а потому такой несобственный интеграл должен сходиться при  $T = 0$ , то есть  $\frac{c_V}{T}$  возрастает медленнее, чем  $\frac{1}{T}$ . Таким образом, при  $T \rightarrow 0$

$$\frac{C}{T} > \frac{C}{T^n} = \frac{c_V}{T} \Rightarrow c_V = CT^{1-n} \rightarrow 0,$$

где  $n < 1$ . Аналогичные операции можно проделать для  $c_p$ . Значит, теплоёмкость всякой системы с понижением температуры стремится к нулю.

**Замечание:** соотношение (1.5.4) для энтропии идеального газа противоречит III началу термодинамики, поскольку при  $T \rightarrow 0$  в изотермических процессах  $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$  — эта величина может быть сколь угодно большой при сколь угодно малых  $T$ . Значит, модель идеального газа неприменима к веществам, температура которых приближается к абсолютному нулю. На самом деле, при низких температурах модель идеального газа по-прежнему может быть реализована, однако состояние такого газа уже не будет описываться уравнением Клайперона-Менделеева (1.2.1) — см. 4.4..

***Полезная литература:***

1. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. Главы 1–4.
2. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. Главы 1–3.

## 2. Характеристические функции и исследование равновесий

### 2.1. Характеристические функции и термодинамические потенциалы

**Методы термодинамики:** существуют два основных способа термодинамического исследования равновесий — метод циклов и метод термодинамических потенциалов. В *методе циклов* для исследуемой системы подбирают подходящий обратимый цикл, к которому применяют I и II начала термодинамики. В *методе термодинамических потенциалов* связи между параметрами состояния получают, используя основные свойства функций состояния (1.1.1). Эта глава посвящена исследованию различных типов равновесий вторым методом — термодинамических потенциалов.

**Определение:** *естественными переменными* функции состояния называют те параметры, от которых данная функция состояния зависит при протекании равновесных процессов.

**Определение:** функцию состояния называют *характеристической*, если при фиксированных естественных переменных характер её изменения (убывание или возрастание) указывает на направление протекания самопроизвольного процесса, первые частные производные дают недостающие параметры состояния, а вторые производные — термодинамические и калорические (теплоёмкости) коэффициенты. *Термодинамическим потенциалом* называют характеристическую функцию, имеющую размерность энергии.

Рассмотрим основные характеристические функции.

**Внутренняя энергия и энтальпия:** перепишем (1.5.5) с учётом представления энтропии в виде суммы внутренней и внешней составляющих

$$dU = TdS - pdV + \sum_i P_i dq_i - TdS_i(X_i). \quad (2.1.1)$$

При фиксированных естественных переменных (то есть  $S, V, q_i$ ) для самопроизвольного процесса  $dU = -TdS_i \leq 0$  — II начало термодинамики однозначно определяет знак изменения внутренней энергии в самопроизвольном процессе. То же верно для энтальпии, поскольку, в соответствии с определением,

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \sum_i P_i dq_i - TdS_i(X_i), \quad (2.1.2)$$

и при фиксированных естественных переменных  $dH = -TdS_i \leq 0$ .

Первые производные внутренней энергии и энтальпии по естественным переменным:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, q_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, q_i} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)_{S, V} = P_i, \quad (2.1.3)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, q_i} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, q_i} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)_{S, p} = P_i \quad (2.1.4)$$

— недостающие параметры состояния. Вторые производные

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V, q_i} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V, q_i} = \frac{T}{c_V}, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S, q_i} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S, q_i} = \frac{1}{\beta_S V}, \quad (2.1.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{p, q_i} = \frac{T}{c_p}, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_{S, q_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S, q_i} = -\beta_S V, \quad (2.1.6)$$

где использованы (1.6.1), (1.6.3), а также по аналогии с  $\beta_T$  введён термодинамический коэффициент  $\beta_S$ , соответствующий производной объёма по давлению при постоянстве энтропии.

Наконец, согласно (1.1.1) смешанные вторые производные равны, а потому

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_{q_i} &= - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, q_i} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, q_i} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)_{q_i}, \\ \left( \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \right)_{q_i} &= \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S, q_i} = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p, q_i} = \left( \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} \right)_{q_i}. \end{aligned}$$

Полученные равенства связывают производные энтропии по давлению и объёму с термодинамическими коэффициентами, подобными (1.3.9),

$$\alpha_S V = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S, q_i} = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{V, q_i}, \quad \gamma_{Sp} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{S, q_i} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{p, q_i}. \quad (2.1.7)$$

Это так называемые *уравнения Максвелла*, которые позволяют вычислять энтропию по термодинамическим коэффициентам, измеренным в адиабатических процессах.

**Функции Гельмгольца и Гиббса:** определим новые функции состояния – *свободные энергии Гельмгольца ( $F$ ) и Гиббса ( $G$ )*

$$F = U - TS, \quad G = H - TS. \quad (2.1.8)$$

Несложно показать, что эти функции также являются характеристическими – действительно, используя (2.1.1) и (2.1.2), запишем дифференциалы свободных энергий

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i P_i dq_i - TdS_i(X_i), \quad (2.1.9)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i P_i dq_i - TdS_i(X_i). \quad (2.1.10)$$

При фиксированных естественных переменных ( $T, V, q_i$  для функции Гельмгольца,  $T, p, q_i$  для функции Гиббса)  $dF = -TdS_i \leq 0$ ,  $dG = -TdS_i \leq 0$ . Свободные энергии Гельмгольца и Гиббса непосредственно зависят от температуры и объёма (давления), что делает эти характеристические функции особенно удобными для прямого вычисления.

Первые производные

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, q_i} = -S, \quad \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, q_i} = -p, \quad \left( \frac{\partial F}{\partial q_i} \right)_{T, V} = P_i, \quad (2.1.11)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, q_i} = -S, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, q_i} = V, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial q_i} \right)_{T, p} = P_i \quad (2.1.12)$$

– недостающие параметры состояния. Вторые производные

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, q_i} = -\frac{c_V}{T}, \quad \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T, q_i} = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, q_i} = \frac{1}{\beta_T V}, \quad (2.1.13)$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, q_i} = -\frac{c_p}{T}, \quad \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T, q_i} = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, q_i} = -\beta_T V. \quad (2.1.14)$$

Наконец, смешанные вторые производные приводят к ещё двум уравнениям Максвелла

$$\gamma_{Vp} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, q_i} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, q_i}, \quad \alpha_p V = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, q_i} = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, q_i}. \quad (2.1.15)$$



**Замечание:** переход от внутренней энергии и энтальпии к свободным энергиям Гельмгольца и Гиббса осуществляется путём *преобразования Лежандра*, которое может быть полезно и в других случаях. Действительно, если есть произвольная функция  $f = f(a, q_i)$ , а  $\left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)_{q_i} = b$ , то  $g = f - ab = g(b, q_i)$  зависит уже от  $b$ , но не от  $a$ , поскольку

$$\left(\frac{\partial g}{\partial a}\right)_{q_i} = b - b = 0, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial b}\right)_{q_i} = a.$$

В этом случае  $a$  и  $b$  называют *сопряжёнными переменными*.

Для примера рассмотрим заряженную межфазную границу, параметрами состояния которой помимо  $T, V, p$  являются поверхностное натяжение  $\sigma$  (физический смысл этой величины обсуждается в 2.7.), площадь поверхности  $A$ , электростатический потенциал  $\varphi$  и заряд  $e$ .  $\delta W = pdV - \varphi de - \sigma dA$ , поэтому

$$dG = -SdT + Vdp + \varphi de + \sigma dA.$$

Перейдём к характеристической функции  $G^* = G - e\varphi$ , для которой

$$dG^* = -SdT + Vdp - ed\varphi + \sigma dA.$$

Равенство смешанных вторых производных означает, что

$$-\left(\frac{\partial e}{\partial A}\right)_{\varphi} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{A} \Rightarrow -\rho_e = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{A},$$

где  $\rho_e$  – поверхностная плотность заряда. Это *уравнение Липмана* – простейшее из уравнений, описывающих электрокапиллярные явления, то есть зависимость поверхностной энергии от заряда поверхности.

**Уравнения Гиббса-Гельмгольца:** используя (2.1.11) и (2.1.12), перепишем определения функций Гельмгольца и Гиббса (2.1.8)

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, q_i}, \quad G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, q_i} \quad (2.1.16)$$

– это *уравнения Гиббса-Гельмгольца*, которые часто представляют в форме

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_{V, q_i}, \quad \Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p, q_i},$$

соответствующей изменениям  $F$  и  $G$  в каком-либо процессе, или

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, q_i} = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}\right)_{V, q_i}, \quad H = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right)_{p, q_i}. \quad (2.1.17)$$

Полученные дифференциальные уравнения позволяют вычислять функции Гельмгольца и Гиббса по температурной зависимости теплового эффекта процесса (согласно (1.3.2) и (1.3.3) изменение внутренней энергии/энтальпии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту процесса при постоянном объёме/давлении).

## 2.2. Устойчивость термодинамических равновесий

**Определение:** равновесие называют *устойчивым*, если система возвращается к нему как при бесконечно малых, так и при конечных отклонениях параметров состояния от равновесных значений; равновесие называют *метастабильным*, если оно сохраняется при бесконечно малых отклонениях параметров состояния и может не сохраняться в случае конечных отклонений; равновесие называют *неустойчивым*, если всякие отклонения параметров состояния необратимо выводят систему из равновесия.

Рассмотрим изолированную систему, для которой, по определению, внутренняя энергия, объём,  $q_i$  постоянны. Соответственно,  $dS_e = 0$  (см. (1.5.5)), а по II началу термодинамики  $dS_i \geq 0$ , то есть  $dS \geq 0$  – при самопроизвольных процессах энтропия изолированной системы не может уменьшаться. Это означает, что равновесие изолированной системы соответствует максимуму энтропии, заданному условиями  $\delta S = 0$ ,  $\delta^2 S < 0$  – это *условия устойчивого равновесия в изолированной системе*. При  $\delta^2 S > 0$  экстремум энтропии является её минимумом, а потому равновесие неустойчиво. Метастабильные равновесия соответствуют локальным максимумам энтропии; устойчивое равновесие – глобальному максимуму.

**Условия равновесия в изолированной системе:** пусть изолированная система состоит из двух частей, тогда её внутренняя энергия, энтропия, объём и другие аддитивные параметры состояния складываются

$$U = U_1 + U_2 = \text{const}, \quad V = V_1 + V_2 = \text{const}, \quad q_i = q_{i,1} + q_{i,2} = \text{const}, \quad S = S_1 + S_2.$$

Постоянство  $U, V, q_i$  накладывает ограничения на вариации

$$\delta U_2 = -\delta U_1, \quad \delta V_2 = -\delta V_1, \quad \delta q_{i,2} = -\delta q_{i,1}.$$

Вариации энтропии можно записать с помощью уравнения Гиббса (1.5.1)

$$T_1 \delta S_1 = \delta U_1 + p_1 \delta V_1 - \sum_i P_{i,1} \delta q_{i,1}, \quad T_2 \delta S_2 = -\delta U_2 - p_2 \delta V_2 - \sum_i P_{i,2} \delta q_{i,2}.$$

Условие равновесия  $\delta S = 0$  приводит к

$$\begin{aligned} \delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = 0 &\Rightarrow \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 - \sum_i \left( \frac{P_{i,1}}{T_1} - \frac{P_{i,2}}{T_2} \right) \delta q_{i,1} = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad P_{i,1} = P_{i,2}, \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

где использована независимость вариаций  $\delta U_1, \delta V_1, \delta q_{i,1}$ . Полученные равенства являются *условиями термического, механического равновесий и равновесия по внешним силам* соответственно.

**Устойчивость равновесия в изолированной системе:** условие устойчивости равновесия изолированной системы можно получить, выписывая вторую вариацию энтропии. Пусть  $S = S(x_1, \dots, x_n)$ ; разложим  $S$  в ряд Тейлора в точке  $(x_{10}, \dots, x_{n0})$ , соответствующей равновесию,

$$S = S_0 + \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right) (x_i - x_{i0}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right) (x_i - x_{i0})(x_j - x_{j0}) + \dots$$

При равновесии энтропия максимальна, а потому первые производные равны нулю – слагаемых, линейных по  $x_i$ , нет. По определению вторая вариация – удвоенное изменение  $S$ , квадратичное по  $x_i$ , то есть

$$\delta^2 S = \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right) \delta x_i \delta x_j. \quad (2.2.2)$$

В соответствии с уравнением Гиббса (1.5.1)

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,q_i} = \left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T}\right)_{V,q_i} = -\frac{1}{c_V T^2}, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{T,q_i} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,q_i}, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_{q_i} = 0$$

(здесь подразумевается, что производная, взятая при постоянстве  $U$ , равна производной, взятой при постоянстве  $T$ ), поэтому для простых систем

$$\delta^2 S = -\frac{1}{c_V T^2} \cdot \delta U^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V^2 < 0 \Rightarrow c_V > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 (\beta_T > 0). \quad (2.2.3)$$

Это условия термической и механической устойчивости изолированной системы.

Следствиями полученных условий являются ещё два. Найдём связь между  $c_p$  и  $c_V$ : в соответствии с (1.6.1), (1.6.3) необходимо перейти от энтропии как функции объёма к энтропии как функции давления, для чего логично использовать якобиан перехода. Будем кратко обозначать через  $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$  якобиан перехода от переменных  $x, y$  к переменным  $u, v$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}.$$

Тогда, используя свойства якобианов

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}, \quad (2.2.4)$$

получим

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)}} = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = c_p - TV \frac{\alpha_p^2}{\beta_T},$$

где в последнем переходе использовано одно из равенств (2.1.7). Таким образом, (2.2.3) позволяет получить неравенство

$$c_p = c_V + TV \frac{\alpha_p^2}{\beta_T} > c_V > 0 \Rightarrow c_p > 0. \quad (2.2.5)$$

Теперь воспользуемся свойствами якобианов для перехода от  $\beta_S$  к  $\beta_T$ :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)}} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \beta_S = \frac{c_V}{c_p} \beta_T > 0. \quad (2.2.6)$$

Условия устойчивости изолированной системы (2.2.3), (2.2.5), (2.2.6) часто называют *термодинамическими неравенствами*.

Если система не является изолированной, то условие равновесия необходимо записывать как экстремум характеристических функций  $U, H, F$  или  $G$  в зависимости от того, какие параметры состояния фиксированы. Например, при постоянных  $p$  и  $T$  в самопроизвольном процессе  $dG \leq 0$ , то есть равновесие соответствует минимуму свободной энергии Гиббса, а условия устойчивого равновесия принимают вид  $\delta G = 0, \delta^2 G > 0$ . Впрочем, для того, чтобы

не рассматривать много частных случаев, удобнее получить условия равновесия, исходя из несколько других соображений.

Пусть система помещена в термостат, поддерживающий температуру  $T_0$  и давление  $p_0$  (величины с индексами  $_0$  относятся к термостату). Если система не находится в равновесии с термостатом, то последний изменяет её состояние, причём, согласно (1.3.2), изменение внутренней энергии складывается из работы термостата и отданного им тепла

$$\Delta U = p_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0.$$

Учитывая, что  $V_0 + V = \text{const}$  (то есть  $\Delta V_0 = -\Delta V$ ), а по II началу термодинамики  $\Delta S_0 + \Delta S \geq 0$ , получим

$$\Delta U \leq -p_0 \Delta V + T_0 \Delta S \Rightarrow \Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V \leq 0, \quad (2.2.7)$$

то есть в состоянии равновесия величина  $(U - T_0 S + p_0 V)$  имеет минимум. Значит,

$$\delta(U - T_0 S + p_0 V) = 0, \quad \delta^2(U - T_0 S + p_0 V) > 0.$$

Раскладывая  $U(S, V)$  в ряд Тейлора до слагаемых второго порядка, получим по аналогии с (2.2.2)

$$\delta^2(U - T_0 S + p_0 V) = \frac{T}{c_V} \cdot \delta S^2 + \frac{1}{\beta_S V} \cdot \delta V^2 + 2 \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \delta S \delta V > 0, \quad (2.2.8)$$

где использованы (2.1.5), (2.1.7). В соответствии с критерием Сильвестра полученная квадратичная форма положительно определена в случае

$$\frac{T}{c_V} > 0, \quad \frac{T}{c_V} \frac{1}{\beta_S V} - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S^2 > 0 \Rightarrow c_V > 0, \quad \beta_S > 0. \quad (2.2.9)$$

Для того, чтобы получить два других термодинамических неравенства, запишем второе неравенство из (2.2.9) с помощью якобиана

$$\frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} > 0 \Rightarrow \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} = \frac{\frac{\partial(T, -p)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}} = \frac{VT\beta_T}{c_V} > 0 \Rightarrow \beta_T > 0.$$

Наконец, из (2.2.5) следует, что  $c_p > c_V > 0$ .

**Замечание:** важно помнить о том, что термодинамические неравенства получены для простых систем, то есть для того случая, когда внешние силы отсутствуют. При наличии внешних сил термодинамические неравенства могут не выполняться.

### **Полезная литература:**

1. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. Главы 5, 6.
2. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. Глава 3.
3. Пригожин И., Дефай Р. Химическая термодинамика. Н.: Наука, 1966. Глава 15.

## **2.3. Химические равновесия**

**Определение:** зависимость характеристических функций от количества вещества описывают с помощью обобщённой силы, называемой *химическим потенциалом*  $\mu$ . Химический потенциал  $i$ -го вещества в системе

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p}, \quad (2.3.1)$$

где через  $n_i$  обозначено количество  $i$ -го вещества.

Зависимость характеристических функций от количества вещества реализуется во всех без исключения системах (в частности, простых), поэтому слагаемое  $\mu dn$  необходимо включать в уравнения (2.1.1), (2.1.2), (2.1.9), (2.1.10) — до этого момента зависимость от количества вещества была опущена лишь для краткости записи. Теперь окончательно перепишем дифференциалы четырёх основных характеристических функций при равновесных процессах в простых системах

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

Все четыре уравнения часто называют *уравнениями Гиббса*.

**Химическое равновесие:** используя понятие химического потенциала, дополним условия равновесия и устойчивости изолированных систем, рассмотренные в 2.2. Формально химический потенциал является одной из обобщённых сил, поэтому по (2.2.1) для двух частей изолированной системы  $\mu_{i,1} = \mu_{i,2}$  — химический потенциал каждого из веществ одинаков во всех частях системы.

Выпишем вторую вариацию энтропии: температура и давление не являются экстенсивными параметрами состояния, поэтому все смешанные вторые производные равны нулю; значит,

$$\delta^2 S = -\frac{1}{c_V T^2} \cdot \delta U^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V^2 - \frac{1}{T} \sum_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T,V} \delta n_i^2 < 0,$$

где учтено, что производные, взятые при постоянстве  $U$  и  $T$ , равны. Таким образом,

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T,V} > 0 \quad (2.3.3)$$

— условие химической (диффузионной) устойчивости системы. Это условие позволяет получить и некоторые другие неравенства для производных химического потенциала по  $n_i$ : используя (как и в 2.2.) якобианы, запишем

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial(\mu_i, T)}{\partial(n_i, T)} \right)_V = \left( \frac{\frac{\partial(\mu_i, T)}{\partial(n_i, S)}}{\frac{\partial(n_i, T)}{\partial(n_i, S)}} \right)_V = \frac{\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{S,V} \cdot \frac{T}{c_V}}{\frac{T}{c_V}} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{S,V} > 0. \quad (2.3.4)$$

Аналогично

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{S,V} &= \left( \frac{\partial(\mu_i, V)}{\partial(n_i, V)} \right)_S = \left( \frac{\frac{\partial(\mu_i, V)}{\partial(n_i, p)}}{\frac{\partial(n_i, V)}{\partial(n_i, p)}} \right)_S = \frac{\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{S,p} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,n_i} - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{S,n_i} \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{S,p}}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,n_i}} = \\ &= \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{S,p} - \frac{1}{V\beta_S} \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{S,p}^2 \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{S,p} > \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T,V} > 0, \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{V,T} + \frac{1}{\beta_T V} \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T} > 0 \quad (2.3.6)$$

где использованы равенства смешанных вторых производных  $H$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{S,n_i} = \left( \frac{\partial^2 H}{\partial n_i \partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{S,p}, \quad \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n_i} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T}. \quad (2.3.7)$$

**Замечание:** условия химической устойчивости (в той же форме) могут быть получены и для случая открытых систем по аналогии с тем, как это сделано в 2.2.

**Определение:** *парциальным значением* экстенсивной величины  $a$  называют производную по количеству вещества

$$\bar{a}_i = \left( \frac{\partial a}{\partial n_i} \right)_{p,T}. \quad (2.3.8)$$

В соответствии с этим определением  $\mu_i = \bar{G}_i$ . *Мольным значением* экстенсивной величины  $a$  называют значение  $a$ , отнесённое к количеству вещества,  $a_m = \frac{a}{n}$ .

**Замечание:** важно помнить о том, что при вычислении парциальных значений производная *всегда* берётся при постоянстве давления и температуры, то есть, например,

$$\bar{F}_i = \left( \frac{\partial(G - pV)}{\partial n_i} \right)_{p,T} = \mu_i - p\bar{V}_i. \quad (2.3.9)$$

**Вычисление химического потенциала:** используя (2.3.7), запишем (для одного вещества)

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,n} = \bar{V} \Rightarrow \mu(T, p) = \mu^0(T) + \int_{p^0}^p \bar{V} dp, \quad (2.3.10)$$

то есть при постоянной температуре зависимость химического потенциала от давления определяется характером  $\bar{V}(p)$ . Для идеального газа эта зависимость может быть определена из (1.2.1)

$$V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \bar{V} = \frac{RT}{p} \Rightarrow \mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}. \quad (2.3.11)$$

Состояние с  $p = p^0$  называют *стандартным*.

В случае реальных систем зависимость химического потенциала от давления записывают по аналогии с (2.3.11)

$$\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{f}{f^0}, \quad (2.3.12)$$

где величину  $f = f(p, T)$  называют *фугитивностью* (или *летучестью*) реального газа. В случае жидкостей и твёрдых тел химический потенциал практически не зависит от давления, а потому второе слагаемое можно просто не учитывать. Обычно за стандартное состояние принимают  $p^0 = 1$  атм и  $f^0 = 1$ , то есть  $\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln f$ , где  $f$  считают безразмерной величиной, хотя ей, в принципе, можно приписать размерность давления.

В соответствии с определением фугитивности

$$\bar{V} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,n} = \frac{RT}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{T,n} = \frac{RT\gamma}{f}, \quad (2.3.13)$$

где последнее равенство записано для случая линейной зависимости  $f(p)$ , а  $\gamma = \frac{f}{p}$  — *коэффициент активности*. В том же случае линейной зависимости  $p\bar{V} = RT$ , то есть уравнение состояния реального газа с  $\gamma \neq \gamma(p)$  совпадает по форме с (1.2.1), но полный объём заменяется на приведённый.

**Термодинамика химической реакции:** рассмотрим реакцию  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , где  $\nu_i$  — стехиометрические коэффициенты (принятые положительными для продуктов реакции и отрицательными для реагентов). Изменения количеств  $A_i$  в ходе реакции взаимосвязаны, а потому

протекание реакции можно характеризовать изменением всего одной переменной, называемой *химической* ( $\xi$ ). По определению  $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$ , где  $n_{i0}$  – количество  $A_i$  до начала реакции. Значит,  $\delta n_i = \nu_i \delta \xi$ , а, согласно (2.3.2),

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p + \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) \delta \xi.$$

Если  $T$  и  $p$  постоянны, то, как было отмечено в 2.2., условием равновесия является  $\delta G = 0$ , то есть  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ .

**Определение:** *химическим сродством* называют величину  $A = -\sum_i \nu_i \mu_i$ ; в соответствии с (2.3.2) она может быть вычислена как производная теплового эффекта реакции по химической переменной

$$A = \left( \frac{\partial Q_V}{\partial \xi} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial Q_p}{\partial \xi} \right)_{S,p}, \quad (2.3.14)$$

поскольку согласно (1.3.2), (1.3.3)  $Q_V = -\Delta U$ ,  $Q_p = -\Delta H$ . В состоянии равновесия  $A = 0$ .

Пусть в состоянии равновесия компоненты смеси имеют давления  $\tilde{p}_i$ , тогда для идеальных газов условие равновесия можно переписать в виде (полагаем  $p^0 = 1$ )

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \left( \prod_i \tilde{p}_i^{\nu_i} \right) = 0 \Rightarrow \Delta_r \mu_T^0 = -RT \ln K_p, \quad K_p = \prod_i \tilde{p}_i^{\nu_i}. \quad (2.3.15)$$

Величину  $K_p$  (отношение давлений продуктов и реагентов, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам) называют *константой равновесия* (записанной через равновесные давления компонентов, что подчёркивает индекс  $p$ ).

$$\Delta_r \mu_T^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) = \Delta_r \bar{G}_T^0$$

– стандартное (то есть вычисленное при давлениях всех компонентов по 1 атм) изменение парциальной энергии Гиббса в ходе реакции.

В случае реальных газов аналогичные соотношения можно получить для константы равновесия, записанной через фугитивности,

$$K_f = \prod_i \tilde{f}_i^{\nu_i}, \quad \Delta_r \bar{G}_T^0 = -RT \ln K_f. \quad (2.3.16)$$

Стандартные состояния для  $p^0 = 1$  и  $f^0 = 1$  считают одинаковыми, поскольку в соответствии с (2.3.13) зависимость  $f(p)$  может быть найдена при решении дифференциального уравнения, а потому определена с точностью до аддитивной постоянной. Соотношения (2.3.15) и (2.3.16), связывающие константу равновесия с изменением парциальной энергии Гиббса, называют *законом действующих масс*.

**Замечание:** в случае жидкостей и твёрдых тел химический потенциал слабо зависит от давления, поэтому при рассмотрении реакций с участием газов значения  $f_i$  для конденсированных фаз обычно принимают равными единице. Тем не менее, необходимо помнить о том, что увеличение давления на несколько порядков существенно меняет химический потенциал вещества во всех агрегатных состояниях, и для реакций, проводимых в условиях высокого давления ( $p > 1$  ГПа), принимать  $f_i = 1$  нельзя.

**Изотерма химической реакции:** если в системе ещё не достигнуто равновесие, то, используя (2.3.16), можно записать

$$-A = \Delta_r \bar{G} = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \left( \prod_i f_i^{\nu_i} \right) = -RT \ln K_f + RT \ln \left( \prod_i f_i^{\nu_i} \right) \quad (2.3.17)$$

– это уравнение изотермы химической реакции.

При постоянных давлении и температуре  $\delta G = -A\delta\xi$ . В соответствии с принятыми для стехиометрических коэффициентов знаками протеканию химической реакции отвечает  $\delta\xi > 0$ . С другой стороны, при самопроизвольном процессе  $\delta G \leq 0$ , а потому  $A \geq 0$ . Таким образом, знак химического сродства (или  $\Delta_r \bar{G}$ ) определяет возможность самопроизвольного протекания химической реакции. В случае  $A > 0$  реакция возможна, а в случае  $A < 0$  – невозможна в отсутствие внешних воздействий.

**Изобара и изохора химической реакции:** для каждого из участвующих в реакции веществ продифференцируем второе уравнение (2.1.17) по  $n_i$ , домножим на  $\nu_i$ , сложим полученные уравнения и подставим в качестве  $\Delta_r \bar{G}_T^0$  (2.3.16). Тогда

$$\Delta_r \bar{H}_T^0 = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_r \bar{G}_T^0}{T} \right)_p \Rightarrow \left( \frac{\partial \ln K_f}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r \bar{H}_T^0}{RT^2} \quad (2.3.18)$$

– это уравнение изобары химической реакции (уравнение Вант-Гоффа).

Для того, чтобы получить уравнение изохоры химической реакции, воспользуемся (2.3.9):

$$-RT \ln K_f = \Delta_r \mu_T^0 = \Delta_r \bar{F}_T^0 + p \sum_i \nu_i \bar{V}_i.$$

Преобразуя первое уравнение (2.1.17) аналогично предыдущему случаю, получим

$$\Delta_r \bar{U}_T^0 = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_r \bar{F}_T^0}{T} \right)_V \Rightarrow \left( \frac{\partial \ln K_f}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r \bar{U}_T^0}{RT^2} \quad (2.3.19)$$

– уравнение изохоры химической реакции.

**Замечание:** в химической термодинамике вместо свободной энергии Гиббса часто используют приведённую энергию Гиббса

$$\Phi_T^0 = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = -\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} + S_T^0 = -\frac{1}{T} \int_0^T c_p dT + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT, \quad (2.3.20)$$

которая, в отличие от  $G$ , может быть вычислена по температурной зависимости теплоёмкости (см. (1.6.3), (1.3.5), III начало термодинамики). Согласно (2.3.16) связь между изменением приведённой энергии Гиббса и константой равновесия задана уравнениями

$$-RT \ln K_f = -T \Delta_r \bar{\Phi}_T^0 + \Delta_r \bar{H}_0^0 \Rightarrow \Delta_r \bar{\Phi}_T^0 = R \ln K_f + \frac{\Delta_r \bar{H}_0^0}{T}. \quad (2.3.21)$$

Часто приведённую энергию Гиббса рассчитывают относительно  $T = 298$  К, а не  $T = 0$  К.

### **Полезная литература:**

1. Физическая химия под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1987. Глава 6.
2. Физическая химия под ред. К. С. Краснова. М.: Высшая школа, 2001. Главы 8–10.
3. Пригожин И., Дефай Р. Химическая термодинамика. Н.: Наука, 1966. Главы 4–11.

## **2.4. Термодинамика растворов**

**Определение:** *гетерогенной системой* называют находящуюся в равновесии систему, которая состоит из гомогенных частей, отделённых друг от друга поверхностями раздела, причём при переходе через каждую поверхность раздела хотя бы один параметр состояния системы изменяется скачком. *Фазой* называют гомогенную часть гетерогенной системы.



**Определение:** *однородной функцией  $n$ -го порядка* называют функцию, значение которой увеличивается в  $k^n$  раз при увеличении аргумента в  $k$  раз (то есть  $f(kx) = k^n f(x)$  для всех  $k \in \mathbb{R}$ ).

**Теорема Эйлера:** для однородных функций первого порядка

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot x_i \quad (2.4.1)$$

(в том случае, когда  $f$  однородна только по некоторым переменным  $x_{i_k}$ , суммирование проводят по  $i_k$ ).

Действительно, пусть  $f(kx_1, \dots, kx_n) = kf(x_1, \dots, x_n)$ ; продифференцируем это соотношение по параметру  $k$ , тогда

$$f(x_1, \dots, x_n) = \frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot x_1 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot x_n = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot x_i,$$

что и требовалось доказать.

**Уравнение Гиббса-Дюгема:** пусть  $\Phi$  — произвольная величина, зависящая от интенсивных переменных и  $n_i$ . Тогда при фиксированных интенсивных переменных  $\Phi$  является однородной функцией первого порядка по  $n_i$ , и к ней может быть применена теорема Эйлера.

$$\Phi = \sum_i \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_X n_i \Rightarrow (d\Phi)_X = \sum_i \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_X dn_i + \sum_i n_i \cdot d \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_X, \quad (2.4.2)$$

где  $X$  обозначает интенсивные переменные. С другой стороны,

$$(d\Phi)_X = \sum_i \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_X dn_i \Rightarrow \sum_i n_i \cdot d \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_X = 0 \quad (2.4.3)$$

— *уравнение Гиббса-Дюгема*. В частности, при  $X = p, T$   $\sum_i n_i d\bar{\Phi}_i = 0$ .

**Определение:** *раствором* называют фазу переменного состава.

**Способы выражения состава раствора:** обычно используют величины

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}, W_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}, \varphi_i = \frac{V_i}{V}, c_i = \frac{n_i}{V}, \mathbf{m}_i = \frac{n_i}{m_{\text{solv}}}, \quad (2.4.4)$$

где  $x_i$  — *мольная доля*,  $W_i$  — *массовая доля*,  $\varphi_i$  — *объёмная доля*,  $c_i$  — *молярная концентрация*,  $\mathbf{m}_i$  — *моляльность* (количество растворённого вещества в 1 кг растворителя).

**Определение:** для произвольной термодинамической величины  $\Phi$  *функцией смешения*  $\Phi$  называют величину

$$\Delta_s \Phi = \Phi - \sum_i \Phi_i n_i, \quad (2.4.5)$$

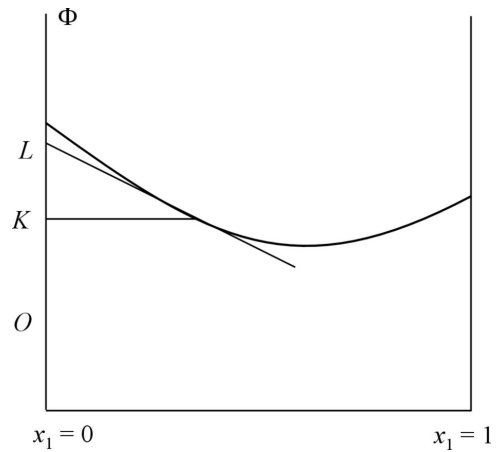
где  $\Phi_i$  — значение  $\Phi$  для 1 моль чистого  $i$ -го компонента. В случае теплоты растворения ( $\Delta_s H$ ,  $\Delta_s U$ ) разделяют интегральную и дифференциальную величины: *интегральная теплота растворения* — изменение энтальпии (внутренней энергии) при растворении 1 моля вещества в некотором объёме растворителя. *Дифференциальная теплота растворения* — изменение тех же величин при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве раствора данной концентрации. Интегральная и дифференциальная величины будут, очевидно, иметь различную зависимость от количества растворённого вещества. Часто используют не теплоты растворения, а теплоты разбавления ( $\Delta_d H$ ,  $\Delta_d U$ ), то есть изменение энтальпии

(внутренней энергии) при разбавлении раствора, содержащего 1 моль растворённого вещества, до бесконечно малой концентрации (*интегральная теплота разведения*) и энтальпию (внутреннюю энергию) добавления 1 моль растворителя к бесконечно большому объёму раствора (*дифференциальная теплота разведения*).

**Определение парциальных значений:** для оценки возможности образования раствора необходимо определить знак  $\Delta_s G$  (при самопроизвольных процессах  $\Delta G \leq 0$ , см. 2.2.), то есть определить парциальные величины  $\bar{G}_i$ . Существует несколько способов определения парциальных величин. Рассмотрим их на примере бинарных растворов. В *методе касательных* строят зависимость самой величины от количества растворённого вещества при постоянстве  $p$  и  $T$ , после чего парциальное значение определяют по углу наклона касательной к графику. Парциальное значение по второму компоненту можно определить из уравнения Гиббса-Дюгема (2.4.3); заменяя  $n_i$  на мольные доли, получим

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0 \Rightarrow d\bar{G}_2 = -\frac{x_1}{x_2} \cdot d\bar{G}_1 \Rightarrow \bar{G}_2'' = \bar{G}_2' - \int_{\bar{G}_1'}^{\bar{G}_1''} \frac{x_1}{x_2} d\bar{G}_1.$$

В *методе отрезков* определяют зависимость величины  $\Phi$  от мольной доли одного из компонентов; в этом случае касательная к графику такой зависимости отсекает на осях ординат (см. рисунок) отрезки, равные парциальным значениям по соответствующему компоненту. Действительно,  $OK = \Phi$ ,  $LK = -x_1 \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1}\right)_{p,T}$  (точка  $O$  соответствует  $\Phi = 0$ , а знак "минус" для  $LK$  связан с тем, что производная отрицательна). Производную вычислим с помощью (2.4.2), отнеся  $\Phi$  к величине  $(n_1 + n_2)$  и учитывая, что  $x_2 = 1 - x_1$ :



$$\Phi = x_1 \bar{\Phi}_1 + x_2 \bar{\Phi}_2 \Rightarrow \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \bar{\Phi}_1 - \bar{\Phi}_2 + x_1 \cdot \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial x_1} + x_2 \cdot \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial x_2}.$$

Последние два слагаемых в сумме дают ноль, поскольку  $x_1 d\bar{\Phi}_1 + x_2 d\bar{\Phi}_2 = 0$ ; значит,

$$OL = OK + LK = \Phi - x_1 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1}\right)_{p,T} = x_1 \bar{\Phi}_1 + x_2 \bar{\Phi}_2 - x_1 \bar{\Phi}_1 + x_1 \bar{\Phi}_2 = \bar{\Phi}_2,$$

что и требовалось доказать. В том случае, когда точка  $L$  лежит ниже точки  $K$ ,  $OL = OL - LK$ , а производная  $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1}\right)_{p,T}$  берётся со знаком "плюс".

**Определение:** раствор называют *идеальным*, если химические потенциалы его компонентов могут быть записаны как

$$\mu_i(p, T, x_i) = \mu_i^{(pure)}(T) + RT \ln x_i, \quad (2.4.6)$$

где  $\mu_i^{(pure)}(T)$  — химический потенциал чистого компонента при температуре  $T$ .

Пусть идеальный раствор находится в равновесии с паром; условием такого равновесия будет равенство химических потенциалов каждого из компонентов в паре и растворе (см. 2.3.).

Если давление пара  $i$ -го компонента над раствором равно  $p_i$ , а насыщенного пара чистого растворителя при той же температуре —  $p_i^0$ , то

$$\begin{aligned}\mu_{i,g}(p_i, T) &= \mu_i^0(T) + RT \ln p_i, \quad \mu_{i,l}(p_i, T) = \mu_i^{(pure)}(T) + RT \ln x_i = \\ &= \mu_i^0(T) + RT \ln p_i^0 + RT \ln x_i. \quad \mu_{i,g} = \mu_{i,l} \Rightarrow p_i = x_i p_i^0,\end{aligned}\quad (2.4.7)$$

поскольку чистый  $i$ -й компонент находится в равновесии со своим насыщенным паром, и их химические потенциалы равны. Предполагается, что все пары являются идеальными газами, а потому возможно использование соотношения (2.3.11) для химического потенциала. Полученную линейную связь между давлением пара над раствором и мольной долей компонента называют *законом Рауля*. Если растворяемым веществом является газ, то его растворимость пропорциональна давлению (*закон Генри*). Наконец, если растворяемое вещество имеет очень низкое давление насыщенного пара, то давление над раствором понижается по сравнению с давлением насыщенного пара над чистым растворителем на величину  $p_i^0 - p_i = (1 - x_i)p_i^0$ .

$\mu_i^{(pure)}(T)$  — энергия Гиббса 1 моль чистого компонента, а потому, используя (2.4.6) и (2.4.2), можно вычислить энергию Гиббса смешения для идеального раствора (в расчёте на  $\sum_i n_i = 1$ ):

$$\begin{aligned}\Delta_s G &= \sum_i x_i RT \ln x_i \Rightarrow \Delta_s S_{ideal} = - \left( \frac{\partial \Delta_s G}{\partial T} \right)_{p, x_i} = -R \sum_i x_i \ln x_i, \\ \Delta_s H_{ideal} &= \Delta_s G + T \Delta_s S = 0,\end{aligned}\quad (2.4.8)$$

то есть для идеального раствора энтальпия смешения равна нулю, а энтропия смешения выражается простым соотношением, которое иногда называют *формулой Гиббса*.

**Реальные растворы:** по аналогии с (2.4.6) химический потенциал  $i$ -го компонента реального раствора записывают как

$$\mu_i(p, T, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i, \quad (2.4.9)$$

где  $a_i(p, T, x_i)$  — *активность* вещества в растворе. Как и в случае фугитивностей (см. 2.3.) величину  $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$  называют *коэффициентом активности*.

**Системы стандартизации:** в (2.4.9)  $\mu_i^0(T)$  — химический потенциал  $i$ -го компонента в стандартных условиях, которые, вообще говоря, могут выбраны разными способами. При определении химических потенциалов в идеальных растворах (2.4.6) считалось, что стандартное состояние — состояние чистого компонента при данной температуре. Такую систему стандартизации называют *симметричной* и обычно используют при рассмотрении систем с неограниченной смешиваемостью компонентов. Если компоненты смешиваются ограниченно, то разделяют растворитель, стандартное состояние которого — то же, что и в случае симметричной системы стандартизации, и растворённые вещества, за стандартные состояния которых принимают раствор с активностями этих веществ, равными единице. Это *несимметричная система стандартизации* химических потенциалов растворов.

**Определение:** в термодинамике растворов *избыточным значением*  $\Delta_s \Phi^E$  функции смешения  $\Delta_s \Phi$  называют разность значений  $\Delta_s \Phi$  для реального и идеального растворов

$$\Delta_s \Phi^E = \Delta_s \Phi - \Delta_s \Phi_{ideal}. \quad (2.4.10)$$

**Определение:** раствор называют *регулярным*, если для него энтропия смешения совпадает с энтропией смешения идеального раствора (2.4.8), а энтальпия смешения отлична от

нуля. Учитывая (2.4.9), (2.4.5) и принимая симметричную систему стандартизации, получим

$$\begin{aligned}\Delta_s G &= \sum_i x_i RT \ln a_i = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i + RT \sum_i x_i \ln x_i = \Delta_s H_{regular} - RT \sum_i x_i \ln x_i \Rightarrow \\ &\Rightarrow \Delta_s H_{regular} = \Delta_s H_{regular}^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i, \Delta_s S_{regular}^E = 0.\end{aligned}\quad (2.4.11)$$

**Определение:** раствор называют *атермальным*, если для него энтальпия смешения равна нулю, а энтропия смешения отлична от значения (2.4.8) для идеального раствора. Аналогично предыдущему случаю

$$\begin{aligned}\Delta_s G &= RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i) \Rightarrow \Delta_s S_{athermal} = -R \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i), \\ \Delta_s S_{athermal}^E &= -R \sum_i x_i \ln \gamma_i, \Delta_s H_{athermal}^E = 0.\end{aligned}\quad (2.4.12)$$

**Коллигативные свойства растворов** — это те свойства, которые в случае идеальных растворов определяются числом частиц растворённого вещества. К таким свойствам относят понижение давления пара, осмотическое давление, эбулиоскопические и криоскопические явления. Для реальных растворов число частиц (мольную долю) заменяют на активность, а потому коллигативные свойства позволяют определять активность вещества в растворе и находят широкое применение при изучении термодинамики растворов.

**Понижение давления пара:** заменяя в (2.4.7)  $x_i$  на  $a_i$ , получим  $\Delta p = (1 - a_i)p_i^0$ .

**Осмотическое давление:** пусть две части сосуда разделены мембраной, проницаемой для растворителя, но не проницаемой для растворённого вещества. Для простоты рассмотрим двухкомпонентную систему, причём в одной части сосуда находится чистый растворитель, а в другой — раствор с мольной долей растворённого вещества  $x$ . В состоянии равновесия химические потенциалы растворителя по обе стороны мембраны равны, однако для чистого растворителя  $\mu_1 = \mu_1^0(T)$ , а для растворителя в растворе  $\mu_2 = \mu_1^0(T) + RT \ln a_{solv}$ . Потенциалы уравниваются за счёт изменения давления в одной из частей сосуда. Действительно, считая, что давление в части сосуда, содержащей раствор, равно  $p$  и используя (2.3.7), получим

$$\mu_1 = \mu_1^0(T) + \int_p^{p+\pi} \bar{V} dp = \mu_1^0(T) + RT \ln a_{solv},$$

где  $\pi$  — дополнительное (осмотическое) давление, возникающее для того, чтобы скомпенсировать разницу химических потенциалов растворителя в двух частях сосуда. Если  $\bar{V} \neq \bar{V}(p)$ , то

$$\bar{V} \cdot \pi = RT \ln a_{solv} \Rightarrow \pi = \frac{RT}{\bar{V}} \ln a_{solv}.\quad (2.4.13)$$

Для идеальных растворов  $a_{solv} = 1 - x$  ( $x$  — мольная доля растворённого вещества), поэтому при малых  $x$   $\ln(1 - x) \approx -x$ , и

$$\pi = -\frac{xRT}{\bar{V}} \approx -cRT,\quad (2.4.14)$$

где знак "минус" означает, что давление в той части сосуда, которая содержит раствор, больше, чем в той части, которая содержит растворитель. (2.4.14) называют *уравнением Вант-Гоффа*. Для реальных растворов часто записывают похожее уравнение  $\pi = -icRT$ , где  $i$  — *изотонический коэффициент*, характеризующий отклонение раствора от идеальности.

**Криоскопия** — изменение температуры кристаллизации раствора по сравнению с чистым растворителем. Пусть  $T_{cr}^0$  — температура кристаллизации чистого растворителя, а  $T_{cr}$  — температура кристаллизации раствора. При кристаллизации в равновесии находятся две фазы —

жидкая и твёрдая, а потому при температуре кристаллизации химические потенциалы растворителя в жидкой и твёрдой фазах равны. Раскладывая  $\mu_l$  и  $\mu_s$  в ряд Тейлора в точке  $T = T_{cr}^0$  до слагаемых первого порядка, получим

$$\mu_s(T_{cr}) \approx \mu_s(T_{cr}^0) + \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_{p,x} \Big|_{T=T_{cr}^0} (T_{cr} - T_{cr}^0),$$

$$\mu_l(T_{cr}) \approx \mu_l(T_{cr}^0) + RT_{cr} \ln a_{solv} + \left( \frac{\partial \mu_l}{\partial T} \right)_{p,x} \Big|_{T=T_{cr}^0} (T_{cr} - T_{cr}^0).$$

Используя равенство смешанных вторых производных функции Гиббса, перепишем

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,n_i} = - \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p,T} \Rightarrow \mu_s(T_{cr}) = \mu_s(T_{cr}^0) - \bar{S}_s \Delta T, \quad \mu_l(T_{cr}) = \mu_l(T_{cr}^0) + RT \ln a_{solv} - \bar{S}_l \Delta T,$$

где  $\Delta T = T_{cr} - T_{cr}^0$ . При кристаллизации чистого растворителя химические потенциалы жидкой и твёрдой фаз равны, поэтому  $\mu_s(T_{cr}^0) = \mu_l(T_{cr}^0)$ , и из  $\mu_s(T_{cr}) = \mu_l(T_{cr})$  следует, что

$$RT_{cr} \ln a_{solv} = (\bar{S}_l - \bar{S}_s) \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{RT_{cr}}{\Delta_m \bar{S}} \cdot \ln a_{solv},$$

где  $\Delta_m \bar{S}$  – изменение парциального значения энтропии при плавлении.

При плавлении (кристаллизации) химические потенциалы твёрдой и жидкой фаз равны, поэтому для чистого вещества

$$\mu_l = \mu_s \Rightarrow \bar{H}_l - T \bar{S}_l = \bar{H}_s - T \bar{S}_s \Rightarrow \Delta_m \bar{H} = T \Delta_m \bar{S}. \quad (2.4.15)$$

Таким образом,

$$\Delta T = \frac{RT_{cr} T_{cr}^0}{\Delta_m \bar{H}} \cdot \ln a_{solv}. \quad (2.4.16)$$

Для идеального раствора вновь  $a_{solv} = 1 - x$ ,  $\ln a_{solv} \approx -x$ , и

$$\Delta T = - \frac{RT_{cr} T_{cr}^0 x}{\Delta_m \bar{H}} \approx - \frac{x R (T_{cr}^0)^2}{\Delta_m \bar{H}} \approx K m, \quad K = - \frac{R (T_{cr}^0)^2 M_{solv}}{\Delta_m \bar{H}} \quad (2.4.17)$$

– криоскопическая постоянная,  $m$  – моляльность,  $M_{solv}$  – молярная масса растворителя. Отклонение раствора от идеальности вновь можно характеризовать изотоническим коэффициентом  $i$ :  $\Delta T = i K m$ . Заметим, что плавление является эндотермическим процессом, поэтому  $\Delta_m \bar{H} > 0$ , и  $\Delta T < 0$  – температура кристаллизации идеального раствора ниже, чем температура кристаллизации чистого растворителя.

**Эбулиоскопия** – изменение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем. Действуя по аналогии со случаем криоскопии, приравняем химические потенциалы растворителя в растворе и газовой фазе. Будем считать, что растворимое вещество не является летучим, а потому в газовой фазе находятся только пары растворителя. При температуре кипения давление пара равно внешнему давлению  $p$ , то есть оно не зависит от того, рассматривается чистый растворитель или раствор. Вновь раскладывая химические потенциалы в ряд Тейлора, получим, что при кипении раствора

$$\mu_l(T_b) = \mu_l(T_b^0) - \bar{S}_l \Delta T + RT_b \ln a_{solv} = \mu_g(T_b) = \mu_g(T_b^0) - \bar{S}_g \Delta T \Rightarrow \Delta T = - \frac{RT_b}{\Delta_b \bar{S}} \cdot \ln a_{solv},$$

где  $T_b^0$  – температура кипения чистого растворителя,  $T_b$  – температура кипения раствора,  $\Delta T = T_b - T_b^0$ . Значит,

$$\Delta T = - \frac{RT_b T_b^0}{\Delta_b \bar{H}} \cdot \ln a_{solv}. \quad (2.4.18)$$

Для идеального раствора

$$\Delta T \approx \frac{RT_b T_b^0 x}{\Delta_b \bar{H}} \approx \frac{x R (T_b^0)^2}{\Delta_b \bar{H}} \approx E m, \quad E = \frac{R (T_b^0)^2 M_{\text{solv}}}{\Delta_b \bar{H}} \quad (2.4.19)$$

– *эбулиоскопическая постоянная*. Для реальных растворов  $\Delta T = i E m$ . Наконец, кипение также является эндотермическим процессом, поэтому  $\Delta_b \bar{H} > 0$ , и для идеальных растворов  $\Delta T > 0$  – температура кипения раствора выше, чем температура кипения чистого растворителя.

**Замечание:** активность растворённого вещества может быть определена по активности растворителя с помощью уравнения Гиббса-Дюгема (2.4.3) (где  $n_i$  заменены на мольные доли) и определения (2.4.9)

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \Rightarrow x_1 \cdot \frac{da_1}{a_1} + x_2 \cdot \frac{da_2}{a_2} = 0 \Rightarrow da_1 = -\frac{a_1 x_2}{a_2 x_1} \cdot da_2.$$

### **Полезная литература:**

1. Физическая химия под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1987. V.1, V.2.
2. Физическая химия под ред. К. С. Краснова. М.: Высшая школа, 2001. Глава 12.
3. Пригожин И., Дефай Р. Химическая термодинамика. Наука, 1966. Главы 20, 24, 25.

## **2.5. Фазовые равновесия**

**Определение:** *компонентами* системы называют отличные от температуры, давления и внешних полей независимые переменные, описывающие состояние системы. Соответственно, число компонентов – наименьшее число переменных, с помощью которых (а также  $T$ ,  $p$  и внешних полей) можно описать систему. Обычно число компонентов можно определить как разность числа присутствующих в системе химических веществ и числа уравнений реакций, протекающих между этими веществами. *Вариантностью* системы называют число  $X = K + 2 + q$ , где  $K$  – число компонентов, а  $q$  – количество независимых внешних полей; вариантность равна числу независимых переменных, определяющих состояние системы.

**Определение:** *числом степеней свободы* системы называют максимальное количество независимых переменных, изменение которых не приводит к изменению числа и состава находящихся в системе фаз.

**Уравнение фазы:** для простой системы все естественные переменные внутренней энергии являются экстенсивными величинами, поэтому, используя теорему Эйлера (2.4.1), по аналогии с уравнением Гиббса-Дюгема (2.4.3) получим

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \Rightarrow SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.5.1)$$

– *уравнение фазы*.

**Правило фаз Гиббса:** в состоянии равновесия химические потенциалы каждого из веществ равны во всех фазах; кроме того, при наличии химических реакций дополнительные условия накладывают соотношения  $A = 0$  (см. 2.3.). Значит, в многофазной системе есть всего  $K$  независимых химических потенциалов ( $K$  – число компонентов). Таким образом, в качестве  $(K + 2 + q)$  независимых переменных, описывающих систему, могут быть выбраны температура, давление, внешние поля и химические потенциалы  $K$  веществ. Если система состоит из  $P$  фаз, то на эти переменные наложены  $P$  условий – уравнения фаз. Значит, число независимых переменных (число степеней свободы)  $F = K + 2 + q - P$  – так называемое *правило фаз Гиббса*, которое обычно выписывают для случая простых систем

$$F = K + 2 - P. \quad (2.5.2)$$

$F \geq 0$ , поэтому  $P \leq K + 2$ .

В принципе, для исследования фазового равновесия достаточно записать уравнения фаз и условия равновесия фаз, после чего решить полученную систему уравнений. Такой подход, однако, крайне неудобен, поскольку далеко не всегда известны аналитические выражения для химических потенциалов. Обычно при рассмотрении фазовых равновесий используют *диаграммный метод (метод фазовых диаграмм)*, показывающий фазовый состав системы при различных значениях параметров состояния. Фазовые диаграммы легко построить на основе экспериментальных данных — достаточно изучить фазовый состав системы в различных её состояниях.

**Определение:** точки фазовых диаграмм, в которых  $F = 0$ , называют *инвариантными*,  $F = 1$  — *одновариантными*, и т. д. Точки, в которых составы нескольких фаз совпадают, могут быть *точками равных концентраций* (совпадают только составы фаз), *критическими* (все свойства фаз одинаковы), *сингулярными* ( $F > 0$ ).

Особенностью критических точек является потеря однофазной системой термодинамической устойчивости, поскольку состояния, в которых сосуществуют идентичные фазы, могут возникнуть лишь в момент фазового разделения в однофазной системе. Таким образом, в критических точках нарушается хотя бы одно из термодинамических неравенств (2.2.3), (2.2.5), (2.2.6), (2.3.3), (2.3.5), (2.3.6). Рассмотрим эту ситуацию подробнее: пусть, например, нарушается условие  $\beta_T > 0$ , то есть  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n_i} = 0$ . Согласно (2.2.7) в состоянии равновесия величина  $(U - T_0S + p_0V)$  имеет минимум, а потому  $\delta^2(U - T_0S + p_0V) \geq 0$  — в 2.2. для простоты рассматривалось только строгое неравенство, однако вторая вариация может быть и равна нулю: именно этот случай реализуется в критических точках. Действительно, выписывая условие положительности (или равенства нулю) квадратичной формы (2.2.8), получим

$$\frac{1}{\beta_S V} \geq 0, \quad \frac{T}{c_V} \cdot \frac{1}{\beta_S V} - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n_i}^2 \geq 0.$$

Согласно (2.2.6) при  $\beta_T^{-1} = 0$   $\beta_S^{-1} = 0$ , то есть во втором неравенстве возможен только знак равенства, причём

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{n_i} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n_i} = 0.$$

Значит,

$$\begin{aligned} 0 &= \delta^2(U - T_0S + p_0V) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,n_i} (\delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{n_i} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,n_i} (\delta V)^2 = \\ &= \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,n_i}} \left( \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,n_i} \delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{n_i} \delta V \right)^2 = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,n_i}} \left( \delta \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) \right)^2 = \frac{c_V}{T} \cdot (\delta T)^2, \end{aligned}$$

а потому  $\delta T = 0$  — вторая вариация может быть равна нулю только при постоянной температуре.

При отклонении системы от равновесия  $\delta(U - T_0S + p_0V) > 0$ ; если температура постоянна, то это условие эквивалентно  $\delta F + p\delta V > 0$ . Раскладывая  $F = F(V)$  в ряд Тейлора, получим

$$\delta F = -p\delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n_i} (\delta V)^2 - \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,n_i} (\delta V)^3 - \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T,n_i} (\delta V)^4 - \dots,$$

то есть условие  $\delta F + p\delta V > 0$  эквивалентно условию

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,n_i} (\delta V)^3 + \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T,n_i} (\delta V)^4 + \dots < 0,$$

которое должно выполняться при всех  $\delta V$ . Значит,

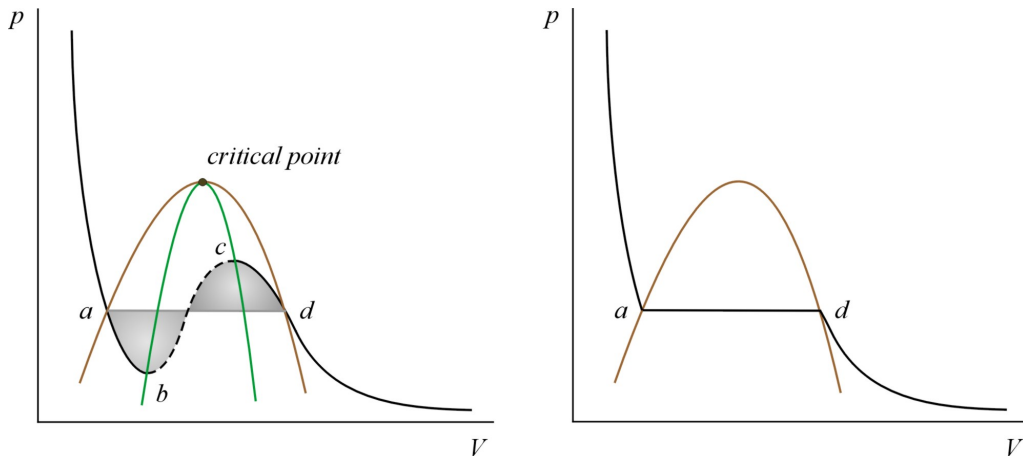
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,n_i} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T,n_i} < 0. \quad (2.5.3)$$

Равенство нулю второй производной, условие потери механической устойчивости и уравнение состояния системы однозначно задают критические точки. Аналогичные соотношения (равенство нулю второй производной и неравенство на третью) могут быть получены и для других переменных — обычно  $\mu_i$  и  $n_i$  (или  $x_i$ ).

**Определение:** *бинодалью* называют линию, разделяющую области устойчивого и метастабильного равновесия однофазной системы; *спинодалью* называют линию, разделяющую области метастабильного и неустойчивого равновесия однофазной системы. Таким образом, и бинодаль, и спинодаль являются линиями расслоения, однако смысл этих линий различен. Если изменить состояние однофазной системы так, что кривая соответствующего процесса пересечёт бинодаль, то система останется однофазной, хотя это состояние уже не будет отвечать глобальному максимуму энтропии. Если же кривая пересечёт не только бинодаль, но и спинодаль, то однофазное состояние станет неустойчивым, и малейшие флуктуации приведут к расслоению системы на две фазы.

Рассмотрим бинодаль и спинодаль на примере газа Ван-дер-Ваальса. Изотерма, построенная в соответствии с уравнением состояния (1.2.2), показана на левом рисунке чёрным. Участок  $bc$  этой изотермы соответствует  $\beta_T < 0$ , то есть на этом участке система не может быть однофазной — другими словами,  $b$  и  $c$  — точки пересечения изотермы со спинодалью (зелёная линия на рисунке): линией, заданной условием,  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n_i} = 0$ . Линия равновесия жидкость—

пар (твёрдое тело—пар) показана на рисунке коричневым — это бинодаль, уравнение которой можно определить по уравнению Клайперона-Клаузиуса (2.5.4) и уравнению состояния вещества. Бинодаль и спинодаль сходятся в критической точке. Реальная изотерма газа Ван-дер-Ваальса, учитывающая расслоение, показана на правом рисунке: участок  $ad$ , лежащий внутри бинодали, является горизонтальным, поскольку он отвечает двухфазному равновесию жидкость—пар.

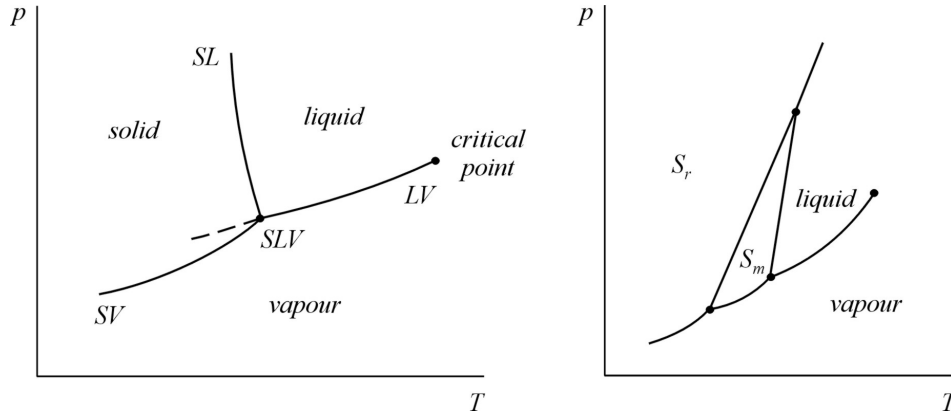


**Замечание:** площади областей, выделенных на левом рисунке серым, равны. Действительно, участок изотермы внутри бинодали соответствует двухфазному равновесию, причём химические потенциалы фаз равны. Значит,  $\int_a^d d\mu = 0$ . С другой стороны, при постоянной температуре  $d\mu = \bar{V}dp$  (см. (2.3.7)), то есть  $\int_a^d \bar{V}dp = 0$ , что означает искомое равенство площадей. Это так называемое *правило Максвелла*.



**Фазовые диаграммы однокомпонентных систем:** подставляя  $K = 1$  в (2.5.2), получим  $F = 3 - P$ , то есть  $P \leq 3$ ,  $F \leq 2$  – для построения фазовой диаграммы достаточно использовать две координаты; например, давление и температуру. Очевидно, что однофазному состоянию системы на диаграмме соответствуют области ( $F = 2$ ), двухфазному – линии ( $F = 1$ ), а трёхфазному – точки ( $F = 0$ ).

Типичный вид фазовой диаграммы однокомпонентной системы показан на левом рисунке. Нонвариантная точка в данном случае называется *тройной* – здесь вещество существует во всех трёх возможных агрегатных состояниях: твёрдом ( $S$ ), жидком ( $L$ ) и газообразном ( $V$ ). Пунктирная линия соответствует метастабильному состоянию переохлажденной жидкости. Линия двухфазного равновесия жидкость–пар заканчивается в критической точке.



Определим положения линий двухфазного равновесия: запишем для двух фаз, находящихся в равновесии, уравнения Гиббса (2.3.2)

$$dG^I = -S^I dT + V^I dp + \mu^I dn, \quad dG^{II} = -S^{II} dT + V^{II} dp + \mu^{II} dn.$$

Вычитая из первого уравнения второе и учитывая, что в состоянии равновесия  $\mu^I = \mu^{II}$ ,  $dG^I = dG^{II} = 0$ , получим

$$0 = (-S^I + S^{II})dT + (V^I - V^{II})dp \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_t S}{\Delta_t V} = \frac{\Delta_t H}{T_t \cdot \Delta_t V}, \quad (2.5.4)$$

где  $\Delta_t$  обозначает изменения термодинамических величин при фазовом переходе,  $T_t$  – температуру перехода, а также использовано (2.4.15) (записанное через интегральные значения  $H$  и  $S$ , поскольку в однокомпонентных системах энтальпия и энтропия пропорциональны количеству вещества). Полученное соотношение называют *уравнением Клайперона-Клаузиуса*.

При переходах твёрдое тело–пар, жидкость–пар  $\Delta_t H > 0$ ,  $\Delta_t V > 0$ , а потому соответствующие линии двухфазного равновесия имеют "положительный" наклон. Для перехода твёрдое тело–жидкость  $\Delta_t V \approx 0$ , из-за чего линия  $SL$  идёт почти вертикально; её наклон зависит от природы вещества – парциальных объёмов жидкой и твёрдой фаз.

Если в фазовом равновесии участвует пар, то для него можно использовать модель идеального газа; тогда  $\Delta_t V \approx V$ , и с помощью (1.2.1) получим (при  $n = 1$ )

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_t H}{VT} = \frac{p \cdot \Delta_t H}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_t H}{RT^2} \Leftrightarrow \frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_t H}{R}. \quad (2.5.5)$$

В частности, если  $\Delta_t H$  слабо зависит от температуры, то изменение давления насыщенного пара может быть описано экспонентой обратной температуры.

Диаграмма с одной тройной точкой является простейшим случаем фазовой диаграммы однокомпонентной системы. Вид диаграммы существенно усложняется в том случае, когда вещество имеет несколько модификаций в твёрдой фазе, – например, у льда таких модификаций

семь. Не останавливаясь, однако, на сложных случаях, отметим лишь случай двух модификаций, характерный для серы. Фазовая диаграмма серы показана на правом рисунке: здесь невариантных (тройных) точек три, а все линии двухфазного равновесия вновь заданы уравнением Клайперона-Клаузиуса (2.5.4). Третья модификация серы — пластическая сера — является аморфной, то есть термодинамически неустойчивой, разупорядоченной, и не может участвовать в фазовых равновесиях.

**Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем:** подставляя в (2.5.2)  $K = 2$ , найдём  $F = 4 - P$ , то есть  $P \leq 4$ ,  $F \leq 3$  — для описания системы необходимо использовать три независимые переменные. В качестве таких переменных удобно выбрать температуру, давление и состав, изображая состояние системы на трёхмерной  $p - T - x$  диаграмме. Однофазному равновесию отвечают области на диаграмме, двухфазному — поверхности, трёхфазному — линии, четырёхфазному — точки (называемые иногда *четверными*).

Изображать на бумаге трёхмерную диаграмму неудобно, поэтому в подавляющем большинстве случаев используют *проекции* или *сечения* такой диаграммы. Проекция даёт исчерпывающую информацию о линиях трёхфазного равновесия и точках четырёхфазного равновесия, однако не позволяет судить о тех состояниях системы, в которых она содержит одну или две фазы — областям на проекции нельзя сопоставить какие-либо определённые фазы (часто говорят, что на проекциях нельзя *обозначить фазовые поля*). Этому недостатка лишены сечения, которые, в то же время, дают информацию лишь о состояниях с заданным значением одного из параметров ( $p, T, x$ ). Техника построения проекций и сечений по трёхмерной диаграмме, а также перехода от проекций к сечениям, и наоборот, довольно проста и скучна, хотя, в то же время, крайне утомительна. Далее будут перечислены (и проиллюстрированы изображениями  $T - x$  или  $p - x$  сечений) некоторые, наиболее распространённые случаи фазовых диаграмм двухкомпонентных систем.

**Кипение при неограниченном смешении:** этот случай имеет большое практическое значение, поскольку знание диаграмм кипения необходимо для правильного проведения процессов дистилляции и ректификации. Основные закономерности кипения двухкомпонентных систем описываются *законами Гиббса-Коновалова*

1. Насыщенный пар обогащён тем компонентом, прибавление которого увеличивает общее давление в системе.

2. В точках экстремумов общего давления составы жидкости и пара совпадают.

3. При постоянных температуре и давлении составы жидкой и газовой фаз изменяются симбатно.

Для того, чтобы доказать эти законы, обозначим через  $p$  общее давление пара над раствором, а через  $y_i = \frac{p_i}{p}$  — мольные доли компонентов в паре. Химические потенциалы компонентов в растворе подчиняются уравнению Гиббса-Дюгема (2.4.3), а потому (используем запись через мольные доли)

$$x_1 d\mu_{1,l} + x_2 d\mu_{2,l} = 0 \Rightarrow x_1 d\mu_{1,g} + x_2 d\mu_{2,g} = 0,$$

где переход ко второму равенству связан с тем, что в состоянии равновесия химические потенциалы каждого из компонентов равны во всех фазах (см. 2.3.). Считая пар смесью идеальных газов и подставляя химические потенциалы из (2.3.11), получим

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = 0 \tag{2.5.6}$$

— уравнение Дюгема-Маргулеса.

Таким образом,

$$x_1 \frac{dp_1}{p_1} + x_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0 \Rightarrow dp_1 = -\frac{x_2 p_1}{x_1 p_2} \cdot dp_2 = -\frac{x_2 y_1}{x_1 y_2} \cdot dp_2.$$

В точке экстремума давления

$$dp = 0 = dp_1 + dp_2 \Rightarrow dp_1 = -dp_2 \Rightarrow \frac{x_2 y_1}{x_1 y_2} = 1 \Rightarrow \frac{x_2}{x_1} = \frac{y_2}{y_1}$$

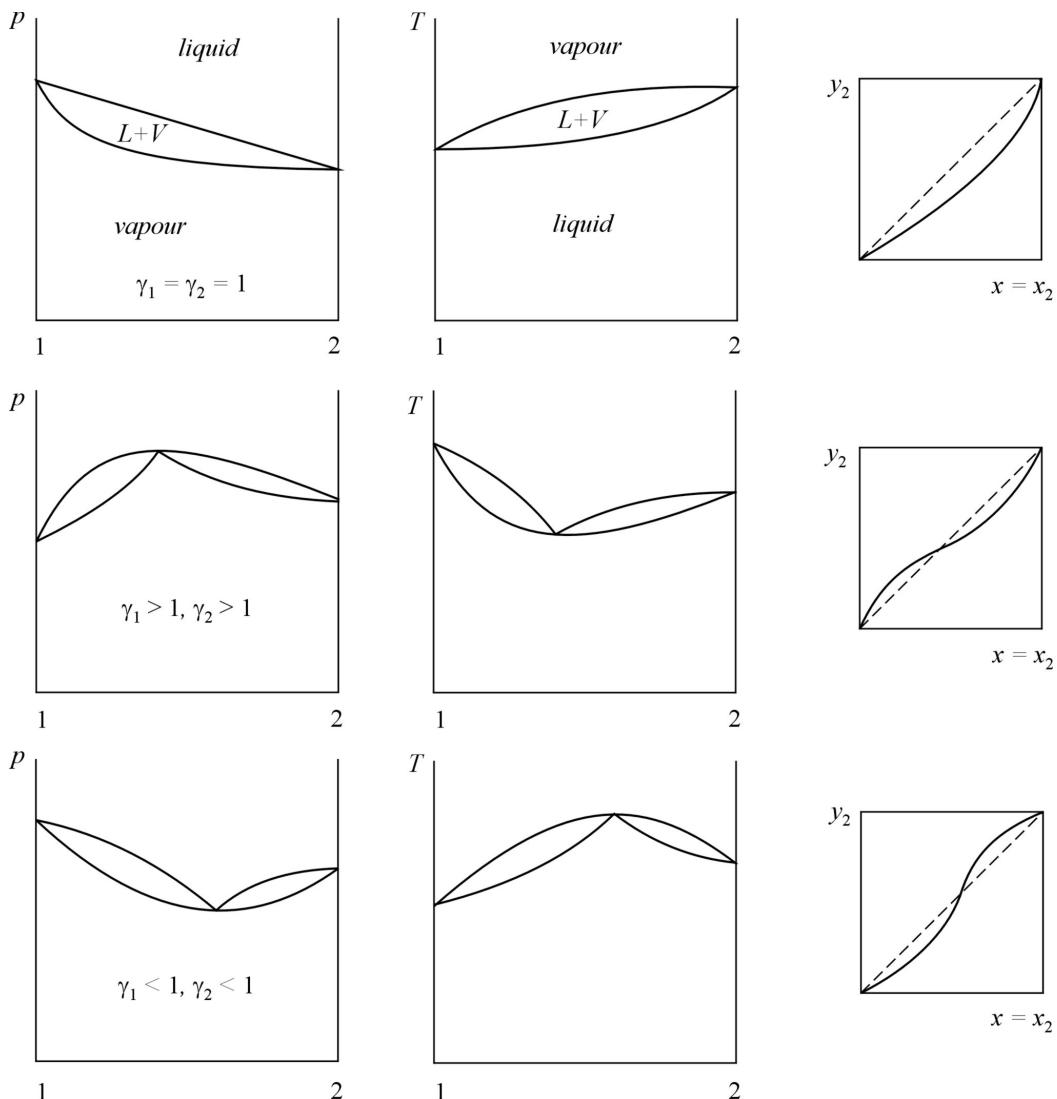
– составы жидкой и газообразной фаз совпадают, *II закон Гиббса-Коновалова*. В общем случае

$$dp = dp_1 + dp_2 = \left(1 - \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{y_1}{y_2}\right) dp_2 \Rightarrow \frac{dp}{dx_2} = \frac{x_1 y_2 - x_2 y_1}{x_1 y_2} \cdot \frac{dp_2}{dx_2} = \frac{y_2 - x_2}{x_1 y_2} \cdot \frac{dp_2}{dx_2},$$

где учтено, что  $x_1 = 1 - x_2$ ,  $y_1 = 1 - y_2$ . В полученном равенстве  $x_1, y_2 \geq 0$ , а также  $\frac{dp_2}{dx_2} > 0$ ,

поскольку  $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{T,p} > 0$  (см. (2.3.6)) и  $\mu_2 = \mu_{2,l} = \mu_{2,g} = \mu_2^0 + RT \ln p_2$ . Значит, производная

$\frac{dp}{dx_2}$  и разность  $(y_2 - x_2)$  имеют одинаковые знаки: пар обогащён тем компонентом, добавление которого увеличивает общее давление в системе – *I закон Гиббса-Коновалова*.



Наконец, *III закон Гиббса-Коновалова* может быть сформулирован как  $\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_i}\right)_{T,p} > 0$ , что непосредственно следует из условия химической устойчивости (2.3.6) и соотношения  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(y_i p)$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{T,p} > 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial y_i}\right)_{T,p} = \frac{RT}{y_i} > 0.$$

$T - x$  и  $p - x$  сечения типичных диаграмм кипения показаны на рисунке. На  $T - x$  сечениях нижняя кривая отвечает составу жидкой фазы, верхняя — газовой фазы; на  $p - x$  сечениях — наоборот.  $x$  — мольная доля второго компонента ( $x_2$ ). В случае идеальных растворов (верхний ряд рисунков) пар, в соответствии с законом Рауля (2.4.7), обогащён более летучим компонентом: кривая состава пара на  $p - x$  сечении выпукла вниз и монотонна. Кривая состава жидкости линейна, поскольку

$$p = p_1 + p_2 = (1 - x)p_1^0 + xp_2^0 = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)x.$$

На  $T - x$  сечении обе кривые нелинейны, поскольку давления насыщенных паров ( $p_1^0, p_2^0$ ) зависят от температуры.

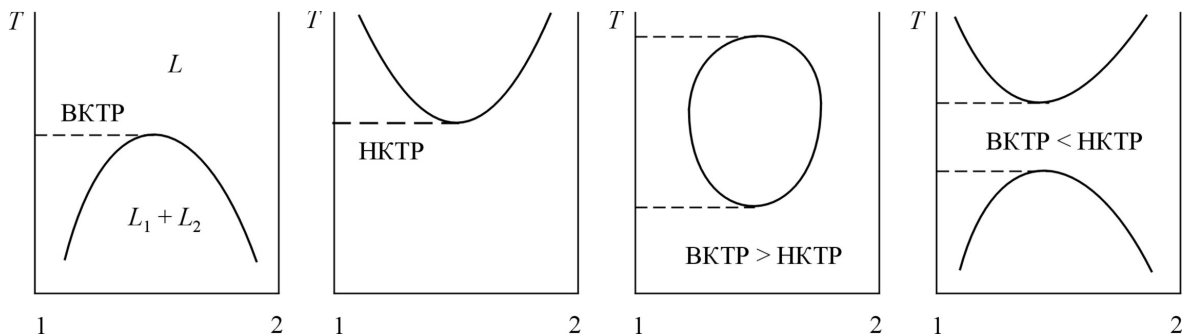
При незначительных отклонениях от идеальности вид фазовой диаграммы существенно не меняется — кривая жидкости перестаёт быть линейной, но остаётся монотонной. Однако в случае существенных отклонений от идеальности на кривых  $p(x)$  и  $T(x)$  могут появляться экстремумы. По аналогии с (2.4.7) получим  $p_i = \gamma_i x_i p_i^0$ , то есть для кривой состава жидкости

$$p = \gamma_1 p_1^0 + (\gamma_2 p_2^0 - \gamma_1 p_1^0)x$$

— такая зависимость не является линейной и, в принципе, может иметь экстремум. Для положительных отклонений от закона Рауля ( $\gamma_1, \gamma_2 > 1$ ) характерен максимум давления пара (минимум температуры кипения), а для отрицательных отклонений — минимум давления пара (максимум температуры кипения).

В соответствии со II законом Гиббса-Коновалова в точке экстремума давления составы жидкой и газообразной фаз одинаковы, то есть точки экстремума являются точками равных концентраций. Составы, отвечающие точкам экстремума, называют *азеотропами* или *азеотропными смесями*.

**Ограниченная смешиваемость в жидкой фазе:** в этом случае при некоторых температурах возможно расслоение системы на две жидкие фазы разного состава, как показано на рисунках. Кривая на представленных  $T - x$  сечениях указывает составы находящихся в равновесии фаз. Экстремум этой кривой является критической точкой, которая может отвечать как верхней, так и нижней критическим температурам расслоения (ВКТР и НКТР соответственно). В зависимости от строения компонентов системы возможно наличие только ВКТР, только НКТР, или обеих точек одновременно (причём обычно ВКТР > НКТР, но иногда НКТР > ВКТР); все четыре случая показаны на рисунках.

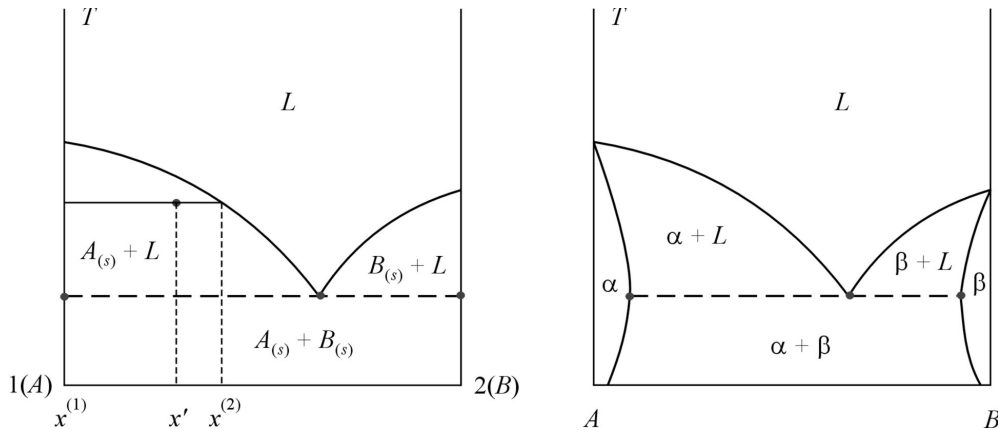


Условия, задающие положение критической точки, полностью аналогичны (2.5.3) — равенство нулю первой и второй производных химического потенциала по  $x$ , а также отрицательность третьей производной. Бинодаль и спинодаль расслаивающегося раствора могут быть построены в координатах  $\mu - x$  по аналогии с тем, как это было сделано выше для конденсации пара.

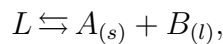
**Плавление двухкомпонентных систем:** рассмотрим случаи полной несмешиваемости и ограниченной смешиваемости в твёрдой фазе при неограниченном смешении в жидкой фазе. Случай неограниченного смешения в твёрдой фазе полностью аналогичен кипению при

неограниченном смешении, рассмотренному выше; аналогично кипение при ограниченном смешении в жидкой фазе ничем, по сути, не отличается от плавления при ограниченном смешении в твёрдой фазе.

$T - x$  сечение диаграммы плавления двух веществ, не смешивающихся в твёрдой фазе, показано на левом рисунке. Выпуклые кривые указывают состав расплава, а пунктирная горизонтальная линия соединяет составы трёх фаз, находящихся в равновесии в инвариантной точке, — так называемой точке *эвтектики*. При эвтектическом составе смеси весь расплав кристаллизуется при одной и той же температуре, тогда как при других составах температура кристаллизации постепенно понижается с выделением одного из компонентов в твёрдую фазу. Для построения диаграмм плавления обычно охлаждают расплав с заданной скоростью, фиксируя изменение температуры со временем и определяя тем самым температуру начала кристаллизации и температуру эвтектики.



Зависимость температуры начала кристаллизации от состава смеси можно получить по аналогии с уравнением изобары химической реакции. При кристаллизации одного из компонентов устанавливается равновесие



а изменение химического потенциала в ходе такого процесса

$$\Delta\mu = \mu_1^0 + \mu_2^0 - (\mu_1^0 + RT \ln a_1) - (\mu_2^0 + RT \ln a_2) = -RT \ln(a_1 a_2).$$

При малом  $x$   $a_1 \approx 1$ ,  $a_2 \approx x$  (см. (2.4.8)); тогда по аналогии с (2.3.18) получим

$$\left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{cr} H}{RT^2}, \quad (2.5.7)$$

где  $\Delta_{cr} H$  — изменение энтальпии при кристаллизации второго компонента. Это *уравнение Шредера*, задающее при малых значениях  $x$  убывающую кривую состава жидкости (*линию ликвидуса*) (энтальпия кристаллизации отрицательна, а потому отрицательна производная состава по температуре). Из уравнения Шредера также следует, что

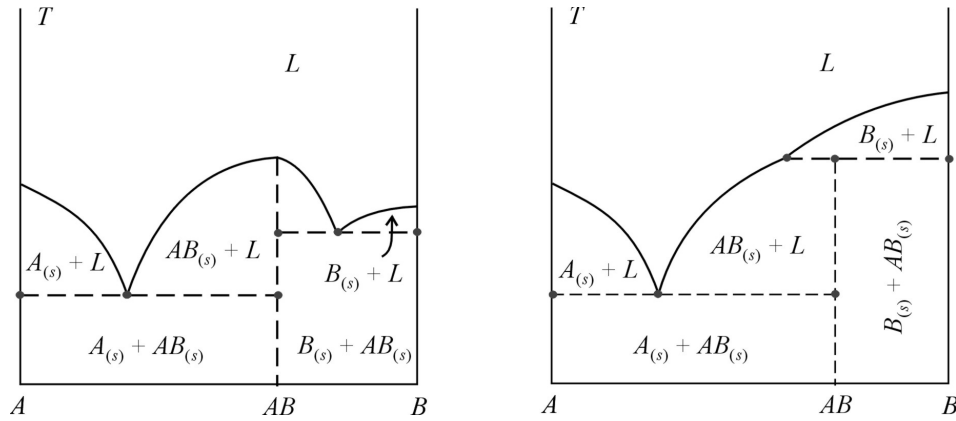
$$\left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_p = \frac{x \cdot \Delta_{cr} H}{RT^2} \Rightarrow \left( \frac{\partial^2 x}{\partial T^2} \right)_p = \frac{\Delta_{cr} H}{RT^2} < 0,$$

то есть линии ликвидуса выпуклы вверх.

Случай ограниченной растворимости в твёрдой фазе почти не отличается от рассмотренного выше. Основное различие связано с появлением однофазных областей твёрдых растворов, которые обычно обозначают через  $\alpha$  (твёрдый раствор на основе первого компонента,  $A$ ) и  $\beta$  (твёрдый раствор на основе второго компонента). Возникновение этих областей связано с

тем, что кривая состава твёрдой фазы (*линия солидуса*) отклоняется от оси ординат в соответствии с величиной взаимной растворимости компонентов при различных температурах.

**Плавление двухкомпонентных систем при образовании химического соединения:** здесь также возможны два случая — плавление соединения происходит без разложения (*конгруэнтное плавление*) и плавление соединения происходит с разложением (*инконгруэнтное плавление*). Для обоих случаев типичные  $T - x$  сечения фазовых диаграмм представлены на рисунке.



При конгруэнтном плавлении (левый рисунок) диаграмма представляет собой простое совмещение двух "диаграмм с простой эвтектикой" — обычных диаграмм плавления двухкомпонентных систем. Точка плавления соединения  $AB$  является сингулярной — здесь составы фаз совпадают, однако фаз всего две, а потому система имеет одну степень свободы: состав. При инконгруэнтном плавлении соединение распадается на расплав и один из компонентов: точки, задающие составы фаз при таком трёхфазном равновесии, соединены пунктирной линией. Распад соединения при плавлении называют *перитектическим*, а саму точку плавления — *точкой перитектики*.

**Правило рычага:** фазовые диаграммы двухкомпонентных систем позволяют определять не только составы фаз, находящихся в равновесии, но и относительное содержание этих фаз в системе. Сделаем это на примере "диаграммы с простой эвтектикой" — проведём *ноду* (линию, соединяющие составы фаз, находящихся в равновесии) и рассмотрим отрезки, на которые ноду разбивает точка, отвечающая валовому составу системы.

Пусть  $n_1, n_2$  — количества фаз,  $x^{(1)}$  и  $x^{(2)}$  — мольная доля одного из компонентов в этих фазах, а  $x'$  — мольная доля того же компонента в смеси в целом. Тогда

$$x' = \frac{x^{(1)}n_1 + x^{(2)}n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow x^{(1)}n_1 + x^{(2)}n_2 = x'(n_1 + n_2) \Rightarrow \frac{n_2}{n_1} = \frac{x' - x^{(1)}}{x^{(2)} - x'}, \quad (2.5.8)$$

то есть количества фаз относятся как отрезки ноды, не примыкающие к кривой состава данной фазы. Это соотношение получило название *правила рычага*.

### Полезная литература:

1. Физическая химия под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1987. V.3 — V.7.
2. Физическая химия под ред. К. С. Краснова. М.: Высшая школа, 2001. Главы 13 — 15.
3. Пригожин И., Дефай Р. Химическая термодинамика. Н.: Наука, 1966. Главы 13, 14, 16, 21, 22.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, том V — Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976. §§ 81–84, 97–100, 152.
5. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. § 62.

## 2.6. Фазовые переходы

**Определение:** при фазовых переходах параметры и функции состояния системы могут изменяться как непрерывно, так и скачкообразно. Классификацию фазовых переходов проводят по классам непрерывности энергии Гиббса. Переход относится к *фазовым переходам I рода*, если в ходе этого перехода имеют разрывы первые производные энергии Гиббса — энтропия и объём (плотность). При *фазовых переходах II рода* энтропия и объём изменяются непрерывно, а разрывы имеют лишь вторые производные энергии Гиббса — теплоёмкости и термодинамические коэффициенты.

**Замечание:** в данном определении не конкретизируется тип разрыва, испытываемого производными энергии Гиббса в точках фазового перехода. Иногда считают, что разделение фазовых переходов по родам возможно лишь в том случае, когда разрывы являются конечными скачками, а переходы с разрывами типа "бесконечный скачок" называют *критическими*. Это уточнение важно при выводе уравнений Эренфеста (см. ниже), хотя часто критические фазовые переходы и фазовые переходы II рода не различают.

**Определение:** фазовый переход называют *энантиотропным*, если он характеризуется определёнными температурой и давлением перехода, причём в этих условиях может самопроизвольно протекать в обоих направлениях. Другими словами, энантиотропный переход — это переход между двумя фазами, одна из которых устойчива при температуре (давлении), более низком, чем температура (давление) фазового перехода, а вторая — при более высокой температуре (давлении). *Моноотропным* называют переход с участием метастабильной фазы, который, вследствие этого, необратим. Примером энантиотропного перехода является взаимное превращение ромбической и моноклинной серы, моноотропного перехода — превращение белого фосфора в красный.

Основным уравнением, характеризующим фазовые переходы, является уравнение Клаузиуса-Клайперона, которое, однако, неприменимо к переходам II рода из-за того, что в правой части (2.5.4) находится неопределённость. Раскроем её с помощью правил Лопиталя, считая, что скачки вторых производных энергии Гиббса конечны:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_t S}{\Delta_t V} = \frac{\Delta_t \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\Delta_t \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{1}{TV} \cdot \frac{\Delta_t c_p}{\Delta_t \alpha_p} \quad (2.6.1)$$

— *I уравнение Эренфеста*. С другой стороны, при раскрытии неопределённости можно брать производные не по температуре, а по давлению

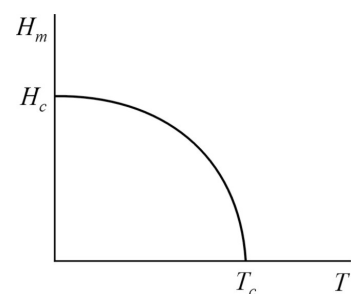
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_t \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\Delta_t \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -\frac{\Delta_t \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\Delta_t \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\Delta_t \alpha_p}{\Delta_t \beta_T}, \quad (2.6.2)$$

где использовано (2.1.15). Перемножая (2.6.1) и (2.6.2), получим

$$TV \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)^2 = \frac{\Delta_t c_p}{\Delta_t \beta_T} \Rightarrow \Delta_t c_p = TV \left(\frac{dp}{dT}\right)^2 \cdot \Delta_t \beta_T \quad (2.6.3)$$

— *II уравнение Эренфеста*.

**Термодинамика сверхпроводящего состояния:** в качестве примера фазового перехода рассмотрим переход вещества в сверхпроводящее состояние. Условимся говорить только о сверхпроводниках I рода, то есть чистых металлах, в которых сверхпроводимость связана с образованием пар электронов, имеющих одинаковый спин (так называемые *куперовские пары*). При этом будем иметь в виду два важных экспериментальных факта — во-первых, внутри сверхпроводника магнитное поле отсутствует (*эффект Мейснера*); во-вторых, температура перехода ( $T_t$ ) зависит от напряженности внешнего



магнитного поля  $H_m$  — магнитное поле препятствует образованию куперовских пар. Характер зависимости  $T_t(H_m)$  представлен на рисунке:  $T_t(0)$  иногда называют *критической температурой* ( $T_c$ ), а напряжённость поля, при которой  $T_t = 0$ , — *критическим полем* ( $H_c$ ).

Для начала определим зависимость химического потенциала сверхпроводящей фазы от напряжённости внешнего поля. Отсутствие поля внутри сверхпроводника означает, что индукция поля ( $B$ ) равна нулю, то есть

$$B = H_m + 4\pi M = 0 \Rightarrow M = -\frac{H_m}{4\pi},$$

где  $M$  — намагниченность (наведённый магнитный момент единицы количества вещества). Работа намагничивания 1 моль сверхпроводника

$$\delta A = -M dH_m = -\frac{H_m}{4\pi} \cdot dH_m \Rightarrow A = \int_0^{H_m} \delta A = -\frac{H_m^2}{8\pi}.$$

Значит, химический потенциал сверхпроводящей фазы

$$\mu_s(H_m, T) = \mu_s^0(T) - A = \mu_s^0(T) + \frac{H_m^2}{8\pi},$$

где  $\mu_s^0(T)$  — химический потенциал сверхпроводящей фазы в отсутствие магнитного поля, а работа берётся со знаком "минус", поскольку она является работой внешних сил. При температуре фазового перехода химические потенциалы нормальной ( $n$ ) и сверхпроводящей ( $s$ ) фаз совпадают, а потому

$$\mu_n(H_m, T) = \mu_s^0(T) + \frac{H_m^2}{8\pi}. \quad (2.6.4)$$

Дифференцируя (2.6.4) по температуре и используя равенство смешанных вторых производных энергии Гиббса, получим

$$-\bar{S}_n(H_m, T) = -\bar{S}_s^0(T) + \frac{H_m}{4\pi} \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \bar{S}_s^0(T) = \bar{S}_n(H_m, T) + \frac{H_m}{4\pi} \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p. \quad (2.6.5)$$

Продифференцируем это равенство по температуре и домножим на  $T$ ; тогда

$$(c_p)_s^0 = (c_p)_n + \frac{nT}{4\pi} \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p^2 + \frac{nH_m T}{4\pi} \left( \frac{\partial^2 H_m}{\partial T^2} \right)_p, \quad (2.6.6)$$

где  $n$  — количество вещества, а переход к интегральным величинам возможен, поскольку система является однокомпонентной. Если фазовое превращение происходит в отсутствие магнитного поля, то

$$\Delta_t c_p = \frac{nT}{4\pi} \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p^2 \quad (2.6.7)$$

— формула Рутгерса для скачка теплоёмкости.

**Замечание:** согласно (2.6.5)) при  $H_m = 0$  и  $H_m = H_c$   $\bar{S}_n = \bar{S}_s$ , то есть переход относится к фазовым переходам II рода.

### **Полезная литература:**

1. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. §§ 59–61.
2. Физическая химия под ред. К. С. Краснова. М.: Высшая школа, 2001. Глава 14.



## 2.7. Адсорбция

**Определение:** *адсорбцией* называют изменение состава вблизи поверхности раздела фаз по сравнению с составом в объёме этих фаз. *Адсорбатом* называют адсорбируемое вещество (то вещество, которое концентрируется на поверхности раздела), а *адсорбентом* – вещество, на поверхности которого происходит адсорбция (то есть вещество, содержание которого на поверхности раздела уменьшается или остаётся неизменным).

Термодинамика адсорбции подробно рассмотрена в соответствующем курсе, поэтому систематическое изложение этой темы можно найти в конспекте лекций по предмету "Дополнительные главы физической химии: адсорбция". В данном же материале будут указаны основные подходы к изучению адсорбции и получены некоторые простейшие соотношения.

**Способы описания адсорбции:** для изучения адсорбции обычно используют два метода – *метод Гиббса* и *метод слоя конечной толщины*. В методе Гиббса вводят *избыточные термодинамические величины*, характеризующие отличие поверхности раздела от объёма фаз; для произвольной величины  $Y$  избыточное значение

$$Y^s = Y - Y^\alpha - Y^\beta, \quad (2.7.1)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  отвечают значениям  $Y$  в объёме граничащих фаз. Другими словами, все термодинамические величины рассматриваются относительно *системы сравнения*, в которой те же две фазы разделены той же поверхностью раздела, но никак не взаимодействуют – поверхность раздела представляет собой бесконечно тонкую стенку. Для избыточных величин могут быть получены соотношения, аналогичные уравнениям Гиббса и Гиббса-Дюгема, что позволяет применять к этим величинам обычный метод термодинамических потенциалов (см. 2.1.). Именно так будем поступать в дальнейшем.

В методе слоя конечной толщины все термодинамические величины вводят для небольшого слоя вблизи поверхности раздела, после чего рассматривают этот слой как отдельную фазу. Основным недостатком метода слоя конечной толщины является невозможность экспериментального определения каких-либо величин, относящихся к поверхностному слою.

**Плоская граница раздела:** запишем для каждой из фаз системы сравнения уравнения Гиббса (2.3.2)

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha, \quad dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta. \quad (2.7.2)$$

Фазы находятся в равновесии, поэтому, согласно (2.2.1) и 2.3.,  $T^\alpha = T^\beta$ ,  $p^\alpha = p^\beta$ ,  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ .  $V = V^\alpha + V^\beta = \text{const} \Rightarrow dV = 0$ ,  $dV^\alpha = -dV^\beta$ . Записывая уравнение Гиббса для реальной системы

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.7.3)$$

и вычитая из него оба уравнения (2.7.2), получим

$$dU^s = TdS^s + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (2.7.4)$$

– уравнение Гиббса для избыточной внутренней энергии. В уравнениях (2.7.3), (2.7.4) появилась новая величина – *поверхностное натяжение*  $\sigma$ : обобщённая сила, соответствующая обобщённой координате площади. Таким образом, поверхностное натяжение – производная характеристических функций (или избыточных характеристических функций) по площади.

Переменные  $S^s$ ,  $A$ ,  $n_i^s$  являются экстенсивными, поэтому по аналогии с уравнением Гиббса-Дюгема (2.4.3) можно записать

$$S^s dT + Ad\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i = 0,$$

или, разделив на  $A$ ,

$$\frac{S^s}{A} \cdot dT + d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0, \quad \Gamma_i = \frac{n_i^s}{A}$$

– величина адсорбции по Гиббсу, или просто *величина адсорбции*. Из последнего уравнения непосредственно следует, что

$$(d\sigma)_T = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.7.5)$$

– *адсорбционное уравнение Гиббса*.

**Следствие:** применим уравнение Гиббса к адсорбции идеального газа на твёрдом адсорбенте. Для твёрдого адсорбента  $(d\mu)_T = 0$ , поэтому (с учётом (2.3.11))

$$(d\sigma)_T = -\Gamma RT \cdot \frac{dp}{p} \Rightarrow \sigma - \sigma_0 = RT \int_0^p \frac{\Gamma}{p} \cdot dp,$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение в отсутствие адсорбата (при  $p = 0$ ). При малых  $p$  можно считать, что  $\Gamma = kp$  (изотерма Генри, см. ниже); тогда

$$\sigma - \sigma_0 = -RT \cdot kp = -\Gamma RT, \quad \sigma_0 - \sigma = \varphi = \Gamma RT \Leftrightarrow \varphi A = n^s RT. \quad (2.7.6)$$

Здесь введено  $\varphi$  – так называемое "двумерное давление", которое имеет смысл понижения поверхностного натяжения при адсорбции. По своей форме полученное уравнение аналогично уравнению состояния идеального газа (1.2.1) и является уравнением состояния "идеального адсорбата".

**Неплоская граница раздела:** заметим, что при исследовании адсорбции использование (2.2.1), вообще говоря, некорректно, поскольку данные соотношения были выведены без учёта действия сил поверхностного натяжения. В случае плоской границы раздела это не имело значения, поскольку сила поверхностного натяжения направлена по касательной к поверхности, а сила, связанная с давлением вещества, – по нормали к поверхности. Если же поверхность искривлена, то необходимо учитывать, что равновесие достигается за счёт компенсации давлений со стороны объёмов фаз силами поверхностного натяжения.

Вновь вычтем из (2.7.3) равенства (2.7.2)

$$dU^s = TdS^s + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s + (p^\alpha - p^\beta) dV^\alpha; \quad (2.7.7)$$

здесь неизвестна величина  $\Delta p = p^\alpha - p^\beta$ , которую необходимо связать с  $\sigma$  и геометрическими параметрами поверхности. Рассмотрим малый фрагмент поверхности, имеющий радиусы кривизны  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  и угловые размеры  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ . Если фрагмент достаточно мал, то площадь поверхности можно рассчитать как площадь прямоугольника

$$A = 2\rho_1 \sin \frac{\theta_1}{2} \cdot 2\rho_2 \sin \frac{\theta_2}{2} \approx \rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2.$$

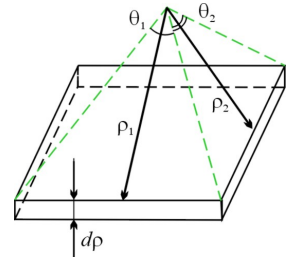
Пусть оба радиуса кривизны увеличиваются на  $\Delta\rho$ , тогда площадь поверхности изменится на

$$\Delta A = \theta_1 \theta_2 (\rho_1 + \Delta\rho)(\rho_2 + \Delta\rho) - \theta_1 \theta_2 \rho_1 \rho_2 \approx \theta_1 \theta_2 (\rho_1 + \rho_2) \Delta\rho;$$

при этом объём меняется на  $\Delta V \approx \rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2 \cdot \Delta\rho$ . Разность давлений компенсируется силами поверхностного натяжения, поэтому работы давления и сил поверхностного натяжения равны:

$$\Delta p \Delta V = \sigma \Delta A \Rightarrow \Delta p = \frac{\sigma \theta_1 \theta_2 (\rho_1 + \rho_2) \Delta\rho}{\theta_1 \theta_2 \rho_1 \rho_2 \Delta\rho} = \sigma \cdot \frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho_1 \rho_2} \quad (2.7.8)$$

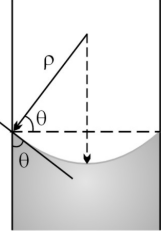
– *уравнение Лапласа*.



В частности, для капилляра  $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ , причём  $r = \rho \cos \theta$  ( $\theta$  – краевой угол смачивания). Уравнение Лапласа даёт

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{\rho} \cos \theta \quad (2.7.9)$$

– давление насыщенного пара над жидкостью в капилляре выше, чем давление пара над жидкостью в сосуде с большой открытой поверхностью. Соотношение (2.7.9) используют в *методе ртутной порометрии* – способе определения размеров пор по давлению продавливаемой через них ртути.



**Изотерма адсорбции:** процесс заполнения поверхности адсорбента молекулами адсорбата часто характеризуют путём измерения изотерм адсорбции – зависимостей величины адсорбции от давления адсорбата (если последний является газообразным). Получим уравнение изотермы адсорбции для простейшей модели, в которой адсорбент представляет собой набор  $a_{max}$  адсорбционных центров ( $ac$ ), каждый из которых заполняется одной (и только одной) молекулой адсорбата независимо от заполнения других центров. Рассмотрим формальное равновесие

$$A_{(g)} + ac_{vacant} = ac_{occupied}.$$

Если считать  $A$  идеальным газом, а "активность адсорбционных центров" – равной их числу, то

$$K_f = K_p = \frac{a_i}{(a_{max} - a_i)p} = \frac{\theta}{(1 - \theta)p},$$

где  $a_i$  – число заполненных адсорбционных центров, а  $\theta = \frac{a_i}{a_{max}}$  – степень заполнения. Соответственно,

$$\theta = \frac{pK_p}{1 + pK_p} = \frac{a_i}{a_{max}} = \frac{\frac{a_i}{A}}{\frac{a_{max}}{A}} = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{max}} \Rightarrow \Gamma = \Gamma_i = \Gamma_{max} \frac{pK_p}{1 + pK_p} \quad (2.7.10)$$

– уравнение *изотермы Ленгмюра*. При выводе было учтено, что  $\Gamma_i \sim a_i$ , поскольку все молекулы адсорбата на поверхности адсорбента являются избытком.

При малых  $p$   $\Gamma \approx \Gamma_{max} K_p \cdot p$  – линейная зависимость  $\Gamma(p)$ , *изотерма Генри*. При больших  $p$   $pK_p \gg 1$ ,  $\Gamma \approx \Gamma_{max}$  – изотерма выходит на насыщение. Для проведения линеаризации уравнение изотермы Ленгмюра обычно представляют в виде

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max} K_p} + \frac{1}{\Gamma_{max}} \cdot p.$$

**Изобара адсорбции:** с помощью (2.7.10) несложно получить

$$\left( \frac{\partial \Gamma}{\partial K_p} \right)_p = \frac{p\Gamma_{max}}{(1 + pK_p)^2} \Rightarrow \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right)_p = K_p \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial K_p} \right)_p \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{p\Gamma_{max} K_p}{(1 + pK_p)^2} \cdot \frac{\Delta_a H}{RT^2}, \quad (2.7.11)$$

где использовано (2.3.18), а  $\Delta_a H$  – изменение энтальпии при адсорбции. (2.7.11) является уравнением изобары адсорбции, полученным в рамках модели Ленгмюра. Если считать, что  $\Gamma_{max}$ ,  $K_p$ ,  $\Delta_a H$  слабо зависят от температуры, то  $\Gamma \sim \frac{1}{T}$  – зависимость  $\Gamma(T)$  близка к гиперболической.

**Изостера адсорбции:** в данном случае удобно воспользоваться уравнением Клайперона-Клаузиуса, считая, что при адсорбции происходит фазовый переход газа в конденсированное состояние адсорбата, причём газ является идеальным. Тогда с помощью (2.5.5) получим

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\Gamma = -\frac{\Delta_a H}{RT^2} \quad (2.7.12)$$

– уравнение изостеры адсорбции.

### 3. Статистическая термодинамика. Общие положения

#### 3.1. Классическая статистическая механика

Как было отмечено в самом начале самого первого параграфа, объект исследования термодинамики — набор макроскопических тел, которые, очевидно, состоят из множества частиц (атомов, молекул, ионов, электронов). Рассмотренная в первых двух главах феноменологическая термодинамика никак не апеллирует к строению вещества — эта теория сугубо формальна, поскольку она использует характеристические функции, не выясняя их физического смысла. Впрочем, для практических целей (исследование равновесий) физический смысл и не нужен — достаточно знать соотношения, связывающие производные характеристических функций с экспериментально определяемыми величинами.

При строгом физическом рассмотрении задачи необходимо записать для каждой частицы уравнение движения, после чего решить полученную систему уравнений. Ясно, что ни для одного макроскопического тела это нельзя сделать ни точно, ни приближённо. Значит, необходимо использовать другой подход: статистический. Начнём с классического случая, а квантовый будет рассмотрен в следующем параграфе.

В классическом случае состояние частицы полностью определяется её координатами и импульсом. Значит, состояние частицы связано с положением изображающей точки в фазовом пространстве — пространстве импульсов и координат. Классическая механика обычно работает с шестимерным фазовым пространством координат и импульсов одной частицы — *M-пространством*. В статистической механике удобнее использовать *Г-пространство* — пространство координат и импульсов всех частиц системы. Если система содержит  $N$  частиц, то  $\dim \Gamma = 6N$ . *Фазой* называют значения  $p$  и  $q$  для всех частиц системы (иначе говоря, фаза — положение системы в  $\Gamma$ -пространстве). Макроскопическая система может находиться в различных точках  $\Gamma$ -пространства, то есть её описание может быть дано путём нахождения *распределения состояний* системы по  $\Gamma$ -пространству.

**Определение:** ансамблем Гиббса называют совокупность систем, находящихся в одинаковом макросостоянии и различающихся только по своему микросостоянию. Системы ансамбля нельзя различить путём измерения макроскопических характеристик (температуры, объёма, плотности, и т. д.). Всякому ансамблю отвечает распределение входящих в него систем по  $\Gamma$ -пространству, которое, по сути дела, является распределением состояний любой из систем ансамбля.

#### Основные типы ансамблей:

1)  $N, V, E$ -ансамбль ( $N, V = \text{const}$ , энергия лежит в малом промежутке  $(E, E + \Delta E)$  — модель изолированной системы) — *микрочаноническое распределение Гиббса*;

2)  $N, V, T$ -ансамбль ( $N, V = \text{const}$ , система обменивается энергией с внешней средой — модель замкнутой системы) — *каноническое распределение Гиббса*;

3)  $\mu, V, T$ -ансамбль ( $V = \text{const}$ , система обменивается с внешней средой энергией и частицами — модель открытой системы) — *большое каноническое распределение Гиббса*.

**Плотность вероятности и средние значения:** вероятность попадания системы в определённую точку  $\Gamma$ -пространства определяется нормированной на единицу плотностью вероятности

$$d\omega(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)d\Gamma(\mathbf{p}, \mathbf{q}); \int \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)d\mathbf{p} d\mathbf{q} = 1, \quad (3.1.1)$$

где  $d\omega$  — вероятность того, что состоянию системы отвечает точка в области  $d\Gamma$  фазового  $\Gamma$ -пространства;  $\mathbf{p}, \mathbf{q}$  — векторы, составленные из импульсов (координат) всех частиц системы. Средние значения физических величин определяются в соответствии с обычными правилами теории вероятностей

$$\langle M \rangle(t) = \int \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)M(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)d\mathbf{p} d\mathbf{q} \quad (3.1.2)$$

– среднее по совокупности или среднее по ансамблю.

**Постулаты статистической термодинамики:**

**1. Постулат равных вероятностей:** если система находится в заданном макросостоянии, то она с равной вероятностью может находиться в любом из микросостояний, отвечающих этому макросостоянию (с равной вероятностью занимает любую точку  $\Gamma$ -пространства, соответствующую данному макросостоянию).

**2. Постулат о равновесной функции распределения:** равновесному состоянию системы отвечает максимум плотности вероятности  $\rho$ , то есть для системы ансамбля равновесное состояние является наиболее вероятным.

**Временная зависимость плотности вероятности:** рассмотрим область  $\Gamma$ -пространства  $V$ , ограниченную поверхностью  $S$ . Изменение объёмного интеграла от  $\rho$  можно записать через поток вектора  $\mathbf{V} = (\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{p}})$  скорости течения фазовой жидкости

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = - \int_S (\mathbf{n}, \rho \mathbf{V}) dS, \quad (3.1.3)$$

где  $\mathbf{n}$  – единичный вектор внешней нормали к  $S$ . Преобразуя поверхностный интеграл по теореме Гаусса-Остроградского, получим

$$\int_V \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla, \rho \mathbf{V}) \right) dV = 0,$$

где  $\nabla$  –  $6N$ -мерный аналог оператора  $\nabla$ , а знак полного дифференциала заменён на частную производную по времени, поскольку объёмный интеграл зависит только от времени, а  $\rho$  также зависит от  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{q}$ .

Применяя оператор  $\nabla$  к  $(\rho \mathbf{V})$ , найдём

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla, \rho \mathbf{V}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i \right) = \frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (3.1.4)$$

– плотность вероятности распределения состояний системы по  $\Gamma$ -пространству не изменяется со временем. Это статистическая формулировка *теоремы Лиувилля*. В классической механике обычно используют эквивалентное утверждение, непосредственно следующее из (3.1.3), – поток фазовой жидкости через заданную поверхность постоянен. Отметим также, что (3.1.4) – уравнение непрерывности для фазовой жидкости, поскольку  $(\nabla, \rho \mathbf{V}) = \text{div}(\rho \mathbf{V})$ , если под  $\text{div}$  понимать  $6N$ -мерный аналог оператора дивергенции.

Таким образом, плотность вероятности  $\rho$  является интегралом движения, а потому может зависеть лишь от таких комбинаций  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{q}$ , которые сами являются интегралами движения. В механике существует семь основных интегралов движения – энергия, по три компоненты импульса и момента импульса. Импульс и момент импульса полностью определяют движение системы как целого, то есть её кинетическую энергию.

Предметом исследования термодинамики являются внутренние характеристики системы, поэтому удобно перейти в систему отсчёта, связанную с системой, и тем самым приравнять к нулю импульс, момент импульса, а с ними и кинетическую энергию. Значит, плотность вероятности  $\rho$  является функцией всего одной переменной – энергии системы  $E$ , которая складывается из внутренней энергии (кинетической энергии всех частиц, формирующих систему, и энергии взаимодействия этих частиц) и потенциальной энергии частиц системы во внешних полях.

### 3.2. Квантовая статистическая механика

В квантовой механике нет понятия фазового пространства, поскольку принцип неопределённости Гейзенберга не позволяет в один и тот же момент времени точно определить координаты и импульс частицы. В то же время состояние частицы может быть однозначно охарактеризовано набором квантовых чисел. Соответственно, вместо  $\Gamma$ -пространства можно определить  $\Omega$ -пространство как пространство  $Nf$  квантовых чисел, описывающих состояние системы ( $f$  — число степеней свободы одной частицы). Связь  $\Gamma$ - и  $\Omega$ -пространств задана выражением

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{N! \cdot h^{Nf}}, \quad (3.2.1)$$

где множитель  $N!$  связан с квантовомеханическим принципом неразличимости тождественных частиц (см. лекции по квантовой механике, 4.4), а появление постоянной Планка обусловлено соображениями размерности. Соотношение (3.2.1) иногда называют *квазиклассическим приближением* для элемента объёма  $\Omega$ -пространства.

**Плотность вероятности:** по аналогии с (3.1.1), (3.1.2) можно ввести плотность вероятности  $\tilde{\rho}$  попадания системы в определённую точку  $\Omega$ -пространства

$$dw = \tilde{\rho} d\Omega, \quad \int \tilde{\rho} d\Omega = 1, \quad \langle M \rangle = \int M \tilde{\rho} d\Omega, \quad (3.2.2)$$

где  $M$  — оператор, соответствующий физической величине  $M$ .

Тем не менее, одной функции  $\tilde{\rho}$  недостаточно для определения макроскопических характеристик системы, поскольку помимо статистической неопределённости (реализации различных состояний системы) существует и квантовомеханическая неопределённость (неоднозначность определения импульса и координат). Оказывается однако, что разделять два этих типа неопределённости вообще не имеет смысла.

Всякий макроскопический объект состоит из множества одинаковых частиц, каждая из которых может находиться в том или ином состоянии, характеризующемся волновой функцией  $\psi^{(i)}$ ;  $W^{(i)}$  — статистическая вероятность нахождения частицы в этом состоянии.  $\{\psi_n\}_n$  — полный ортонормированный набор собственных функций гамильтониана частицы. Пусть  $\psi^{(i)} = \sum_n c_{ni} \psi_n$ ; тогда для частицы, находящейся в  $i$ -ом состоянии, среднее значение величины  $M$

$$\overline{M}_i = \langle \psi^{(i)} | M | \psi^{(i)} \rangle = \sum_{m,n} c_{mi}^* c_{ni} \langle \psi_m | M | \psi_n \rangle$$

— это квантовомеханическое усреднение. Теперь проведём статистическое усреднение

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \sum_i W^{(i)} \overline{M}_i = \sum_i \sum_{m,n} W^{(i)} c_{mi}^* c_{ni} \langle \psi_m | M | \psi_n \rangle = \sum_{m,n} \rho_{nm} \langle \psi_m | M | \psi_n \rangle, \\ \rho_{nm} &= \sum_i W^{(i)} c_{mi}^* c_{ni}. \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Здесь величина  $\rho_{nm}$  является статистическим весом слагаемого  $\langle \psi_m | M | \psi_n \rangle$  и объединяет в себе статистическую и квантовомеханическую неопределённости. Числа  $\rho_{nm}$  формируют матрицу плотности системы, подробнее о которой можно прочитать в лекциях по квантовой механике, 4.9. Вообще, для статистической механики именно матрица плотности является основным способом описания системы, поскольку в силу статистической неопределённости всякая макроскопическая система находится в смешанном (а не чистом) состоянии.

Матрица плотности однозначно задаёт статистический оператор  $\hat{\rho}$ . Выясним временную зависимость этого оператора. В стационарных задачах коэффициенты  $c_{mi}$ ,  $c_{ni}$  не зависят от времени; если же задача не является стационарной, но  $H \neq H(t)$ , то постоянные значения

$c_{ni}$  просто домножаются на временную экспоненту  $e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$ , где  $E_n$  – собственное значение, отвечающее  $\psi_n$  (см. лекции по квантовой механике, 2.3). Таким образом,

$$\frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)\rho_{nm}.$$

Однако  $(E_m - E_n)\rho_{nm} = \sum_l (\rho_{nl}\mathbb{H}_{lm} - \mathbb{H}_{nl}\rho_{lm})$  (числа  $\mathbb{H}_{ij} = \langle \psi_i | \mathbb{H} | \psi_j \rangle = E_i \delta_{ij}$  задают диагональную матрицу гамильтониана частицы). Таким образом,

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar}(\hat{\rho} \mathbb{H} - \mathbb{H} \hat{\rho}) = \frac{i}{\hbar} \cdot [\hat{\rho}, \mathbb{H}], \quad (3.2.4)$$

где квадратные скобки обозначают коммутатор. Это уравнение является квантовомеханическим аналогом теоремы Лиувилля. Действительно, с помощью уравнений Гамильтона несложно получить

$$(\nabla, \rho \mathbf{V}) = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \frac{1}{i\hbar} \cdot [\rho, H]_P,$$

где  $[\cdot, \cdot]_P$  – квантовомеханические скобки Пуассона (аналог коммутатора), а  $H$  – функция Гамильтона. Тогда (3.1.4) можно переписать в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \cdot [\rho, H]_P = 0 \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \cdot [\rho, H]_P,$$

совпадающем с (3.2.4).

Продолжая аналогию с теоремой Лиувилля, покажем, что в квантовомеханическом случае плотность вероятности не зависит от времени. Сопоставим величине  $\rho$  квантовомеханическое среднее оператора  $\hat{\rho}$ . По определению,  $\bar{\rho} = \langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle$ , а потому

$$\frac{d\bar{\rho}}{dt} = \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} \middle| \hat{\rho} | \psi \right\rangle + \langle \psi | \hat{\rho} \middle| \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} | \psi \rangle = \langle \psi | \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \cdot [\hat{\rho}, \mathbb{H}] | \psi \rangle = 0, \quad (3.2.5)$$

где использованы (3.2.4) и уравнение Шредингера  $i\hbar \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathbb{H} \psi$ .

### **Полезная литература:**

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, том V – Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976. Глава 1.
2. Bloch F. Fundamentals of statistical mechanics. Imperial college press, 2000. §§ 1–6, 19, 20, 21.
3. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Глава 2.

### **3.3. Распределения Гиббса**

В соответствии с (3.1.4), (3.2.5) плотность вероятности является интегралом движения и, при переходе в систему отсчёта, связанную с рассматриваемым телом, зависит только от полной энергии системы. Используем это положение для отыскания функций распределения основных типов ансамблей Гиббса.

**Микроканоническое распределение:** если система имеет постоянную энергию  $E_0$ , то, исходя из постулата равных вероятностей (см. 3.1.) и требований нормировки (3.1.1), (3.2.2), получим

$$\rho(E) = \delta(E - E_0). \quad (3.3.1)$$

**Замечание:** распределение (3.3.1) описывает изолированные системы лишь в том случае, когда в течение сколь угодно большого промежутка времени реализуются все состояния системы с заданной энергией. Это утверждение получило название *эргодической гипотезы*, а системы, для которых оно выполняется, — *эргодичных*. В общем случае эргодическая гипотеза заведомо неверна: рассмотрим, например, набор частиц, движущихся в закрытом сосуде с постоянными скоростями вдоль параллельных прямых. Энергия такого набора частиц постоянна и не зависит от их взаимного расположения, однако далеко не все случаи взаимного расположения частиц могут быть реализованы. Таким образом, эргодическая гипотеза часто не выполняется при упорядоченном движении частиц, которое, в целом, нехарактерно для реальных систем. Тем не менее, эргодическую гипотезу обычно не включают в набор постулатов статистической термодинамики, но оговаривают заранее, что все результаты, получаемые в рамках статистической термодинамики, относятся лишь к эргодичным системам.

Пусть теперь система помещена в термостат, энергия которого существенно превышает энергию системы.  $\Omega(E)$  — число состояний системы с энергией от 0 до  $E$ ; тогда число состояний системы, энергия которых лежит в малом интервале  $\Delta E$  вблизи  $E$

$$\Delta\Omega(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} \cdot \Delta E. \quad (3.3.2)$$

По определению, величину

$$S(E) = k \ln \Delta\Omega(E) \quad (3.3.3)$$

называют *энтропией* системы. Соотношение (3.3.3) называют *формулой Больцмана*, а фундаментальную постоянную  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — *постоянной Больцмана*. Формула Больцмана является физическим определением величины  $S$ , введённой формально в 1.5.

**Следствие:** энтропия является аддитивной величиной. Действительно, если система составлена из двух подсистем, то числа состояний перемножаются

$$\Delta\Omega(E) = \Delta\Omega_1(E_1) \cdot \Delta\Omega_2(E_2).$$

**Замечание:** в соответствии с приведённым определением понятие энтропии изолированной системы не имеет смысла, поскольку энергия такой системы строго постоянна. В случае изолированной системы можно говорить лишь об энтропии отдельных подсистем.

**Каноническое распределение:** продолжим рассмотрение системы в термостате. Обозначим через  $E$  энергию системы,  $E'$  — энергию термостата.  $E + E' = E_0 = \text{const}$  — набор "система+термостат" является изолированной системой. В соответствии с (3.3.1)  $\rho = \delta(E + E' - E_0)$ , а потому вероятность того, что система имеет энергию  $E_n$ ,

$$w_n = \int \delta(E_n + E' - E_0) d\Omega'.$$

Перейдём к интегрированию по  $E'$ , тогда

$$w_n = \int \frac{d\Omega'}{dE'} \cdot \delta(E_n + E' - E_0) dE' = \int \frac{e^{\frac{S'(E')}{k}}}{\Delta E'} \cdot \delta(E_n + E' - E_0) dE' = \frac{e^{\frac{S'(E')}{k}}}{\Delta E'} \Bigg|_{E'=E_0-E_n}, \quad (3.3.4)$$

где использованы (3.3.2) и (3.3.3). Разложим энтропию в ряд Тейлора до слагаемых первого порядка

$$S'(E_0 - E_n) \approx S'(E_0) - E_n \cdot \left( \frac{\partial S'}{\partial E'} \right)_{E'=E_0} = S'(E_0) - \frac{E_n}{T} \quad (3.3.5)$$



(здесь учтено (2.1.3), а также равенство температур системы и термостата — по определению, каноническое распределение Гиббса является распределением  $N, V, T$ -ансамбля) и получим, что

$$w_n = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

где  $\text{const}$  включает в себя не зависящие от энергии системы величины  $e^{S'(E_0)}$  и  $\Delta E'$ . Постоянную определим из условия нормировки

$$\sum_n w_n = 1 \Rightarrow \text{const} = \left( \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \right)^{-1},$$

в котором суммирование проводится по всем состояниям (а не только по всем энергетическим уровням) системы.

Итак, каноническое распределение Гиббса задано выражением

$$w_n = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (3.3.6)$$

— *сумма по состояниям* или *статистическая сумма*. В случае непрерывного энергетического спектра

$$\tilde{\rho}(E) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \quad Z = \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega. \quad (3.3.7)$$

**Замечание:** как уже было отмечено, переход от производной энтропии к температуре в (3.3.5) осуществлён по аналогии с соотношениями феноменологической термодинамики.  $E$  — полная энергия покоящейся системы (внутренняя энергия системы и потенциальная энергия частиц системы во внешних полях) — имеет тот же смысл, что величина  $U$ , использованная в первых двух главах, но  $U = \langle E \rangle$ . Таким образом,  $U$  является не только внутренней энергией системы, но и её потенциальной энергией, что несложно понять из I начала термодинамики (1.3.2).

**Замечание:** согласно постулату о равновесной функции распределения (см. 3.1.) равновесному состоянию отвечает максимум плотности вероятности, то есть максимум величины  $w_n$ . В свою очередь, по (3.3.4)  $w_n \sim e^{S'}$ , то есть равновесному состоянию отвечает максимум  $S'$  — максимум энтропии. Таким образом, в состоянии равновесия энтропия максимальна, а при самопроизвольных неравновесных процессах она не может уменьшаться — II начало термодинамики.

**Большое каноническое распределение:** при выводе канонического распределения Гиббса мы рассматривали систему, которая обменивается с термостатом только энергией. Теперь будем считать, что возможен обмен как энергией, так и частицами (для простоты полагаем, что все частицы системы и термостата — одного сорта). Сохраняя использованные обозначения, запишем  $E + E' = E_0 = \text{const}$ ,  $N + N' = N_0 = \text{const}$ . Согласно (3.3.1) вероятность того, что система имеет энергию  $E_n$  и содержит  $N$  частиц,

$$w_{n,N} = \int \delta(E_n(N) + E'(N_0 - N) - E_0) d\Omega'.$$

Действуя по аналогии с (3.3.4) и учитывая, что теперь энтропия зависит как от энергии, так и от числа частиц, получим

$$w_{n,N} = \text{const} \cdot e^{\left. \frac{S'(E', N')}{k} \right|_{E'=E_0-E_n(N), N'=N_0-N}}.$$

Вновь разложим энтропию в ряд Тейлора

$$\begin{aligned} S'(E_0 - E_n, N_0 - N) &\approx S'(E_0, N_0) - E_n \cdot \left( \frac{\partial S'}{\partial E'} \right)_{E'=E_0, N'=N_0} - N \cdot \left( \frac{\partial S'}{\partial N'} \right)_{E'=E_0, N'=N_0} = \\ &= S'(E_0, N_0) - \frac{E_n}{T} + \frac{\mu N}{T}, \end{aligned}$$

где учтены (2.1.3) и (2.3.2). Химические потенциалы термостата и системы равны, поскольку большое каноническое распределение – это распределение  $\mu, V, T$ -ансамбля. Таким образом,

$$w_{n,N} = \text{const} \cdot e^{-\frac{\mu N - E_n(N)}{kT}}.$$

Определяя постоянную из условия нормировки, находим

$$w_{n,N} = \frac{1}{\Xi} \cdot e^{-\frac{\mu N - E_n(N)}{kT}}, \quad \Xi = \sum_N \sum_n e^{-\frac{\mu N - E_n(N)}{kT}} \quad (3.3.8)$$

– *большая сумма по состояниям* или *большая статистическая сумма*. В случае непрерывного энергетического спектра

$$\tilde{\rho}(E, N) = \frac{1}{\Xi} \cdot e^{-\frac{\mu N - E(N)}{kT}}, \quad \Xi = \sum_N e^{-\frac{\mu N}{kT}} \int e^{-\frac{E(N)}{kT}} d\Omega_N \quad (3.3.9)$$

( $d\Omega_N$  – элемент  $\Omega$ -пространства для системы, содержащей  $N$  частиц).

### 3.4. Статистические аналоги термодинамических величин

Воспользуемся каноническим распределением Гиббса для отыскания статистических значений основных термодинамических величин.

**Энергия:** дифференцируя (3.3.6) по температуре, получим

$$\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{Z} \cdot \sum_n \frac{E_n}{kT^2} \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}.$$

Значит, среднее значение энергии системы

$$U = \langle E \rangle = \sum_n w_n E_n = \frac{1}{Z} \cdot \sum_n E_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V}. \quad (3.4.1)$$

Точно такое же соотношение может быть получено для систем с непрерывным энергетическим спектром.

**Энтропия:** если энергия системы изменяется в малом интервале  $\Delta E$ , то с учётом постулата равных вероятностей вероятность нахождения системы в каждом из состояний можно записать через число состояний  $\Delta\Omega(E)$  из (3.3.2):

$$\tilde{\rho}(E) = \frac{1}{\Delta\Omega(E)} \Rightarrow S(E) = k \cdot \ln \Delta\Omega(E) = -k \cdot \ln \tilde{\rho}(E),$$

где использована формула Больцмана (3.3.3). Подставляя (3.3.7), получим

$$\langle S \rangle = -k \langle \ln \tilde{\rho}(E) \rangle = k \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} = k \ln Z + \frac{U}{T}. \quad (3.4.2)$$

**Свободная энергия Гельмгольца:** в соответствии с определением (2.1.8)

$$F = U - T \langle S \rangle = -kT \ln Z. \quad (3.4.3)$$

С помощью (2.1.11) найдём

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (3.4.4)$$

то есть связь между давлением, объёмом и температурой – термическое уравнение состояния системы.

**Энтальпия и энергия Гиббса:** соотношения для энергии, свободной энергии Гельмгольца и давления позволяют записать

$$H = U + pV = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} + kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_{N,T}, \quad G = F + pV = -kT \ln Z + kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_{N,T}.$$

**Большое каноническое распределение:** действуя по аналогии с каноническим распределением, продифференцируем (3.3.8)

$$\left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{\Xi} \cdot \sum_N \sum_n \frac{N}{kT} \cdot e^{\frac{\mu N - E_n}{kT}} \Rightarrow \langle N \rangle = kT \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (3.4.5)$$

По аналогии с энергией Гельмгольца определим *большой термодинамический потенциал*

$$J = -kT \ln \Xi. \quad (3.4.6)$$

Согласно (3.4.3)

$$Z = e^{-\frac{F}{kT}} \Rightarrow \Xi = e^{-\frac{J}{kT}} = \sum_N e^{\frac{\mu N - F(T,V,N)}{kT}}.$$

Флуктуации числа частиц системы обычно незначительны, поэтому можно считать, что  $N \approx \text{const}$ ; тогда

$$J = F - \mu N \Rightarrow dJ = -\langle S \rangle dT - p dV - N d\mu, \quad (3.4.7)$$

где использовано (2.3.2). Таким образом, в случае большого канонического распределения статистические значения основных термодинамических величин равны производным большого термодинамического потенциала

$$\langle S \rangle = - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V,\mu}, \quad p = - \left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu}. \quad (3.4.8)$$

### **Полезная литература:**

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, том V – Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976. §§ 7, 8, 28, 31, 35, 36.
2. Bloch F. Fundamentals of statistical mechanics. Imperial college press, 2000. §§ 9–12.
3. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Глава 2.
4. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. §§ 4.1–4.8.

### 3.5. Распределение Максвелла-Больцмана

Рассмотрим классический случай канонического распределения (3.3.7). Переходя с помощью (3.2.1) от распределения по состояниям ( $d\Omega$ ) к распределению по координатам и импульсам ( $d\Gamma$ ), получим

$$dw_{\mathbf{p},\mathbf{q}} = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q}, \quad \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{N!h^{Nf}} \cdot \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{Z}.$$

В общем случае  $E = E(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ , однако для многих систем возможно представление энергии в виде суммы кинетической и потенциальной:  $E = E_T(\mathbf{p}) + E_V(\mathbf{q})$ . Тогда, очевидно, распределения по импульсам и координатам становятся независимыми

$$dw_{\mathbf{p},\mathbf{q}} = dw_{\mathbf{p}} dw_{\mathbf{q}}, \quad dw_{\mathbf{p}} = \text{const}_{\mathbf{p}} \cdot e^{-\frac{E_T(\mathbf{p})}{kT}} d\mathbf{p}, \quad dw_{\mathbf{q}} = \text{const}_{\mathbf{q}} \cdot e^{-\frac{E_V(\mathbf{q})}{kT}} d\mathbf{q},$$

где  $\text{const}_{\mathbf{p}}$ ,  $\text{const}_{\mathbf{q}}$  обеспечивают независимую нормировку плотностей вероятности. Здесь, как и в 3.1.,  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{q}$  являются векторами, составленными из импульсов и координат всех частиц системы.

Пусть теперь частицы системы не взаимодействуют друг с другом, а  $E_V(\mathbf{q})$  — просто потенциальная энергия этих частиц во внешних полях. Если  $\varepsilon$  — энергия одной частицы, то  $E_V(\mathbf{q}) = \sum_i \varepsilon_V(\mathbf{q}_i)$ ,  $E_T(\mathbf{p}) = \sum_i \varepsilon_T(\mathbf{p}_i)$ , и

$$dw_{\mathbf{p}} = \prod_i dw_{\mathbf{p}_i}, \quad dw_{\mathbf{q}} = \prod_i dw_{\mathbf{q}_i}, \quad dw_{\mathbf{p}_i} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_T(\mathbf{p}_i)}{kT}}}{\int e^{-\frac{\varepsilon_T(\mathbf{p}_i)}{kT}} d\mathbf{p}_i}, \quad dw_{\mathbf{q}_i} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_V(\mathbf{q}_i)}{kT}}}{\int e^{-\frac{\varepsilon_V(\mathbf{q}_i)}{kT}} d\mathbf{q}_i}. \quad (3.5.1)$$

Соотношения (3.5.1) задают *распределение Больцмана* импульсов и координат частиц системы.

**Метод ячеек Больцмана:** это альтернативный способ вывода распределения Больцмана. Разобьём  $M$ -пространство на  $k < \infty$  ячеек, в каждой из которых находятся  $N_i$  частиц, обладающих постоянной энергией  $\varepsilon_i$ . Пусть система изолирована, то есть

$$N = \sum_i N_i = \text{const}, \quad \varepsilon = \sum_i N_i \varepsilon_i = \text{const}. \quad (3.5.2)$$

Согласно постулату равных вероятностей, всякое состояние системы реализуется с одинаковой вероятностью, а по постулату о равновесной функции распределения равновесным является наиболее вероятное состояние — то размещение частиц по ячейкам, которое может быть реализовано наибольшим числом способов. При заданных  $N_i$  число размещений

$$\Omega(N_1, \dots, N_k) = \frac{N!}{\prod_i N_i!}. \quad (3.5.3)$$

Таким образом, равновесная функция распределения частиц по энергиям  $\varepsilon_i$  может быть найдена путём поиска условного экстремума (3.5.3) — экстремума, достигаемого при выполнении условий (3.5.2).

Для удобства будем искать экстремум не  $\Omega$ , а  $\ln \Omega$ , который, очевидно, доставляется теми же значениями  $N_i$ . Преобразуем  $\ln \Omega$  с помощью формулы Стирлинга  $\ln x! = x \ln x - x$

$$\ln \Omega(N_1, \dots, N_k) = N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i.$$

Тогда

$$\delta \ln \Omega = - \sum_i \ln N_i \cdot \delta N_i - \sum_i \delta N_i. \quad (3.5.4)$$

В соответствии с общим методом поиска условных экстремумов введём в условия (3.5.2) неопределённые множители Лагранжа  $\alpha$  и  $\beta$ :

$$\begin{cases} \delta(\alpha \cdot \sum_i N_i) = 0 \\ \delta(\beta \cdot \sum_i N_i \varepsilon_i) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \sum_i \alpha \cdot \delta N_i = 0 \\ \sum_i \beta \varepsilon_i \cdot \delta N_i = 0. \end{cases} \quad (3.5.5)$$

Объединяя (3.5.4) и (3.5.5), записываем условие экстремума

$$\delta \ln \Omega = - \sum_i (\ln N_i + 1 + \alpha + \beta \varepsilon_i) \cdot \delta N_i = 0 \Rightarrow \ln N_i + 1 + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \Rightarrow N_i = \text{const} \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}.$$

Таким образом, вероятность того, что частица имеет энергию  $\varepsilon_i$ ,

$$w_i = \frac{N_i}{N} = \text{const} \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}.$$

Если теперь увеличивать число  $k$  ячеек (и, соответственно, число возможных значений энергии), то в пределе  $k \rightarrow \infty$  получим непрерывное распределение частиц системы по энергиям с плотностью вероятности

$$\rho(\varepsilon) = \text{const} \cdot e^{-\beta \varepsilon}, \quad \text{const} = \left( \int e^{-\beta \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{q})} d\mathbf{p} d\mathbf{q} \right)^{-1}, \quad (3.5.6)$$

где  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{q}$  обозначают векторы импульса и координат одной частицы (будем придерживаться таких обозначений до конца этого параграфа). По условиям модели в состоянии равновесия частицы не могут переходить из одних ячеек в другие, то есть энергия каждой частицы постоянна и не зависит от энергий остальных частиц — они независимы, а потому

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \varepsilon_T(\mathbf{p}) + \varepsilon_V(\mathbf{q}).$$

С учётом этого (3.5.6) полностью совпадает с (3.5.1), если положить  $\beta = (kT)^{-1}$ .

С помощью (3.5.6) легко определить распределения частиц системы по координатам и импульсам.

**Барометрическая формула:** считая, что  $\varepsilon_V(\mathbf{q}) = mgz$ , получим плотность распределения частиц по высоте в гравитационном поле (напряжённость поля направлена вдоль оси  $z$ )

$$\rho_z(z) = \int \rho(\varepsilon) d\mathbf{p} dx dy = \frac{e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz} = \frac{mg}{kT} \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (3.5.7)$$

— *барометрическую формулу.*

**Распределение по скоростям:** по аналогии с (3.5.7) найдём плотность распределения по компонентам импульса или скорости  $\left( \varepsilon_T(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right)$

$$\rho_{p_x}(p_x) = \frac{e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}}}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad \rho_{v_x}(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}, \quad (3.5.8)$$

где учтено, что  $dw_{p_x} = \rho_{p_x} dp_x = m\rho_{p_x} dv_x = dw_{v_x} = \rho_{v_x} dv_x \Rightarrow \rho_{v_x} = m\rho_{p_x}$ . Для того, чтобы найти распределение по абсолютным значениям импульса и скорости, перейдём в пространстве импульсов к сферическим координатам; тогда  $d\mathbf{p} = p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi$ , и

$$\rho_p(p) = \int \rho(\varepsilon) d\mathbf{q} d\theta d\varphi = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \cdot p^2}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \cdot p^2 dp} = \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \cdot p^2; \quad (3.5.9)$$

здесь использован один из табличных интегралов

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} x^{2n} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^n} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}, \quad \int_0^{+\infty} e^{-ax^2} x^{2n+1} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}. \quad (3.5.10)$$

Из (3.5.9) непосредственно следует распределение по скоростям

$$\rho_v(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2, \quad (3.5.11)$$

известное как *распределение Максвелла*.

Определим среднее значение скорости частицы:

$$\bar{v} = \int_0^{+\infty} v \rho_v dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{+\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^3 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (3.5.12)$$

где вновь использован один из интегралов (3.5.10). Среднее значение квадрата скорости

$$\overline{v^2} = \int_0^{+\infty} v^2 \rho_v dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^{+\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^4 dv = \frac{3kT}{m}. \quad (3.5.13)$$

Наиболее вероятная скорость  $v_w$  (положение максимума  $\rho_v$ ) определяется нулём производной  $\rho_v$ :

$$\rho'_v = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \left( 2v + v^2 \cdot \left( -2v \cdot \frac{m}{2kT} \right) \right) = 0 \Rightarrow \frac{mv_w^2}{2kT} = 1 \Rightarrow v_w = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (3.5.14)$$

### Распределение по кинетическим энергиям:

$$p = \sqrt{2m \varepsilon_T} \Rightarrow dp = \sqrt{\frac{m}{2 \varepsilon_T}} d\varepsilon_T \Rightarrow \rho_{\varepsilon_T} = \sqrt{\frac{m}{2 \varepsilon_T}} \rho_p.$$

Подставляя (3.5.9), получим

$$\rho_{\varepsilon_T} = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_T}{kT}} \cdot \sqrt{\varepsilon_T}. \quad (3.5.15)$$

Средние значения легко вычислить с помощью (3.5.10)

$$\overline{\varepsilon_T} = \int_0^{+\infty} \varepsilon_t \rho_{\varepsilon_t} d\varepsilon_t = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \cdot \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon_T}{kT}} \varepsilon_T^{3/2} d\varepsilon_T = \frac{3kT}{2}, \quad \overline{\varepsilon_T^2} = \frac{15}{4}(kT)^2. \quad (3.5.16)$$

Соответственно, дисперсия (средняя квадратичная флуктуация) кинетической энергии и относительное отклонение кинетической энергии от среднего значения (относительная флуктуация)

$$\Delta \varepsilon_T = \overline{\varepsilon_T^2} - \overline{\varepsilon_T}^2 = \frac{3}{2}(kT)^2, \quad \delta \varepsilon_T = \frac{\sqrt{\Delta \varepsilon_T}}{\overline{\varepsilon_T}} = \sqrt{\frac{2}{3}}.$$

В модели Больцмана частицы независимы (в частности, статистически), поэтому для системы в целом

$$\Delta E_T = N \cdot \Delta \varepsilon_T = \frac{3N}{2}(kT)^2, \quad \delta E_T = \frac{\sqrt{N \cdot \Delta \varepsilon_T}}{N \overline{\varepsilon_T}} = \frac{\delta \varepsilon_T}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{2}{3N}}.$$

**Числа столкновений:** пусть ось  $x$  направлена перпендикулярно к стенке сосуда, причём положительным является направление к стенке. Тогда в единицу времени с единицей площади стенки сталкиваются все частицы, имеющие скорость  $v_x > 0$  и попадающие в цилиндр с единичным основанием и высотой  $v_x$ . Таким образом, число столкновений на единицу площади стенки сосуда в единицу времени

$$\nu_w = \int_0^{+\infty} v_x \cdot \frac{N\rho_{v_x}}{V} dv_x = \frac{N}{V} \cdot \int_0^{+\infty} v_x \rho_{v_x} dv_x = \frac{N}{V} \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{N\bar{v}}{4V}, \quad (3.5.17)$$

где использовано (3.5.8),  $\frac{N}{V}$  – плотность, а интегрирование проводится только по положительным значениям  $v_x$ , поскольку частицы с  $v_x < 0$  движутся от стенки. Если частицы испытывают упругие соударения со стенкой, то каждая частица передаёт стенке импульс  $2mv_x$ . Значит, импульс, переданный единице поверхности стенки в единицу времени (давление),

$$p = 2m \cdot \frac{N}{V} \cdot \int_0^{+\infty} v_x^2 \rho_{v_x} dv_x = \frac{NkT}{V} \Rightarrow pV = NkT \quad (3.5.18)$$

– уравнение состояния газа Больцмана, совпадающее в уравнением состояния идеального газа (1.2.1), если положить  $R = N_A k$ . Подробнее об идеальных газах – в главе 4.

Наконец, определим число столкновений частиц друг с другом; для этого, вначале, запишем кинетическую энергию двух частиц через относительную скорость их движения. Пусть частицы с массами  $m_1$  и  $m_2$  имеют координаты  $\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{q}_2$ , а  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$ . Поместим начало координат в центр масс, тогда новые координаты

$$\mathbf{q}'_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{q}, \quad \mathbf{q}'_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{q}, \quad \varepsilon_{T,1} + \varepsilon_{T,2} = \frac{m_1 \dot{\mathbf{q}}_1'^2}{2} + \frac{m_2 \dot{\mathbf{q}}_2'^2}{2} = \frac{m' \dot{\mathbf{q}}^2}{2}, \quad m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

– приведённая масса. Если рассматривать движение всех частиц системы относительно какой-то одной, то распределение по относительным скоростям  $v'$  будет, очевидно, совпадать с (2.1.15), но масса  $m$  заменится на приведённую  $m'$ . Значит,

$$\rho_{v'} = 4\pi \left( \frac{m'}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m'(v')^2}{2kT}} \cdot (v')^2 \Rightarrow \bar{v}' = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m'}}. \quad (3.5.19)$$

Для того, чтобы найти число столкновений, необходимо действовать по аналогии с (3.5.17), однако теперь необходимо учесть, что частицы имеют определённый размер. Пусть, для простоты, это сферы, причём нас интересуют столкновения частиц радиуса  $r_1$  с частицами радиуса  $r_2$ . В момент столкновения расстояние между центрами частиц составляет  $(r_1 + r_2)$ ; значит, столкновение произойдёт в том случае, когда центр одной частицы попадёт в цилиндр, основание которого имеет радиус  $(r_1 + r_2)$ , а высота равна  $v'$ . Если число частиц одного сорта равно  $N_1$ , а другого сорта  $N_2$ , то

$$\nu_m = N_1 \cdot \frac{N_2}{V} \cdot \pi (r_1 + r_2)^2 \cdot \int_0^{+\infty} v' \rho_{v'} dv' = \frac{N_1 N_2}{V} \cdot \pi (r_1 + r_2)^2 \cdot \bar{v}' = \frac{N_1 N_2}{V} \cdot \sqrt{\frac{8\pi kT}{m'}} \cdot (r_1 + r_2)^2. \quad (3.5.20)$$

Если же газ состоит из частиц одного сорта, то  $m' = \frac{m}{2}$  и

$$\nu_m = \frac{2N^2 d^2}{V} \cdot \sqrt{\frac{\pi kT}{m}}, \quad (3.5.21)$$

где  $d$  – диаметр частиц, а также добавлен множитель  $\frac{1}{2}$ , поскольку каждое столкновение учтено дважды.

### 3.6. Распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна

Распределение Больцмана является распределением независимых (невзаимодействующих) частиц в классическом случае. Получим аналогичное распределение для квантового случая — считая, что каждая частица системы имеет дискретный энергетический спектр. Частицы не взаимодействуют, поэтому энергии уровней не зависят от их заселённости. Заполнение уровней частицами происходит с учётом спина — для фермионов (частиц с полуцелым спином) действует принцип запрета Паули, не позволяющий двум частицам (с одинаковой проекцией спина) находиться на одном энергетическом уровне; для бозонов (частиц с целым спином) запретов на заполнение уровней нет.

**Распределение Ферми-Дирака** (распределение невзаимодействующих фермионов): каждый энергетический уровень можно рассматривать как отдельную систему, подчиняющуюся большому каноническому распределению. Если  $\varepsilon_k$  — энергия  $k$ -го уровня, а  $n_k$  — его заселённость, то большая сумма по состояниям (3.3.8) для  $k$ -го уровня

$$\Xi_k = \sum_{n_k} e^{\frac{\mu n_k - \varepsilon_k n_k}{kT}} = 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}},$$

поскольку для фермионов разрешены только значения  $n_k = 0, 1$ .

Согласно (3.4.5) средняя заселённость уровня

$$\langle n_k \rangle = kT \left( \frac{\partial \ln \Xi_k}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}}{e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} + 1} = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}}} \quad (3.6.1)$$

— *распределение Ферми-Дирака*.

**Распределение Бозе-Эйнштейна** (распределение невзаимодействующих бозонов): сохраняя использованные обозначения, запишем

$$\Xi_k = \sum_{n_k=0}^{+\infty} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k)n_k}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}},$$

где ряд просуммирован как бесконечно убывающая геометрическая прогрессия ( $\varepsilon_k \geq 0$ , поэтому выполнение условия  $e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} < 1$  всегда можно обеспечить, выбирая  $\mu \leq 0$ ). Таким образом,

$$\langle n_k \rangle = kT \left( \frac{\partial \ln \Xi_k}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}} - 1} \quad (3.6.2)$$

— *распределение Бозе-Эйнштейна*.

**Переход к распределению Больцмана:** легко заметить, что распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна сводятся к распределению Больцмана в случае  $e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \ll 1$ , поскольку

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{-\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \pm 1} = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}}{1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}} \approx \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}},$$

где знак "плюс" относится к распределению фермионов, а "минус" — бозонов.

Определим условия перехода к классическому распределению. Если энергетические уровни расположены достаточно близко друг к другу, то они могут быть описаны как непрерывный спектр. При этом число частиц, имеющих энергию  $\varepsilon$ ,

$$dN(\varepsilon) = \langle n_k \rangle(\varepsilon) \cdot d\Omega(\varepsilon), \quad (3.6.3)$$



где  $d\Omega(\varepsilon)$  — число состояний с энергией  $\varepsilon$ . Переходя к элементу объёма  $\Gamma$ -пространства (вообще говоря, речь идёт об одной частице, то есть  $\Gamma$ -пространство совпадает с  $M$ -пространством — обозначение  $\Gamma$  сохранено для общности) с помощью (3.2.1) и считая, что  $e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \ll 1$ , получим

$$dN(\varepsilon) = \frac{1}{h^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1} \cdot d\Gamma(\varepsilon) \approx \frac{1}{h^3} \cdot e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \cdot d\Gamma(\varepsilon).$$

Для частицы, потенциальная энергия которой равна нулю,  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ , то есть  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ . Переходя к сферическим координатам в пространстве импульсов, вычислим элемент объёма  $\Gamma$ -пространства, отвечающий энергии  $\varepsilon$

$$d\Gamma(\varepsilon) = \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} = \int d\mathbf{q} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{p=\sqrt{2m\varepsilon}} p^2 dp = 4\pi V \cdot \sqrt{2m\varepsilon} \cdot p dp.$$

Учитывая, что  $p dp = m d\varepsilon$ , получим

$$d\Gamma(\varepsilon) = 4\pi V \cdot \sqrt{2m\varepsilon} \cdot m d\varepsilon, \quad dN(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} \cdot e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad N = \int dN(\varepsilon). \quad (3.6.4)$$

Делая замену  $z^2 = \varepsilon$ , вычислим интеграл

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{z^2}{kT}} z^2 dz = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{kT}} \Rightarrow \mu = -kT \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right).$$

Для перехода к классическому распределению необходимо, чтобы

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1 \Rightarrow \frac{V}{N} \cdot \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1, \quad (3.6.5)$$

то есть  $m, T, \frac{V}{N} \gg 1$  — классическое распределение применимо при больших массах частиц, высокой температуре и малой плотности системы.

### **Полезная литература:**

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, том V — Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976. §§ 29, 37, 38, 39, 53, 54.
2. Isihara A. Statistical physics. Academic press, New York, 1971. §§ 3.1, 4.3.

## 4. Статистическая термодинамика. Приложения

### 4.1. Одноатомный идеальный газ

**Определение:** *идеальным газом* называют систему, состоящую из невзаимодействующих частиц. Соответственно, для идеального газа  $E(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_i \varepsilon(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)$ , а распределение частиц по энергетическим уровням (одночастичным состояниям) определяется распределениями Больцмана, Ферми-Дирака или Бозе-Эйнштейна в зависимости от природы частиц и самой системы.

В дальнейшем будем работать только с системами, число частиц в которых постоянно, то есть использовать исключительно каноническое распределение Гиббса. Первая из таких систем – идеальный газ. Согласно 3.4. для отыскания термодинамических функций исследуемой системы необходимо вычислить сумму по состояниям. В свою очередь, число возможных состояний и их энергия зависят от природы частиц газа. Наиболее простым является рассмотрение *одноатомного идеального газа*; если же газ образован двух- или многоатомными молекулами, возникают новые степени свободы (новые координаты частицы), что усложняет расчёт суммы по состояниям для системы в целом.

Отметим, что, благодаря независимости частиц системы, интеграл (сумма) в выражении для  $Z$  (см. (3.3.6), (3.3.7)) распадается в произведение  $N$  одинаковых интегралов (сумм), поэтому

$$Z = \frac{z^N}{N!}, \quad z = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega' = \frac{1}{h^f} \cdot \int e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)}{kT}} d\Gamma' \quad (4.1.1)$$

– сумма по состояниям для одной молекулы,  $\Omega'$  – пространство состояний одной молекулы, а  $d\Gamma'$  – элемент объёма  $M$ -пространства ( $\Gamma$ -пространства одной частицы). Деление на  $N!$  связано с квантово-механическим принципом неразличимости тождественных частиц; тот же множитель  $(N!)^{-1}$  присутствует в (3.2.1), поэтому в  $z$  переход к интегрированию по  $\Gamma$ -пространству осуществляется простым делением на  $h^f$ .

В одноатомном газе частицы имеют три поступательные степени свободы, а также внутренние степени свободы – электронные и ядерные. Поступательные и внутренние степени свободы независимы, поэтому их вклады в  $z$  можно вычислять по отдельности.

**Поступательная сумма по состояниям:** обозначим через  $z_{tr}$  поступательную сумму по состояниям в расчёте на одну степень свободы. Тогда согласно (4.1.1)

$$z_{tr}^3 = \frac{1}{h^3} \cdot \int e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{kT}} d\mathbf{p} d\mathbf{q}$$

(здесь и в дальнейшем, если речь идёт об идеальном газе,  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{q}$  обозначают импульс и координаты, а  $\Gamma$  и  $\Omega$  – соответствующие фазовые пространства **одной** частицы). Если на газ не действуют внешние поля, то  $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ , и

$$z_{tr}^3 = \frac{1}{h^3} \cdot \int d\mathbf{q} \int e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}} d\mathbf{p} = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot \int_0^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V, \quad (4.1.2)$$

где осуществлён переход к полярным координатам в пространстве импульсов, а интеграл вычислен с помощью (3.5.10).

Тот же самый результат можно получить, не переходя к интегрированию по  $\Gamma$ -пространству. Действительно, каждая частица идеального газа является свободной частицей, помещённой в объём  $V$  – например, в куб с ребром  $l = V^{\frac{1}{3}}$ . Тогда энергетические уровни частицы заданы

соотношением  $\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{2ml^2}$ ,  $n \in \mathbb{N}$  (см. лекции по квантовой механике, 2.4). Все одночастичные состояния невырождены, поэтому суммирование по  $\Omega$ -пространству эквивалентно суммированию по  $n$ :

$$z_{tr} = \sum_{n=0}^{+\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{2ml^2 kT}\right) \approx \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{2ml^2 kT}\right) dn = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot l, \quad (4.1.3)$$

что совпадает с (4.1.2), поскольку  $l^3 = V$ . Заметим, что переход от суммирования к интегрированию означает приближение интеграла по методу прямоугольников; это приближение возможно в том случае, когда на каждом отрезке (то есть при изменении  $n$  на единицу) изменение интегрируемой функции мало по сравнению с её значением. В рассматриваемом случае это действительно так, поскольку в показателе экспоненты находится очень малая величина ( $h^2 \propto 10^{-68}$ ), а сама экспонента близка к единице. Другими словами, энергетические уровни частицы располагаются близко друг к другу, поэтому дискретный энергетический спектр можно рассматривать как непрерывный.

**Электронная и ядерная суммы по состояниям:** для того, чтобы учесть вклад внутренних степеней свободы атома в сумму по состояниям, необходимо выписать энергетические уровни атома. Это — задача квантовой химии, которая обычно может быть решена только приближёнными методами. В общем случае из-за наличия спин-орбитального взаимодействия разделять электронные и ядерные степени свободы вообще нельзя, но для задач статистической термодинамики приближение независимых электронной и ядерной подсистем оказывается достаточно точным. Более того, энергии возбуждения электронов и ядра очень велики (порядка единиц эВ и десятков кэВ соответственно) по сравнению с энергией теплового движения ( $k = 8.1 \cdot 10^{-5}$  эВ), поэтому при не очень высоких температурах вкладами в статистическую сумму, связанными с электронными и (тем более) ядерными возбуждениями, можно пренебречь. Соответственно, электронная и ядерная суммы по состояниям будут равны кратностям вырождения основных состояний.

Основной тип электронного вырождения — мультиплетность по спину; если атом имеет спин  $S$ , то  $z_{el} = 2S + 1$ . Если помимо вырождения по спину возможно орбитальное вырождение (обычно это происходит в соединениях  $d$ - и  $f$ -элементов), то сохраняется лишь значение полного момента системы  $J = L + S$  ( $L$  — орбитальный момент), и  $z_{el} = 2J + 1$ . Наконец, для ядер возможно только вырождение по спину; если полный спин ядра равен  $i$ , то  $z_{nucl} = 2i + 1$ . Таким образом, электронная и ядерная суммы по состояниям являются постоянными множителями, которые зависят только от строения атома. В дальнейшем будем обозначать этот множитель через  $g = z_{el} z_{nucl}$ .

**Термодинамические величины:** с помощью (4.1.1) запишем полную сумму по состояниям одноатомного идеального газа

$$Z = \frac{(gz_{tr}^3)^N}{N!} = \left(\frac{gz_{tr}^3 e}{N}\right)^N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{gVe}{N}\right)^N, \quad (4.1.4)$$

где  $N!$  преобразован по формуле Стирлинга  $\ln N! = N \ln N - N$ . Используя (3.4.1), (3.4.4), определим внутреннюю энергию, теплоёмкость и термическое уравнение состояния одноатомного идеального газа

$$U_{tr} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} = kT^2 \cdot \frac{3N}{2} \cdot \frac{1}{T} = \frac{3}{2} NkT, \quad (4.1.5)$$

$$(c_V)_{tr} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR, \quad (4.1.6)$$

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow pV = nRT. \quad (4.1.7)$$

Таким образом, термическое уравнение состояния одноатомного идеального газа совпадает с (1.2.1) – это означает, что газ, рассматриваемый в феноменологической термодинамике как идеальный, является одноатомным газом невзаимодействующих частиц. Заметим также, что  $g$  (в разумном интервале температур) не зависит от  $T$ , поэтому полученные значения внутренней энергии (теплоёмкости) одноатомного идеального газа одновременно являются поступательными вкладами в полные внутреннюю энергию (теплоёмкость) многоатомных идеальных газов (то есть вкладами, связанными с тремя поступательными степенями свободы частицы).

Согласно (3.4.2) энтропия одноатомного идеального газа:

$$S_{tr} = Nk \ln \left( \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{gVe}{N} \right) + \frac{3}{2}Nk = \frac{5}{2}Nk + \frac{3}{2}Nk \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + Nk \ln \frac{gV}{N} \quad (4.1.8)$$

– формула Сакура-Тетроде, то есть  $S(N, V, T) = nS^0(T) + nR \ln V - Nk \ln N$ , что отличается от (1.5.4) на слагаемое  $-Nk \ln N$ . Это и есть зависящая от числа частиц постоянная интегрирования, которая не может быть определена в рамках феноменологической термодинамики. Формула Сакура-Тетроде позволяет разрешить парадокс Гиббса: энтропия  $2n$  моль газа, занимающего объём  $2V$ ,

$$S_2 = 2nS^0(T) + 2nR \ln(2V) - 2nR \ln(2nN_A) = 2nS^0(T) + 2nR \ln V - 2nR \ln(nN_A) = 2S_1,$$

где  $S_1 = S^0(T) + nR \ln V - nR \ln(nN_A)$  – энтропия  $n$  моль газа, занимающего объём  $V$ , а  $N_A$  – число Авогадро.

Наконец, с помощью (3.4.3) и (4.1.7) определим энергию Гиббса и химический потенциал одноатомного идеального газа:

$$G = F + pV = -NkT \ln \left( \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{gVe}{N} \right) + NkT \ln e = -NkT \ln \left( \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{gV}{N} \right),$$

$$\mu = N_A \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = -N_A kT \ln \left( \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{gV}{N} \right) \quad (4.1.9)$$

(выражение под логарифмом не дифференцируется, поскольку при постоянстве  $p$  и  $T$  плотность газа  $\frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$  постоянна).

## 4.2. Двухатомный идеальный газ

Двухатомная молекула имеет, помимо поступательных и внутренних, вращательные и колебательные степени свободы. Последние в общем случае не являются независимыми. Тем не менее, как и в случае внутренних степеней свободы атома достаточно точные термодинамические результаты могут быть получены в приближении независимости вращений и колебаний. Для простоты будем работать в модели "гармонический осциллятор – жёсткий ротатор" (см. лекции по строению молекул, 1.2 – 1.4).

**Вращательная сумма по состояниям:** в модели жёсткого ротатора (двух точечных частиц, находящихся на постоянном расстоянии друг от друга) энергетические уровни вращающейся молекулы могут быть записаны как

$$\varepsilon_j = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot j(j+1) = B j(j+1), \quad (4.2.1)$$

где  $I$  – момент инерции молекулы относительно оси вращения (проходящей через центр масс),  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$  – спектроскопический фактор вращения, а  $j$  – вращательное квантовое число. Теперь в соответствии с общим определением (3.3.6) можно записать вращательную сумму по состояниям (вернее, её квадрат, поскольку двухатомная молекула имеет две вращательные степени свободы)

$$z_{rot}^2 = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \cdot e^{-\frac{Bj(j+1)}{kT}}, \quad (4.2.2)$$

где множитель  $(2j+1)$  связан с тем, что  $j$ -й вращательный уровень  $(2j+1)$  раз вырожден.

Для характеристики вращательных уровней удобно использовать *вращательную температуру*  $\theta_{rot} = \frac{B}{k}$ . При  $\theta_{rot} \ll T$  в (4.2.2) можно, руководствуясь теми же соображениями, что и в (4.1.3), перейти от суммы к интегралу ( $x = j(j+1)$ )

$$z_{rot}^2 \approx \int_0^{+\infty} e^{-\frac{Bj(j+1)}{kT}} \cdot (2j+1) dj = \int_0^{+\infty} e^{-\frac{Bx}{kT}} dx = \frac{kT}{B} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}. \quad (4.2.3)$$

Учитывая (4.1.1), найдём вклады в термодинамические функции идеального газа, связанные с двумя вращательными степенями свободы двухатомной молекулы,

$$F_{rot} = -NkT \ln T - NkT \ln \frac{8\pi^2 Ik}{h^2}, \quad U_{rot} = NkT, \quad (c_V)_{rot} = Nk. \quad (4.2.4)$$

При  $\theta_{rot} \gg T$  в  $z_{rot}^2$  достаточно сохранить два первых слагаемых:

$$z_{rot}^2 = 1 + 3e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 IkT}}. \quad (4.2.5)$$

Соответственно,

$$F_{rot} = -NkT \ln z_{rot}^2 = -3NkT \cdot e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 IkT}}, \quad (4.2.6)$$

поскольку при  $x \ll 1$   $\ln(1+x) \approx x$ .

$$S_{rot} = \frac{3Nh^2}{4\pi^2 IT} \left(1 + \frac{4\pi^2 IkT}{h^2}\right) e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 IkT}}, \quad (c_V)_{rot} = 3Nk \left(\frac{h^2}{4\pi^2 IkT}\right)^2 e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 IkT}}. \quad (4.2.7)$$

Значит, при низких температурах вращательный вклад в теплоёмкость экспоненциально спадает, а при высоких температурах он постоянен. На практике обычно приходится иметь дело со случаем высоких температур, поскольку в большинстве случаев  $\theta_{rot}$  мала: водород (85.4 К), дейтерий (43 К), азот (2.9 К), кислород (2.1 К), хлороводород (15.2 К).

**Замечание:** соотношения (4.2.3) – (4.2.7) оказываются неверными при рассмотрении идеального газа, молекулы которого состоят из одинаковых атомов. Во-первых, в силу принципа неразличимости тождественных частиц перестановка атомов не изменяет молекулу, то есть вращательную сумму по состояниям  $z_{rot}^2$  необходимо разделить на 2. Кроме этого, симметрия волновой функции молекулы накладывает ограничения на возможные вращательные состояния. В том случае, когда сумма спинов ядер чётна, для молекулы разрешены только вращательные состояния с чётными  $j$ ; если же сумма спинов ядер нечётна, то, наоборот, разрешены только вращательные состояния с нечётными  $j$ . Полное доказательство этого утверждения можно найти в III томе (Нерелятивистская квантовая механика) Теоретической физики Ландау и Лифшица (§§ 62, 86). Здесь же рассмотрим только случаи  $i = 0, \frac{1}{2}$ .

При  $i = 0$  ядра являются бозонами, поэтому их полная волновая функция должна быть симметричной (относительно инверсии в центре масс). Спиновой части у такой волновой функции нет, а значит пространственная часть должна быть симметричной (чётной). Пространственная же часть для вращательных состояний двухатомной молекулы задана сферическими гармониками  $Y_{jm}(\theta, \varphi)$ , чётность которых определяется чётностью  $j$ .

При  $i = \frac{1}{2}$  полная волновая функция антисимметрична. В то же время спиновая часть  $\Sigma(\sigma_1, \sigma_2)$  антисимметрична при чётном (то есть нулевом) суммарном спине и симметрична при нечётном (то есть единичном) суммарном спине:

$$I = i_1 + i_2 = 0: \Sigma(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)),$$

$$I = 1: \Sigma(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)), \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2),$$

где  $\sigma_1, \sigma_2$  – спиновые переменные, а  $\alpha, \beta$  – спиновые функции (см. лекции по квантовой химии, 2.4). Таким образом, при чётном суммарном спине спиновая часть волновой функции антисимметрична, пространственная часть – симметрична: разрешены вращательные состояния с чётными  $j$ ; при нечётном суммарном спине – наоборот, разрешены вращательные состояния с нечётными  $j$ .

В общем случае: при полуцелом спине  $i$  возможны  $i$  конфигураций с чётным суммарным спином  $I$  и  $(i + 1)$  конфигурация с нечётным  $I$ . При целом  $i$ , наоборот, возможны  $(i + 1)$  конфигурация с чётным  $I$  и  $i$  конфигураций с нечётным  $I$ . Газы одного и того же химического состава, но различной спиновой конфигурации имеют разные суммы по состояниям, а потому различные термодинамические свойства. "Усреднённый" случай можно рассмотреть, разложив сумму по состояниям на два слагаемых с соответствующими коэффициентами: например, для полуцелого  $i$

$$z_{rot}^2 = g_g z_g + g_u z_u = g_g \sum_{j=2n} (2j + 1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} j(j+1)} + g_u \sum_{j=2n+1} (2j + 1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} j(j+1)}, \quad (4.2.8)$$

$$g_g = \frac{i}{2i + 1}, \quad g_u = \frac{i + 1}{2i + 1}$$

(деление на  $(2i + 1)$  соответствует сокращению ядерной суммы по состояниям  $z_{nucl} = (2i + 1)$ , см. 4.1.).

При низкой температуре изменение направления спина затруднено, поэтому газ может достаточно долгое время существовать в одной из спиновых форм. Газ с более вероятной спиновой конфигурацией называют *орто-формой*, а с менее вероятной конфигурацией – *пара-формой*. В случае водорода, молекулы которого составлены из двух атомов протия ( $H_2$ ,  $i(H) = \frac{1}{2}$ ), синглетная форма является пара-водородом, а триплетная – орто-водородом. В соответствии с распределением Больцмана соотношение между орто- и пара-формами может быть найдено как

$$\frac{N_{ortho}}{N_{para}} = \frac{g_u z_u}{g_g z_g} \approx \frac{g_u}{g_g} = \frac{i + 1}{i} = 3,$$

где приближённое равенство относится к случаю высоких температур, когда обе суммы по состояниям ( $z_g$  и  $z_u$ ) заменяются одним и тем же интегралом, и  $z_g \approx z_u$ .

**Колебательная сумма по состояниям:** пусть  $\nu$  – частота колебаний, тогда энергетические уровни гармонического осциллятора могут быть записаны как  $\varepsilon_n = h\nu (n + \frac{1}{2})$  (см. лекции по квантовой механике, 2.4). Значит, колебательная сумма по состояниям (в расчёте на одну степень свободы)

$$z_{vib} = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\frac{h\nu(n+\frac{1}{2})}{kT}} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}, \quad (4.2.9)$$

где использовано суммирование бесконечно убывающей геометрической прогрессии. Вклады

одной колебательной степени свободы в основные термодинамические величины:

$$F_{vib} = \frac{Nh\nu}{2} + NkT \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right), \quad S_{vib} = -Nk \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) + \frac{Nh\nu}{T \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)},$$

$$U_{vib} = \frac{Nh\nu}{2} + \frac{Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (c_V)_{vib} = Nk \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}.$$
(4.2.10)

Введём колебательную температуру  $\theta_{vib} = \frac{h\nu}{k}$ . При  $T \ll \theta_{vib}$

$$F_{vib} \approx -NkT \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad S_{vib} = Nk \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} + \frac{Nh\nu}{T} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

$$U_{vib} = Nh\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (c_V)_{vib} = Nk \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$
(4.2.11)

поскольку при  $x \ll 1$   $\ln(1-x) \approx -x$ . При  $T \gg \theta_{vib}$

$$F_{vib} = \frac{Nh\nu}{2} + NkT \cdot \ln \frac{h\nu}{kT}, \quad S_{vib} = -Nk \ln \frac{h\nu}{kT} + Nk,$$

$$U_{vib} = \frac{Nh\nu}{2} + NkT, \quad (c_V)_{vib} = Nk,$$
(4.2.12)

поскольку при  $x \ll 1$   $e^x \approx 1+x$ .

**Замечание:** в случае  $T \gg \theta_{vib}$  возможно использование классического выражения для энергии гармонического осциллятора  $\varepsilon = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 q^2}{2}$  ( $\mu$  – приведённая масса молекулы),

$$z_{vib} = \frac{1}{h} \cdot \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dpdq = \frac{1}{h} \cdot \sqrt{2\pi\mu kT} \cdot \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu\omega^2}} = \frac{2\pi kT}{h\omega} = \frac{kT}{h\nu} \Rightarrow F_{vib} = NkT \cdot \ln \frac{h\nu}{kT},$$

что с точностью до слагаемого  $\frac{Nh\nu}{2}$  (связанного с энергией основного состояния, которая равна нулю в классическом случае) совпадает с первым уравнением (4.2.12). Типичные значения  $\theta_{vib}$  составляют 100 – 1000 К, поэтому далеко не во всех случаях классический подход является корректным.

**Теорема равнораспределения:** объединяя результаты (4.1.6), (4.2.4) и (4.2.12) легко заметить, что при высокой температуре каждая степень свободы даёт в теплоёмкость двухатомного идеального газа вклад, пропорциональный  $\frac{Nk}{2}$ . При этом множитель перед  $\frac{Nk}{2}$  равен числу квадратов импульсов или координат в слагаемом функции Гамильтона, относящемся к данной степени свободы. Действительно, поступательному движению вдоль оси  $\xi$  отвечает слагаемое  $\frac{p_\xi^2}{2m}$ ; вращательному движению вокруг оси  $\eta$  – слагаемое  $\frac{J_\eta^2}{2I_\eta}$  ( $J_\eta$  – угловой момент,  $I_\eta$  – момент инерции). Наконец, одному колебанию отвечает слагаемое  $\frac{p^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 q^2}{2}$ . Таким образом, каждая поступательная (или вращательная) степень свободы вносит в теплоёмкость вклад  $\frac{Nk}{2}$ , а каждая колебательная степень свободы – вклад  $Nk$ . Распространение данного утверждения на многоатомные молекулы получило название *теоремы равнораспределения*.

При использовании теоремы равнораспределения необходимо помнить о двух её ограничениях:

1. Теорема рассматривает молекулу в модели "гармонический осциллятор – жёсткий ротатор", а потому не учитывает эффекты колебательно-вращательного взаимодействия и ангармонизма колебаний.

2. Теорема верна только для случая высоких температур ( $T \gg \theta_{rot}, \theta_{vib}$ ). При низких температурах происходит *замораживание степеней свободы* – всё меньшее число молекул ансамбля может находиться в возбуждённом состоянии. Например, при высокой температуре теплоёмкость двухатомного идеального газа  $c_V = (\frac{3}{2} + 1 + 1) Nk = \frac{7}{2} Nk$ . При охлаждении ниже  $\theta_{vib}$  колебательный вклад в теплоёмкость экспоненциально спадает, и теплоёмкость газа падает до  $\frac{5}{2} Nk$ . В дальнейшем, при охлаждении ниже  $\theta_{rot}$ , теплоёмкость падает до  $\frac{3}{2} Nk$ , и по своим термодинамическим характеристикам двухатомный газ становится неотличим от одноатомного идеального газа с молекулами той же массы.

### 4.3. Многоатомный идеальный газ

**Вращательная сумма по состояниям:** в случае многоатомных молекул  $z_{rot}$  складывается из множителя, связанного со вращением молекулы как целого, и множителя, связанного со внутренним вращением (вращением отдельных фрагментов). Вращательная температура, отвечающая вращению молекулы как целого, очень мала (единицы К), поэтому сумма по состояниям может быть рассчитана с помощью классического выражения

$$\varepsilon(\mathbf{J}) = \frac{J_X^2}{2I_X} + \frac{J_Y^2}{2I_Y} + \frac{J_Z^2}{2I_Z}, \quad (4.3.1)$$

где  $\mathbf{J}$  – угловой момент (момент импульса),  $I_X, I_Y, I_Z$  – главные моменты инерции, а  $X, Y, Z$  – оси подвижной (связанной с молекулой) системы координат (см. лекции по строению молекул, 1.2).

Сумма по состояниям (в расчёте на три степени свободы)

$$z_{rot}^3 = \frac{1}{\sigma h^3} \int e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{J})}{kT}} dJ_X dJ_Y dJ_Z d\varphi_X d\varphi_Y d\varphi_Z, \quad (4.3.2)$$

где  $\varphi_X, \varphi_Y, \varphi_Z$  – повороты соответствующих осей координат, а  $\sigma = \sigma_X \sigma_Y \sigma_Z$  – *число симметрии*. Множители  $\sigma_\alpha$  ( $\alpha = X, Y, Z$ ) равны числу раз, которое молекула совмещается сама с собой при повороте на  $360^\circ$  осей  $X, Y, Z$ ; иначе говоря, это кратность соответствующей оси симметрии. Если  $\alpha$  не является осью симметрии молекулы, то  $\sigma_\alpha = 1$ .

Преобразуем  $d\varphi_X d\varphi_Y = d\Omega$  ( $\Omega$  – телесный угол поворотов оси  $Z$ ), после чего интегрирование по углам становится независимым и приводит к множителю  $4\pi \cdot 2\pi = 8\pi^2$ . (4.3.2) преобразуется к

$$z_{rot}^3 = \frac{8\pi^2}{\sigma h^3} \cdot \sqrt{I_X I_Y I_Z} \cdot (2\pi kT)^{\frac{3}{2}}. \quad (4.3.3)$$

Значит, вклад в теплоёмкость многоатомного идеального газа, связанный с вращением молекулы как целого,  $(c_V)_{rot} = \frac{3}{2} Nk$ . Линейные молекулы имеют всего две вращательные степени свободы, поэтому  $(c_V)_{rot} = Nk$ .

Вклад внутреннего вращения может быть учтён как в рамках классического, так и в рамках квантово-механического подхода. В первом случае можно вычислить моменты инерции, характеризующие вращение отдельных фрагментов молекулы, и провести интегрирование, аналогичное (4.3.2). С другой стороны, экспериментальные и расчётные данные часто позволяют определить потенциальную энергию внутреннего вращения, тогда зависимость  $E(\varphi)$  может быть непосредственно подставлена в выражение для суммы по состояниям.

**Колебательная сумма по состояниям:** как известно из лекций по строению молекул (1.4), в гармоническом приближении колебания  $N$ -атомной молекулы могут быть описаны как наложение  $(3N - 6)$  (в случае линейной молекулы  $(3N - 5)$ ) нормальных мод – независимых гармонических осцилляторов. Вклад каждой из мод в сумму по состояниям и термодинамические величины описывается соотношениями (4.2.9)–(4.2.12). Величины  $\nu_i$  могут существенно



различаться, поэтому при повышении температуры будет становиться существенным возбуждение всё большего числа мод, а колебательный вклад в теплоёмкость будет постепенно возрастать, стремясь к предельному (в гармоническом приближении) значению  $(3N - 6) \cdot \frac{Nk}{2}$ .

**Электронная и ядерная суммы по состояниям:** ядерная сумма по состояниям рассчитывается независимо для каждого атома (см. 4.1.), а электронная – для молекулы в целом. Если электронный спин молекулы равен  $S$  (например, для кислорода  $S = 1$ ), то  $z_{el} = 2S + 1$ .

**Расчёт констант равновесия:** сумма по состояниям даёт исчерпывающую информацию о термодинамических характеристиках газа, поэтому, зная суммы по состояниям веществ, участвующих в химической реакции, можно вычислить и константу равновесия этой реакции. Запишем с помощью (4.1.1), (4.1.2) сумму по состояниям для одной молекулы

$$z = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) V \cdot z_{int}, \quad z_{int} = z_{rot} z'_{vib} z_{el} z_{nucl}, \quad z'_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-6(5)} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}, \quad (4.3.4)$$

где  $\varepsilon_0$  – полная энергия молекулы (энергия атомизации или, как принято в квантовой химии, полного разделения всех электронов и ядер на бесконечности – для статистической термодинамики начало отсчёта обычно не имеет значения). Возникновение  $\varepsilon_0$  связано с тем, что теперь нам нужно работать с химически различными молекулами. По этой же причине "модифицирована" колебательная сумма по состояниям: энергию основного колебательного состояния удобно включить к  $\varepsilon_0$ , поскольку эту величину обычно определяют по экспериментальным данным: энергиям диссоциации. С учётом (4.1.1) полная сумма по состояниям идеального газа

$$Z = \frac{z^N}{N!} = e^{-\frac{N\varepsilon_0}{kT}} \cdot \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \left( \frac{V z_{int} e}{N} \right)^N,$$

где использована формула Стирлинга.

По аналогии с (4.1.9) запишем химический потенциал газа ( $z_{int}$  является таким же не зависящим от  $N$  множителем как  $g$  в (4.1.9))

$$\mu = N_A \varepsilon_0 - N_A kT \ln \left( \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{V z_{int}}{N} \right) = N_A \varepsilon_0 - N_A kT \ln \left( \frac{z_{tr} z_{int}}{N} \right). \quad (4.3.5)$$

Согласно (2.3.15)

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r \mu_T^0}{N_A kT}} = e^{-\frac{\Delta_r \varepsilon_0}{kT}} \cdot \prod_i \left( \frac{z_{tr,i} z_{int,i} \cdot kT}{V} \right)^{\nu_i},$$

где индекс  $i$  обозначает вещества, участвующие в реакции,  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты, а числа частиц  $N$  рассчитаны по уравнению состояния идеального газа (4.1.7) при стандартных условиях ( $p = 1$ ):  $N = \frac{V}{kT}$ . Объём можно сократить со множителем  $V$  из  $z_{tr,i}$ , тогда

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r \varepsilon_0}{kT}} \cdot \prod_i (q_i kT)^{\nu_i}, \quad q_i = \left( \frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot z_{int,i}. \quad (4.3.6)$$

Зная  $K_p$ , легко вычислить константу равновесия, записанную через концентрации,

$$c = \frac{N}{N_A V} = \frac{p}{N_A kT}, \quad K_c = \prod_i c_i^{\nu_i} = \prod_i \left( \frac{p_i}{N_A kT} \right)^{\nu_i} = e^{-\frac{\Delta_r \varepsilon_0}{kT}} \cdot \prod_i \left( \frac{q_i}{N_A} \right)^{\nu_i}. \quad (4.3.7)$$

### Полезная литература:

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, том V – Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976. §§ 43–51.
2. Bloch F. Fundamentals of statistical mechanics. Imperial college press, 2000. §§ 13, 25, 27a.
3. Chandler D. Introduction to modern statistical mechanics. Oxford university press, 1987. §§ 4.6–4.10.

#### 4.4. Ферми- и Бозе-газы. Вырожденный идеальный газ

Согласно (3.6.5) распределение Больцмана корректно описывает поведение идеального газа только при высоких температурах; при низких температурах необходимо использовать распределения Ферми-Дирака или Бозе-Эйнштейна. Идеальный газ, не подчиняющийся распределению Больцмана, называют *вырожденным*. Теория вырожденного идеального газа довольно сложна из-за громоздких выкладок. Некоторые общие результаты получены в лекциях по статистической термодинамике, глава 2. Здесь же остановимся только на свойствах основного состояния (состояния, реализующегося при  $T = 0$ ) вырожденного идеального газа.

**Газ Ферми:** при  $T = 0$  фермионы, вследствие принципа запрета Паули, занимают  $\frac{N}{g}$  ( $g = 2S + 1$  – спиновая мультиплетность) нижних энергетических уровней. Энергию верхнего заполненного уровня называют *энергией Ферми* ( $\varepsilon_F$ ); согласно определению,  $\langle n_k \rangle = 1$  при  $\varepsilon_k \leq \varepsilon_F$ , и  $\langle n_k \rangle = 0$  при  $\varepsilon_k > \varepsilon_F$ . Рассматривая (3.6.1) при  $T \rightarrow 0$  легко заметить, что указанные условия выполняются в том случае, когда при  $\varepsilon = \varepsilon_F$  меняется знак показателя экспоненты. Значит, при  $T = 0$  химический потенциал газа фермионов равен энергии Ферми, а функция распределения по энергии представляет собой "ступеньку" (1 при  $\varepsilon \leq \varepsilon_F$  и 0 при  $\varepsilon > \varepsilon_F$ ).

Энергию Ферми можно определить из равенства

$$\begin{aligned} N &= \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon_F} dN(\varepsilon) = g \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon_F} d\Omega(\varepsilon) = \frac{g}{h^3} \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon_F} d\Gamma(\varepsilon) = \frac{4\pi gV(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{8\pi gV(2m)^{\frac{3}{2}}}{3h^3} \cdot (\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow (\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}} = \frac{3}{8\pi g} \left( \frac{h^2}{2m} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{N}{V}, \quad \varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \cdot \left( \frac{3N}{8\pi gV} \right)^{\frac{2}{3}}, \end{aligned} \quad (4.4.1)$$

где использованы (3.2.1), (3.6.4). Аналогично полная энергия

$$U = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon_F} \varepsilon dN(\varepsilon) = \frac{4\pi gV(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \int_0^{\varepsilon_F} (\varepsilon)^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{8\pi gV(2m)^{\frac{3}{2}}}{5h^3} (\varepsilon_F)^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \quad (4.4.2)$$

Характеристической величиной для описания газа фермионов является *температура Ферми*  $\theta_F = \frac{\varepsilon_F}{k}$ . При  $T \ll \theta_F$  можно считать, что распределение частиц по энергиям слабо отклоняется от "ступеньки", отвечающей  $T = 0$ . Например, можно определить характер изменения теплоёмкости газа фермионов. При повышении температуры некоторые частицы начинают занимать уровни, превышающие  $\varepsilon_F$  на энергию порядка  $kT$ . Общее число таких частиц  $\delta N = C(\varepsilon) \cdot kT$ , где  $C(\varepsilon)$  – плотность энергетических уровней. Энергия возбуждения частиц также имеет порядок  $kT$ , поэтому полная энергия системы увеличивается по сравнению с (4.4.2) на величину порядка  $T^2$ . Значит, при низкой температуре теплоёмкость газа фермионов  $c_V \sim T$ . Количественную оценку легко провести, раскладывая функцию распределения в ряд по степеням  $\varepsilon$  (вывод можно найти в большинстве учебников по статистической физике – в частности, в полезной литературе). Типичным примером идеального газа фермионов является электронный газ в металлах, теплоёмкость которых при низкой температуре может

быть представлена в виде  $c_V = AT + \gamma T^3$ . Первое слагаемое описывает электронный вклад, а второе — фононный (вклад колебаний кристаллической решётки и отдельных атомов, см. 4.6.).

**Газ Бозе:** в случае бозонов запреты на заполнение энергетических уровней отсутствуют, поэтому при низкой температуре все частицы скапливаются на нижнем энергетическом уровне. Это явление получило название *Бозе-конденсации*. Согласно (3.6.2) условие  $\langle n_k \rangle \rightarrow 0 \forall \varepsilon_k > 0$  может быть выполнено только в случае  $\mu = 0$ . В то же время условие  $\mu = 0$  приводит к расходимости суммы по состояниям для нижнего энергетического уровня ( $\varepsilon_0 = 0$ ) — физически этому отвечает неограниченное возрастание заселённости нижнего уровня, то есть Бозе-конденсация.

Считая, что на нижнем энергетическом уровне частиц нет, вычислим полное число частиц при условии  $\mu = 0$ . Согласно (3.6.2), (3.6.3)

$$dN(\varepsilon) = \frac{d\Omega(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \Rightarrow N = \int_{\varepsilon=0}^{+\infty} dN(\varepsilon) = \frac{4\pi gV(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = 2.61gV \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}},$$

где интеграл приведён к  $\Gamma$ -функции (подробнее см. в лекциях по статистической термодинамике, 2.4). Полученное соотношение задаёт *критическую температуру* (температуру конденсации) газа бозонов

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi mk} \cdot \left( \frac{N}{2.61gV} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.4.3)$$

— наименьшую температуру, при которой частиц на нижнем уровне нет. В случае  $T < T_c$  тот же интеграл даёт число частиц с ненулевой энергией

$$N'(T) = 2.61gV \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = N \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.4.4)$$

а остальные  $(N - N')$  частиц имеют нулевую энергию и просто не "попадают" в интеграл, поскольку подынтегральное выражение имеет особенность при  $\varepsilon = 0$ .

Аналогично энергия газа бозонов (при  $T < T_c$ )

$$U = \int_{\varepsilon=0}^{+\infty} \varepsilon dN(\varepsilon) = \frac{4\pi gV(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{(\varepsilon)^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = 0.77NkT \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.4.5)$$

а теплоёмкость  $c_V \sim T^{\frac{3}{2}}$  (полный вывод — в лекциях по статистической термодинамике). Примером газа бозонов является  ${}^4\text{He}$ , переход которого в сверхтекучее состояние иногда связывают с явлением Бозе-конденсации.

### **Полезная литература:**

1. Bloch F. Fundamentals of statistical mechanics. Imperial college press, 2000. §§ 30, 31.
2. Isihara A. Statistical physics. Academic press, New York, 1971. §§ 4.3–4.6.
3. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. §§ 5.4.

## **4.5. Реальный газ. Газ Ван-Дер-Ваальса**

Очевидным недостатком модели идеального газа является пренебрежение взаимодействием между частицами. В случае одноатомного газа учёт взаимодействия требует введения в

сумму по состояниям дополнительного множителя, содержащего потенциал межмолекулярного взаимодействия  $U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ :

$$Z = \frac{1}{h^{3N} \cdot N!} \cdot \left( \int e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{p}_i)}{kT}} d\mathbf{p}_i \right)^N \cdot \int e^{-\frac{U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)}{kT}} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N = \frac{z_{tr}^{3N}}{V^N \cdot N!} \cdot Z_{conf},$$

$$Z_{conf} = \int e^{-\frac{U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)}{kT}} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \quad (4.5.1)$$

— *конфигурационный интеграл* (для идеального газа  $Z_{conf} = V^N$ ),  $\varepsilon(\mathbf{p}_i)$  обозначает кинетическую энергию одной частицы,  $\mathbf{q}_i$  — координаты  $i$ -ой частицы,  $z_{tr}$  — поступательная сумма по состояниям (4.1.2). В случае многоатомного газа достаточно домножить  $Z$  на суммы по состояниям, отвечающие внутренним степеням свободы. При этом, однако, не будет учтено влияние взаимной ориентации молекул на потенциал межмолекулярного взаимодействия, а также влияние взаимодействия на внутренние степени свободы. Такой подход, конечно, является приближённым, но в большинстве случаев оказывается достаточно точным.

В наиболее общем случае для отыскания уравнения состояния реального газа необходимо осуществить групповое разложение конфигурационного интеграла (см. лекции по статистической термодинамике, глава 4), при этом после серии довольно утомительно преобразований удаётся получить уравнение с вириальными коэффициентами (1.2.9). Здесь же ограничимся приближением слабых парных взаимодействий — *методом Урселла-Майера*.

**Метод Урселла-Майера:** представим  $U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$  в виде суммы  $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}$  одинаковых по форме парных потенциалов  $U_{ij}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = U_{ij}(\mathbf{q}_{ij})$  ( $\mathbf{q}_{ij} = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j$ ). Введём *функции Майера*

$$f_{ij} = e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} - 1, \quad U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \sum_{i < j} U_{ij}(\mathbf{q}_{ij}) \Rightarrow e^{-\frac{U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)}{kT}} = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i < j} f_{ij}. \quad (4.5.2)$$

Это основное приближение метода Урселла-Майера: при групповом разложении конфигурационного интеграла тройные, четверные и более сложные взаимодействия описывают произведением парных потенциалов (произведением функций Майера), мы же ограничимся суммой функций Майера. Таким образом, можно переписать (4.5.1)

$$Z_{conf} = \int \left( 1 + \sum_{i < j} f_{ij} \right) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N = V^N + \frac{N^2}{2} \cdot V^{N-2} \cdot \iint f_{ij} d\mathbf{q}_i d\mathbf{q}_j. \quad (4.5.3)$$

Перейдём от векторов  $\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j$  к  $\mathbf{q}_{ij}$  и радиус-вектору центра масс двух частиц  $\mathbf{q} = \frac{\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_j}{2}$ . Якобиан этого преобразования равен единице, поэтому

$$\int f_{ij}(\mathbf{q}_{ij}) d\mathbf{q}_i d\mathbf{q}_j = V \int f_{ij}(\mathbf{q}_{ij}) d\mathbf{q}_{ij} = 4\pi V \int f_{ij}(r) r^2 dr,$$

где совершён переход к сферическим координатам, поскольку парный потенциал зависит только от расстояния между частицами ( $r$ ). Подставляя в (4.5.3), находим

$$Z_{conf} = V^N \left( 1 + \frac{N^2 B_2}{V} \right), \quad B_2 = 2\pi \int \left( e^{-\frac{U_{ij}(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr \quad (4.5.4)$$

— второй вириальный коэффициент. Полная сумма по состояниям реального газа

$$Z = \frac{z_{tr}^{3N}}{N!} \cdot z_{int}^N \cdot \left( 1 + \frac{N^2 B_2}{V} \right). \quad (4.5.5)$$

**Термодинамические величины:** с помощью (3.4.1), (3.4.4), (4.1.5), (4.1.7) найдём внутреннюю энергию и термическое уравнение состояния разреженного реального газа

$$U = \frac{3}{2}NkT + \frac{kT^2N^2}{V \left(1 + \frac{N^2}{V}B_2\right)} \left(\frac{\partial B_2}{\partial T}\right)_{V,N} \approx \frac{3}{2}NkT + \frac{kT^2N^2}{V} \left(\frac{\partial B_2}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (4.5.6)$$

$$p = \frac{NkT}{V} + kT \frac{-\frac{N^2B_2}{V^2}}{1 + \frac{N^2}{V}B_2} \approx \frac{NkT}{V} - \frac{kTN^2B_2}{V^2} = \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{NB_2}{V}\right), \quad (4.5.7)$$

где считается, что  $\frac{N^2B_2}{V} = \frac{N}{V} \cdot NB_2 \ll 1$  (газ – разреженный),  $(1+x)^{-1} \approx 1-x$ , после чего можно пренебречь слагаемым, квадратичным по  $B_2$ .

**Потенциалы межмолекулярного взаимодействия:** в качестве  $U_{ij}(r)$  могут быть использованы различные модельные потенциалы. Обычно работают с потенциалами вида

$$U_{ij}(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (A, B > 0),$$

в которых первое слагаемое описывает отталкивание, второе – притяжение, параметры  $A, B$  определяют по экспериментальным или расчётным данным, а значения  $n, m$  выбирают в соответствии со строением молекул газа. При  $n = 12, m = 6$   $U_{ij}(r)$  является хорошо известным потенциалом Ленарда-Джонса, описывающим взаимодействие двух неполярных молекул. Нередко используют и более простые модельные потенциалы: например, в модели жёстких сфер  $U_{ij}(r) = \infty$  при  $r \leq r_0$ ,  $U_{ij}(r) = -\frac{B}{r^m}$  при  $r > r_0$ .

**Газ Ван-дер-Ваальса:** обозначим через  $2r_0$  значение  $r$ , при котором меняется знак парного потенциала ( $U_{ij}(r) > 0$  при  $r < 2r_0$ ,  $U_{ij}(r) < 0$  при  $r > 2r_0$ ) – фактически  $r_0$  имеет смысл эффективного радиуса молекулы. Представим интеграл в (4.5.4) в виде суммы

$$B_2(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} \left(e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} - 1\right) r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^{+\infty} \left(e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} - 1\right) r^2 dr.$$

Будем считать, что в первом слагаемом (то есть при  $0 < r < 2r_0$ )  $U_{ij} \gg kT$ , и  $e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} - 1 \approx -1$ . Во втором слагаемом (при  $r > 2r_0$ ), наоборот, положим  $|U_{ij}| \ll kT$  и  $e^x \approx 1+x$ ; тогда

$$B_2(T) \approx -\frac{16\pi r_0^3}{3} - \frac{2\pi}{kT} \int_{2r_0}^{+\infty} U_{ij}(r) r^2 dr = -b + \frac{a}{kT}, \quad b = \frac{16\pi r_0^3}{3}, \quad a = 2\pi \int_{2r_0}^{+\infty} |U_{ij}(r)| r^2 dr. \quad (4.5.8)$$

Таким образом, второй вириальный коэффициент представлен в виде суммы двух параметров, один из которых ( $a$ ) описывает межмолекулярное взаимодействие, а второй ( $b$ ) характеризует размер молекулы.

Используя (4.5.6), (4.5.7), определим внутреннюю энергию и термическое уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса

$$U = \frac{3}{2}NkT - \frac{N^2a}{V}, \quad c_V = \frac{3}{2}Nk = (c_V)_{ideal}, \quad (4.5.9)$$

$$p = \frac{NkT}{V^2} \left(V + Nb - \frac{Na}{kT}\right) = \frac{NkT(V + Nb)}{V^2} - \frac{N^2a}{V^2} \approx \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2} \Rightarrow \left(p + \frac{N^2a}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT, \quad (4.5.10)$$

где использовано приближённое равенство

$$V^2 \approx V^2 - N^2 b^2 = (V - Nb)(V + Nb) \Rightarrow \frac{V + Nb}{V^2} \approx \frac{1}{V - Nb}$$

( $V \gg Nb$ , поскольку газ разрежен, и объём молекул значительно меньше общего объёма системы). Таким образом, теплоёмкость газа Ван-дер-Ваальса совпадает с теплоёмкостью идеального газа, а термическое уравнение состояния (4.5.10) совпадает с феноменологическим уравнением (1.2.2).

### **Полезная литература:**

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, том V – Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976. §§ 74–76.
2. Isihara A. Statistical physics. Academic press, New York, 1971. §§ 5.1.
3. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967. §§ 3.4, 3.5.

## **4.6. Идеальный кристалл**

**Определение:** *идеальным кристаллом* называют набор атомов, расположенных в пространстве строго периодически. Идеальный кристалл не имеет поверхности, то есть, формально, его размеры бесконечны, а атомы в таком кристалле не имеют ни поступательных, ни вращательных степеней свободы – только колебательные и внутренние (электронные и ядерные). Ограничимся рассмотрением колебательных степеней свободы и определим колебательный вклад в теплоёмкость идеального кристалла – основную составляющую теплоёмкости кристаллических твёрдых тел. Как и в случае колебательных степеней свободы молекул воспользуемся гармоническим приближением. При этом, однако, важно помнить о том, что многие важные свойства твёрдых тел могут быть корректно описаны лишь при введении ангармонических поправок (см. лекции по статистической термодинамике, 5.2).

**Модель Эйнштейна:** каждый атом кристалла имеет три колебательные степени свободы, то есть кристалл в целом имеет  $3N$  колебательных степеней свободы, которые, как и в случае молекул, могут быть представлены наложением  $3N$  независимых колебательных мод. В рамках модели Эйнштейна считают, что все моды характеризуются одинаковой частотой колебаний  $\nu$ .

Используя (4.2.9), запишем сумму по состояниям для колебаний атомов кристалла

$$Z_{vib} = \frac{\left(e^{-\frac{h\nu}{2kT}}\right)^{3N}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{3N}}, \quad \ln Z_{vib} = -\frac{3N}{2} \frac{h\nu}{kT} - 3N \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right). \quad (4.6.1)$$

Согласно (3.4.1)

$$U = \frac{3}{2}Nh\nu + 3Nh\nu \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (4.6.2)$$

$\theta_E = \frac{h\nu}{k}$  – характеристическая *температура Эйнштейна*. При  $T \ll \theta_E$   $1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \approx 1$ ,

$$U \approx \frac{3}{2}Nh\nu + 3Nh\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad c_V = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (4.6.3)$$

то есть при понижении температуры теплоёмкость экспоненциально спадает до нуля. При  $T \gg \theta_E$   $e^{-\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 - \frac{h\nu}{kT}$ ,

$$U \approx \frac{3}{2}Nh\nu + 3Nh\nu \cdot \frac{kT}{h\nu} \left(1 - \frac{h\nu}{kT}\right) \approx 3NkT, \quad c_V = 3Nk = 3nR \quad (4.6.4)$$

– закон Дюлонга-Пти: при высокой температуре теплоёмкость всякого твёрдого тела не зависит от температуры и имеет постоянное значение  $3nR$ .

Экспериментально установлено, что для большинства кристаллических твёрдых тел выполняется (с точностью до эффектов, связанных с ангармонизмом колебаний) закон Дюлонга-Пти, однако при низких температурах теплоёмкость спадает медленнее, чем экспонента. Таким образом, модель Эйнштейна корректно описывает лишь высокотемпературный предел теплоёмкости.

На самом деле, колебательные моды в кристаллах устроены гораздо сложнее, чем предполагается в модели Эйнштейна. Для определения нормальных мод колебаний молекулы необходимо диагонализировать матрицу  $(3N - 6) \times (3N - 6)$ , а в случае кристалла  $3N \times 3N$ , причём  $N$  очень велико. По этой причине кристалл никогда не рассматривают как большую молекулу, а решают задачу меньшей размерности, используя свойство периодичности (трансляционной симметрии). Если элементарная ячейка (период повторяемости) кристалла содержит  $p$  атомов, то существует  $3p$  различных зависимостей  $\omega(\mathbf{k})$ , описывающих нормальные моды колебаний кристалла (здесь  $\mathbf{k}$  – параметр, имеющий смысл волнового вектора распространения колебаний по кристаллу). Возбуждение той или иной колебательной моды связывают с возникновением квазичастицы – *фонона*, – энергия которой равна "однократному" возбуждению ( $\hbar\omega$ ). Полноценная теория теплоёмкости идеального кристалла может быть построена только при рассмотрении фононного спектра (то есть зависимостей  $\omega(\mathbf{k})$ ). Более подробную информацию о колебаниях решётки и фононах можно найти в любом учебнике по физике твёрдого тела (например, Ч. Киттель, Введение в физику твёрдого тела. М.: Наука, 1978 (глава 5); Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твёрдого тела. М.: Мир, 1979 (том 2, главы 22–25)). Здесь же остановимся на более простом подходе, который был развит Дебаем задолго до детальных исследований проблемы колебаний в кристаллах.

**Модель Дебая:** будем считать, что  $3N$  нормальных мод колебаний кристалла характеризуются не одинаковыми, как в модели Эйнштейна, а различными частотами, причём спектр этих частот непрерывен. Для того, чтобы найти распределение мод по частотам, Дебай воспользовался моделью распространения упругой волны (например, звука) в сплошной среде. Если  $\nu$  – частота колебаний,  $c$  – скорость распространения волны, а  $k_w$  – волновое число (модуль волнового вектора), то, по определению, эти величины связаны между собой соотношением  $\nu = \frac{k_w c}{2\pi}$ . Колебания в кристалле не распространяются и являются стоячими волнами, поэтому допустимые значения  $k_w$  можно определить из условия образования стоячих волн. Пусть кристалл имеет форму куба с ребром  $L$ ; стоячая волна образуется в том случае, когда в таком кубе "помещается" целое число полуволн, то есть  $L = \frac{n\lambda}{2}$ ,  $n \in \mathbb{N}$ . Выражая отсюда  $\lambda$ , определим возможные значения волнового числа

$$k_w = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi n}{L} \Rightarrow \nu = \frac{nc}{2L}. \quad (4.6.5)$$

Стоячие волны могут "распространяться" в различных направлениях, поэтому при определении полного числа мод с данным  $n$  необходимо рассматривать сферу радиуса  $n$  (вернее, восьмую часть этой сферы, поскольку  $n > 0$ ). Обозначим через  $\Omega(n_0)$  число мод, характеризующихся  $n < n_0$ ;  $\Omega(n_0)$  – это восьмая часть объёма шара радиуса  $n_0$ :

$$\Omega(n_0) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi n^3 \Rightarrow d\Omega = \frac{\pi n^2 dn}{2} = \frac{\pi}{2} \left( \frac{2L\nu}{c} \right)^2 \frac{2L}{c} \cdot d\nu = \frac{4\pi V}{c^2} \cdot \nu^2 d\nu,$$

где использовано (4.6.5). Определим плотность колебательных состояний  $g(\nu)$  соотношением  $g(\nu)d\nu = d\Omega$ , тогда

$$g(\nu) = \frac{4\pi V}{c^2} \nu^2. \quad (4.6.6)$$

Интеграл  $g(\nu)$  даёт общее число состояний. Для того, чтобы этот интеграл был конечен ( $3N$ ), необходимо рассматривать лишь некоторый интервал значений  $\nu$ . Дебай ввёл ограничение по частотам сверху:  $\nu$  изменяется от нуля до  $\nu_D$ , причём  $\nu_D$  — дебаевская частота — является параметром модели и определяется из условия

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu = 3N.$$

Интегрируя (4.6.6), найдём

$$3N = \frac{4\pi V}{c^2} \int_0^{\nu_D} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V}{3c^2} \nu_D^3 \Rightarrow \nu_D = \left( \frac{9Nc^2}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad g(\nu) = \frac{9N\nu^2}{\nu_D^3}. \quad (4.6.7)$$

По аналогии с (4.6.1)

$$Z_{vib} = \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln Z_{vib} = \sum_{i=1}^{3N} \left( -\frac{h\nu_i}{2kT} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) \right) = \int_0^{\nu_D} \left( -\frac{h\nu}{2kT} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \right) g(\nu) d\nu.$$

Подставляя (4.6.7), получим

$$\ln Z_{vib} = -\frac{9}{8} \frac{Nh\nu_D}{kT} - \frac{9N}{\nu_D^3} \cdot \int_0^{\nu_D} \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \nu^2 d\nu.$$

Обозначим через  $\theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$  характеристическую *температуру Дебая*. Интегрируя по частотам, найдём

$$\frac{9N}{\nu_D^3} \cdot \int_0^{\nu_D} \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \nu^2 d\nu = \frac{3N}{\nu_D^3} \left( \nu^3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \Big|_0^{\nu_D} - \frac{h}{kT} \int_0^{\nu_D} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) =$$

$$= 3N \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - N \cdot D \left( \frac{\theta_D}{T} \right), \quad D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}$$

— *функция Дебая*;  $\nu^3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \rightarrow 0$  при  $\nu \rightarrow 0$  — в этом легко убедиться с помощью правил Лопиталю. Таким образом,

$$\ln Z_{vib} = -\frac{9N}{8} \frac{\theta_D}{T} - 3N \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) + N \cdot D \left( \frac{\theta_D}{T} \right). \quad (4.6.8)$$

С помощью (3.4.1) определим внутреннюю энергию и теплоёмкость

$$U = \frac{9}{8} Nk\theta_D + 3Nk\theta_D \cdot D \left( \frac{\theta_D}{T} \right), \quad c_V = 3Nk \left( D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{\theta_D}{T} \cdot D' \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right) \quad (4.6.9)$$

(детали вычислений можно найти в лекциях по статистической термодинамике, 5.2). В общем случае значения функции Дебая могут быть получены путём численного интегрирования. При низкой температуре ( $T \ll \theta_D$ )  $D(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3}$  (детали — всё там же), поэтому

$$c_V = 3Nk \left( \frac{\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 + \frac{3\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \right) = \frac{12Nk\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (4.6.10)$$



— это так называемый *закон кубов Дебая*, который описывает типичное поведение теплоёмкости кристаллических твёрдых тел при низкой температуре. При  $T \gg \theta$   $D(x) \approx 1$ ,  $c_V = 3Nk$  — закон Дюлонга-Пти.

**Точечные дефекты:** всякий реальный кристалл имеет дефекты, нарушающие периодичность. Различают дефекты точечные (вакансии, атомы в междоузлиях) и протяжённые (дислокации, межзёрненные границы, границы двойникования). Возникновение протяжённых дефектов может быть исключено путём использования специальных методов роста кристаллов. В то же время точечные дефекты присутствуют в кристалле всегда. Покажем это на примере вакансий (дефектов Шоттки).

Пусть появление каждой вакансии увеличивает энергию кристалла на величину  $\varepsilon_v$ , тогда внутренняя энергия кристалла, содержащего  $N_v$  вакансий,  $U = U_0 + N_v \varepsilon_v$  ( $U_0$  — энергия идеального кристалла). Если кристалл содержит  $N$  атомов, то существует  $\frac{N!}{N_v!(N-N_v)!}$  способов разместить  $N_v$  вакансий по  $N$  позициям. По этой причине энтропия кристалла увеличивается на величину

$$k \ln \left( \frac{N!}{N_v!(N-N_v)!} \right) = k (N \ln N - N_v \ln N_v - (N - N_v) \ln(N - N_v)),$$

где использована формула Ситринга. Таким образом, свободная энергия Гельмгольца кристалла, содержащего  $N_v$  вакансий,

$$F = F_0 + N_v \varepsilon_v - kT (N \ln N - N_v \ln N_v - (N - N_v) \ln(N - N_v)) \quad (4.6.11)$$

( $F_0$  — свободная энергия идеального кристалла).

Если кристалл имеет постоянный объём, то в состоянии равновесия  $F$  минимальна (см. 2.2.), поэтому для определения равновесного числа дефектов необходимо приравнять к нулю производную  $F$  по  $N_v$ :

$$\frac{\partial F}{\partial N_v} = \varepsilon_v + kT (\ln N_v - \ln(N - N_v)) = 0 \Rightarrow N_v^* = \frac{N e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}} \quad (4.6.12)$$

— равновесное число точечных дефектов. Это число равно нулю только при  $T = 0$ , то есть всякий кристалл, находящийся в состоянии термодинамического равновесия, всегда имеет точечные дефекты.

Общие подходы к статистическому рассмотрению кристаллов с точечными дефектами можно найти в лекциях по статистической термодинамике, 5.4. Здесь же просто отметим, что наличие точечных дефектов влияет на сумму по состояниям кристалла. Например, для кристалла с вакансиями возможность различного размещения  $N_v$  вакансий по  $N$  позициям даёт *конфигурационный* вклад в сумму по состояниям

$$Z_{conf} = \frac{N!}{N_v!(N-N_v)!} \cdot e^{-\frac{N \varepsilon_v}{kT}}. \quad (4.6.13)$$

Также изменяется колебательная сумма по состояниям; если рассматривать колебания в рамках модели Эйнштейна, то

$$Z_{vib} = \frac{\left( e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \right)^{(3N-\kappa N_v)}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{3N-\kappa N_v}} \cdot \frac{\left( e^{-\frac{h\nu_v}{kT}} \right)^{\kappa N_v}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu_v}{kT}} \right)^{\kappa N_v}}, \quad (4.6.14)$$

где  $\kappa$  — координационное число вакантной позиции, а  $\mu_v$  — частота колебаний для атомов, составляющих ближайшее координационное окружение вакансии. В (4.6.14) предполагается,

что все вакансии располагаются в позициях одного типа, а любые две вакансии не занимают соседние позиции (не происходит агрегация точечных дефектов).

***Полезная литература:***

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, том V – Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976. §§ 64–66.
2. Bloch F. Fundamentals of statistical mechanics. Imperial college press, 2000. § 27b.
3. Isihara A. Statistical physics. Academic press, New York, 1971. § 4.2.

## 5. Линейная термодинамика необратимых процессов

### 5.1. Основные понятия

Существенным ограничением термодинамического подхода, изложенного в предшествующих четырёх главах, является рассмотрение только обратимых процессов. В то же время все процессы, связанные с обменом массой (химические реакции, диффузия), относятся к необратимым. Для анализа подобных процессов был создан новый раздел термодинамики, который мы очень кратко и поверхностно рассмотрим в этой главе. Начнём с двух постулатов, ограничивающих задачи линейной термодинамике необратимых процессов.

**Принцип локального равновесия:** систему, выведенную из состояния равновесия, можно представить в виде совокупности малых элементов объёма, каждый из которых можно считать находящимся в состоянии равновесия. Тогда для каждого элемента системы можно, как и в термодинамике обратимых процессов, ввести характеристические функции, а для системы в целом — поля характеристических функций, или, другими словами, такие характеристические функции, которые зависят не только от своих естественных переменных, но и от координат.

**Определение:** потоком  $I_k$  величины  $x_k$  называют скорость изменения этой величины. Силой  $X_k$  называют градиент обобщённой силы  $P_k$  (определение  $P_k$  даётся общим выражением для работы (1.3.1)).

$$I_k = \frac{dx_k}{dt}, \quad X_k = \text{grad } P_k. \quad (5.1.1)$$

(сила записана здесь через градиент в качестве примера; в общем случае и потоки, и силы могут быть скалярами, векторами, матрицами и т. д.)

**Определение:** зависимости  $I_k = f(X_1, \dots, X_n)$  называют *кинетическими уравнениями*. В рамках линейной термодинамики необратимых процессов рассматривают только линейные кинетические уравнения

$$I_k = \sum_i L_{ik} X_i, \quad (5.1.2)$$

где  $L_{ik}$  — кинетические коэффициенты.

**Соотношение взаимности Онзагера:** задаёт симметрию кинетических коэффициентов  $L_{ik} = L_{ki}$ . Соотношение взаимности легко доказать с помощью теории флуктуаций (см., например, Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, том V — Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976. § 120).

**Принцип Кюри:** как потоки, так и силы могут быть скалярами, векторами, матрицами или тензорами более высокого ранга. В соответствии с общим принципом симметрии Кюри явление в системе не может иметь больше элементов симметрии чем породившая его причина. В применении к кинетическим коэффициентам это означает, что в изотропной системе потоки и силы различной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом; скалярные потоки зависят только от скалярных сил, векторные — от векторных, и так далее.

**Производство энтропии:** введём величины  $\sigma$  и  $\psi$  — скорость роста энтропии и функцию диссипации соответственно:

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{dS_i}{dt}, \quad \psi = \frac{1}{V} \cdot T \frac{dS_i}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\delta Q_i}{dt}, \quad (5.1.3)$$

где  $S_i$  — "внутренняя" составляющая энтропии, а  $Q_i$  — нескомпенсированная теплота Клаузиуса (см. 1.5.). В соответствии со II началом термодинамики  $\sigma, \psi \geq 0$ .

Формально теплота  $Q_i$  связана с работой внутренних сил  $X_k$ , то есть по аналогии с (1.3.1) можно записать  $\delta Q_i = \sum_k X_k dx_k$ . В свою очередь функция диссипации

$$\psi = \frac{1}{V} \cdot \frac{\delta Q_i}{dt} = \frac{1}{V} \sum_k X_k \frac{dx_k}{dt} = \frac{1}{V} \sum_k I_k X_k \geq 0 \Rightarrow \sum_k I_k X_k \geq 0 \quad (5.1.4)$$

– *неравенство Де-Донде*.

**Теорема Пригожина-Гленсдорфа:** в стационарном состоянии при постоянстве кинетических коэффициентов функция диссипации минимальна.

Проведём доказательство этой теоремы для случая двух сил и двух потоков. Выпишем кинетические уравнения

$$I_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad I_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$$

и запишем с их помощью  $\psi$  как функцию  $X_1, X_2$

$$\psi = L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 \geq 0,$$

где учтено соотношение взаимности  $L_{12} = L_{21}$ . Квадратичная форма, задающая  $\psi$ , положительно определена в случае

$$L_{11} \geq 0, \quad L_{11}L_{22} - L_{12}^2 \geq 0 \Rightarrow L_{22} \geq 0. \quad (5.1.5)$$

С другой стороны, можно выписать  $\psi$  как функцию потоков

$$X_1 = \frac{L_{22}I_1 - L_{12}I_2}{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}, \quad X_2 = \frac{L_{11}I_2 - L_{12}I_1}{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}, \quad \psi = \frac{L_{22}I_1^2 - 2L_{12}I_1I_2 + L_{11}I_2^2}{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}.$$

Значит,

$$\left( \frac{\partial \psi}{\partial I_1} \right)_{I_2} = \frac{2(L_{22}I_1 - L_{12}I_2)}{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}, \quad \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial I_1^2} \right)_{I_2} = \frac{2L_{22}}{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}.$$

В стационарном состоянии значения всех величин постоянны, поэтому  $I_1 = I_2 = 0$ , первая производная равна нулю – функция диссипации имеет экстремум, – а вторая производная положительна (см. (5.1.5)). Таким образом, в стационарном состоянии функция диссипации минимальна.

**Уравнение баланса энтропии:** свяжем изменение энтропии системы с потоками теплоты и вещества. Начнём с вывода общего уравнения баланса субстанции (то есть всякой экстенсивной физической величины). Изменение количества субстанции  $Y$  в заданном объёме  $V$  складывается из субстанции, пришедшей извне, и субстанции, произведённой внутри рассматриваемого объёма, то есть

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \rho_Y dV = - \iint_S (\mathbf{I}_Y, \mathbf{n}) dS + \iiint_V \sigma_Y dV, \quad \rho_Y = \frac{Y}{V}$$

– объёмная плотность субстанции,  $\mathbf{I}_Y$  – поток субстанции через поверхность  $S$ , окружающую объём  $V$ ,  $\mathbf{n}$  – внешняя нормаль к  $S$ ,  $\sigma_Y$  – функция источника субстанции (количество субстанции, произведённое в единице объёма в единицу времени). Преобразуя поверхностный интеграл в объёмный по теореме Гаусса-Остроградского, получим

$$\iiint_V \frac{\partial \rho_Y}{\partial t} dV = - \iiint_V \operatorname{div} \mathbf{I}_Y dV + \iiint_V \sigma_Y dV \Rightarrow \frac{\partial \rho_Y}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathbf{I}_Y + \sigma_Y \quad (5.1.6)$$

– *уравнение баланса субстанции*, позволяющее связать изменение величины  $Y$  с её потоком.

Теперь получим локальную форму уравнения Гиббса – уравнение на объёмные плотности энтропии и внутренней энергии. Для этого разделим (1.5.1) (в которое в качестве обобщённой силы добавлен химический потенциал) на  $V$  и заметим, что

$$\frac{dY}{V} = d \left( \frac{Y}{V} \right) + Y \frac{dV}{V^2},$$

поэтому

$$T \left( d\frac{S}{V} + S\frac{dV}{V^2} \right) = d\frac{U}{V} + U\frac{dV}{V^2} + pV\frac{dV}{V^2} - \sum_i \mu_i \left( d\frac{n_i}{V} + n_i\frac{dV}{V^2} \right)$$

(индекс  $i$  пробегает по всем химическим веществам, содержащимся в системе). Значит,

$$Tds = du - \sum_i \mu_i dc_i + \left( U + pV - TS - \sum_i \mu_i n_i \right) \frac{dV}{V^2} \Rightarrow Tds = du - \sum_i \mu_i dc_i, \quad (5.1.7)$$

где  $s$ ,  $u$  — объёмные плотности энтропии и внутренней энергии соответственно,  $c_i$  — молярная концентрация, а  $U + pV - TS - \sum_i \mu_i n_i = 0$  в соответствии с (2.5.1).

Отнесём (5.1.7) к малому промежутку времени  $dt$

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} - \sum_i \mu_i \frac{\partial c_i}{\partial t},$$

после чего выпишем производные внутренней энергии и концентрации с помощью (5.1.6). Внутренняя энергия не может быть произведена внутри системы, поэтому всё изменение  $u$  связано с потоком теплоты. Изменение концентрации связано с протеканием химических реакций и потоком вещества. Таким образом,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{I}_Q, \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{I}_i + \sigma_i, \quad \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{I}_Q + \sum_i \frac{\mu_i}{T} \operatorname{div} \mathbf{I}_i - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \sigma_i, \quad (5.1.8)$$

где  $\sigma_i$  — скорость накопления  $i$ -ого вещества в результате протекания в системе химических реакций. Воспользуемся соотношением

$$a \operatorname{div} \mathbf{b} = \operatorname{div}(a \mathbf{b}) - \mathbf{b} \operatorname{grad} a$$

для того, чтобы привести (5.1.8) к уравнению баланса (5.1.6):

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{I}_Q - \sum_i \mu_i \mathbf{I}_i}{T} \right) + \mathbf{I}_Q \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \sum_i \mathbf{I}_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \sigma_i. \quad (5.1.9)$$

Значит,

$$\mathbf{I}_S = \frac{1}{T} \left( \mathbf{I}_Q - \sum_i \mu_i \mathbf{I}_i \right), \quad \sigma = \mathbf{I}_Q \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \sum_i \mathbf{I}_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \sigma_i.$$

Наконец, преобразуем

$$\operatorname{grad} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} \ln T$$

и запишем функцию диссипации

$$\psi = T\sigma = -\mathbf{I}_Q \operatorname{grad} \ln T - \sum_i \mathbf{I}_i T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \sum_i \mu_i \sigma_i = \mathbf{I}_Q \mathbf{X}_Q + \sum_i \mathbf{I}_i \mathbf{X}_i - \sum_i \mu_i \sigma_i, \quad (5.1.10)$$

где силы, отвечающие потокам теплоты и вещества,

$$\mathbf{X}_Q = -\operatorname{grad} \ln T, \quad \mathbf{X}_i = -T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} \quad (5.1.11)$$

в соответствии с (5.1.4) (в данном случае деление на объём отсутствует, поскольку уравнение баланса записано для объёмной плотности энтропии).

## 5.2. Примеры

**Химические реакции:** заметим, что прирост концентрации  $i$ -ого вещества в химической реакции в единицу времени,

$$\sigma_i = \frac{\nu_i d\xi}{V dt},$$

где  $\xi$  — химическая переменная, определённая в 2.3., а  $\nu_i$  — стехиометрический коэффициент  $i$ -го вещества (для простоты считаем, что в системе протекает всего одна реакция). Если система термически однородна, то согласно (5.1.10)

$$\psi = - \sum_i \mu_i \sigma_i = - \sum_i \frac{\nu_i \mu_i}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{A d\xi}{V dt} = \frac{AW}{V}, \quad (5.2.1)$$

где  $A$  — химическое сродство, определённое в (2.3.14), а  $W$  — скорость химической реакции (определение см. в лекциях по химической кинетике, 1.1)

**Диффузия:** рассмотрим двухкомпонентную термически однородную систему, в которой не протекают химические реакции. Согласно (5.1.10)

$$\psi = - \sum_i \mathbf{I}_i \text{grad } \mu_i,$$

где  $\mathbf{I}_i$  — поток концентрации (который может быть преобразован в поток вещества простым домножением на  $V$ ). Пусть, например, в начальный момент времени система состоит из двух частей, соотношение компонентов в которых различно. Общее количество вещества в обеих частях системы постоянно, поэтому потоки двух компонентов одинаковы по величине и различны по направлению  $\mathbf{I}_1 = -\mathbf{I}_2$ . Значит,

$$\psi = -\mathbf{I}_1 (\text{grad } \mu_1 - \text{grad } \mu_2). \quad (5.2.2)$$

Используя уравнение Гиббса-Дюгема (2.4.3), записанное через мольные доли  $x_1, x_2$ , получим

$$x_1 \text{grad } \mu_1 + x_2 \text{grad } \mu_2 = 0 \Rightarrow \text{grad } \mu_1 - \text{grad } \mu_2 = \left(1 + \frac{x_1}{x_2}\right) \text{grad } \mu_1 = \frac{1}{x_2} \text{grad } \mu_1.$$

Теперь продифференцируем (2.4.9)

$$\text{grad } \mu_i = \frac{RT}{\gamma_i x_i} \left( \gamma_i + x_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} \right) \text{grad } x_i = \frac{RT}{x_i} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \right) \text{grad } x_i$$

и подставим полученные соотношения в (5.2.2). Функция диссипации при диффузии

$$\psi = -\frac{\mathbf{I}_1}{x_2} \text{grad } \mu_1 = -\frac{\mathbf{I}_1 RT}{x_1 x_2} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) \text{grad } x_1. \quad (5.2.3)$$

**Термодиффузия:** это эффект возникновения градиента концентрации в термически неоднородных системах. Например, в твёрдом теле, которое помещено в градиент температуры, может возникать электрический ток — это *термоэлектрический эффект*. Обратное явление — возникновение потоков теплоты при наличии градиента концентрации — наблюдалось в газах (*эффект Дюфура*).

Для описания термодиффузии необходимо использовать два первых слагаемых (5.1.10); учитывая, что

$$\text{grad } \frac{\mu_i}{T} = \frac{1}{T} \text{grad } \mu_i - \frac{\mu_i}{T^2} \text{grad } T,$$

получим

$$\psi = -\mathbf{I}_Q \text{grad} \ln T - \sum_i \mathbf{I}_i \text{grad} \mu_i + \sum_i \frac{\mu_i \mathbf{I}_i}{T} \text{grad} T = \psi_Q + (\psi_d)_T + \psi_{Qd}. \quad (5.2.4)$$

Таким образом, функция диссипации при термодиффузии складывается из диссипации при теплопередаче, диссипации при изотермической диффузии (см. (5.2.3)) и перекрёстного члена  $\psi_{Qd}$ .

Выпишем кинетические уравнения процесса термодиффузии. Согласно (5.1.11), (5.2.2) потоку теплоты отвечает сила  $(-\text{grad} \ln T)$ , а потоку первого вещества ( $\mathbf{I}_1$ ) в двухкомпонентной системе — сила  $(\text{grad} \mu_2 - \text{grad} \mu_1)$ , поэтому

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_1 &= L_{11}(\text{grad} \mu_2 - \text{grad} \mu_1) - L_{1Q} \text{grad} \ln T, \\ \mathbf{I}_Q &= L_{1Q}(\text{grad} \mu_2 - \text{grad} \mu_1) - L_{QQ} \text{grad} \ln T, \end{aligned}$$

где учтено соотношение взаимности Онзагера. Записывая  $L_{1Q} = L_{11}Q$  ( $Q$  — *теплота переноса*), получим

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_1 &= -L_{11}((\text{grad} \mu_1 - \text{grad} \mu_2) + Q \text{grad} \ln T), \\ \mathbf{I}_Q &= -L_{11}Q(\text{grad} \mu_1 - \text{grad} \mu_2) - L_{QQ} \text{grad} \ln T. \end{aligned}$$

Таким образом, в термически однородной системе ( $\text{grad} T = 0$ )  $\mathbf{I}_Q = Q \mathbf{I}_1$ , то есть теплота переноса равна тому тепловому потоку, который вызывает единичный диффузионный поток.

С другой стороны, переписывая  $(\text{grad} \mu_1 - \text{grad} \mu_2)$  с помощью (5.2.3), найдём

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_1 &= -L_{11} \frac{RT}{x_1 x_2} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) \text{grad} x_1 - L_{11}Q \text{grad} \ln T, \\ \mathbf{I}_Q &= -L_{11}Q \frac{RT}{x_1 x_2} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) \text{grad} x_1 - \frac{L_{QQ}}{T} \text{grad} T. \end{aligned}$$

Наконец, введём обозначения

$$nD_{12} = L_{11} \frac{RT}{x_1 x_2} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right), \quad nD_T = L_{11}Q, \quad \lambda_0 = \frac{L_{QQ}}{T}, \quad n = \frac{n_1 + n_2}{V},$$

где  $D_{12}$  — коэффициент взаимодиффузии,  $D_T$  — коэффициент термодиффузии,  $\lambda_0$  — коэффициент теплопроводности, а появление множителя  $n$  связано с тем, что коэффициент диффузии (в соответствии с законом Фика) отвечает потоку концентрации, а не мольной доли ( $c_1 = nx_1$ ). Окончательно, кинетические уравнения (впервые полученные Чепменом и Энскогом) принимают вид

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_1 &= -D_{12} \text{grad} c_1 - nD_T \text{grad} \ln T, \\ \mathbf{I}_Q &= -D_{12} \text{grad} c_1 - \lambda_0 \text{grad} T. \end{aligned} \quad (5.2.5)$$

При описании экспериментальных данных по термодиффузии часто используют *термодиффузионное отношение*  $k_T$  и *термодиффузионный фактор*  $\alpha_T$ :

$$k_T = \frac{D_T}{D_{12}}, \quad \alpha_T = \frac{k_T}{x_1 x_2}. \quad (5.2.6)$$

Важным преимуществом этих величин перед коэффициентами диффузии является слабая зависимость от температуры.

Для экспериментального определения  $\alpha_T$  систему приводят в стационарное состояние, тогда  $\mathbf{I}_1 = 0$  (вернее, постоянны значения всех величин, характеризующих систему, то есть нулю

равен не сам поток, а интеграл этого потока, взятый по любой замкнутой поверхности). Преобразуя первое уравнение (5.2.5) с помощью (5.2.6), получим

$$\text{grad } x_1 = -\alpha_T x_1 x_2 \text{ grad } \ln T \Rightarrow -\frac{dx_1}{x_1(1-x_1)} = \alpha_T d(\ln T).$$

Интегрируя, находим соотношение для экспериментального определения термодиффузионного фактора ( $\alpha_T$  слабо зависит от температуры)

$$\ln \frac{x'_1(1-x''_1)}{x''_1(1-x'_1)} = \alpha_T \ln \frac{T''}{T'}, \quad (5.2.7)$$

в котором пары  $(x'_1, T')$ ,  $(x''_1, T'')$  – значения мольной доли и температуры в двух произвольных частях системы.

***Полезная литература:***

1. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. Главы 13, 14.
2. Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: УРСС, 2001.
3. Физическая химия под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1987. Глава 3.



## Предметный указатель

- Ω-пространство, 46
- Адиабатической недостижимости принцип, 9
- Адиабаты уравнение, 7
- Адсорбат, 41
- Адсорбент, 41
- Адсорбции
  - изобара, 43
  - изостера, 43
  - изотерма, 43
- Адсорбции величина, 42
- Адсорбция, 41
- Азеотропная смесь, 36
- Активности коэффициент, 22, 27
- Активность, 27
- Ансамбль, 44
- Барометрическая формула, 53
- Бертло уравнение, 4
- Бинодаль, 32
- Бозе-конденсация, 67
- Бозе-Эйнштейна распределение, 56
- Бойля температура, 5
- Больцмана
  - метод ячеек, 52
  - постоянная, 48
  - распределение, 52
  - формула, 48
- Борна-Габера цикл, 8
- Ван-дер-Ваальса
  - газ, 4, 70
  - уравнение, 4, 70
- Вант-Гоффа уравнение, 24, 28
- Вариантность, 30
- Вечный двигатель второго рода, 10
- Вириальные коэффициенты, 5
- Внутренняя энергия, 5
  - стандартная, 8
  - статистическое значение, 50
- Время релаксации, 2
- Вырожденный идеальный газ, 66
- Г-пространство, 44
- Гельмгольца свободная энергия, 16
  - статистическое значение, 51
- Генри
  - закон, 27
  - изотерма, 43
- Гесса закон, 8
- Гиббса
  - ансамбль, 44
  - метод, 41
  - парадокс, 11
  - правило фаз, 31
  - распределение
    - большое каноническое, 49
    - каноническое, 49
    - микрочаноническое, 47
  - свободная энергия, 16
  - уравнение, 9, 21
  - уравнение адсорбционное, 42
  - формула, 27
  - энергия приведённая, 24
- Гиббса-Гельмгольца уравнения, 17
- Гиббса-Дюгема уравнение, 25
- Гиббса-Коновалова законы, 34
- Де-Донде неравенство, 76
- Дебая
  - закон кубов, 73
  - модель, 71
  - температура, 72
  - функция, 72
- Дефекты в кристаллах, 73
- Джоуля закон, 13
- Диссипации функция, 75
- Дитеричи уравнения, 4
- Дюгема-Маргулеса уравнение, 34
- Дюлонга-Пти закон, 71
- Закон действующих масс, 23
- Замораживание степеней свободы, 64
- Идеальный газ, 3, 58
  - уравнение состояния, 3
- Идеальный кристалл, 70
- Избыточное значение
  - в термодинамике адсорбции, 41
  - в термодинамике растворов, 27
- Изотонический коэффициент, 28
- Карно
  - теоремы, 10
  - цикл, 10
- Карно-Клаузиуса теорема, 10
- Касательных метод, 26
- Квазиклассическое приближение, 46
- Кирхгофа формула, 8
- Клайперона-Клаузиуса уравнение, 33
- Клайперона-Менделеева уравнение, 3

Клаузиуса теплота некомпенсированная, 11  
 Компонент, 30  
 Константа равновесия, 23  
 Контрольная поверхность, 2  
 Конфигурационный интеграл, 68  
 Коэффициент полезного действия, 10  
 Криоскопическая постоянная, 29  
 Криоскопия, 29  
 Критическая точка, 31  
 Критическое поле сверхпроводника, 40  
 Критическое состояние, 3  
 Куперовская пара, 40  
 Кюри принцип, 75  
 Лапласа уравнение, 42  
 Лежандра преобразование, 17  
 Ленгмюра изотерма, 43  
 Летучесть, 22  
 Ликвидуса линия, 37  
 Липмана уравнение, 17  
 Лиувилля теорема, 45  
 Локального равновесия принцип, 75  
 М-пространство, 44  
 Майера функция, 68  
 Максвелла  
     правило, 32  
     распределение, 54  
     уравнения, 16  
 Массовая доля, 25  
 Мейснера эффект, 40  
 Мольная доля, 25  
 Мольное значение, 22  
 Моляльность, 25  
 Молярная концентрация, 25  
 Нернста тепловая теорема, 13  
 Нода, 38  
 Объёмная доля, 25  
 Однородная функция, 25  
 Онзагера соотношение, 75  
 Орто-водород, 62  
 Осмотическое давление, 28  
 Отрезков метод, 26  
 Пара-водород, 62  
 Параметры состояния  
     критические, 3  
     приведённые, 4  
 Парциальное значение, 22  
 Перитектика, 38  
 Плавление  
     инконгруэнтное, 38  
     конгруэнтное, 38  
 Планка постулат, 13  
 Поверхностное натяжение, 41  
 Политропы уравнение, 7  
 Поток, 75  
 Правило рычага, 38  
 Пригожина-Гленсдорфа теорема, 76  
 Процесс  
     адиабатический, 7  
     изотермический, 7  
     квазистатический, 2  
     необратимый, 9  
     обратимый, 9  
     политропический, 7  
     равновесный, 2  
     термодинамический, 2  
 Пфаффа форма, 9  
 Работа, 5  
 Равновесие, 2  
     метастабильное, 18  
     неустойчивое, 18  
     условия, 18  
     условия устойчивости  
         в изолированной системе, 18  
         в открытой системе, 20  
     устойчивое, 18  
 Равнораспределения теорема, 63  
 Раствор, 25  
     атермальный, 28  
     идеальный, 26  
     коллигативные свойства, 28  
     регулярный, 28  
 Рауля закон, 27  
 Ртутной порометрии метод, 43  
 Рутгерса формула, 40  
 Сакура-Тетроде формула, 60  
 Сжимаемости коэффициент, 5  
 Сила, 75  
 Симметрии число, 64  
 Сингулярная точка, 31  
 Система  
     адиабатически замкнутая, 2  
     гетерогенная, 24  
     замкнутая, 2  
     изолированная, 2  
     открытая, 2  
     простая, 6  
     эргоидная, 48  
 Система сравнения, 41  
 Системы стандартизации, 27  
 Слой конечной толщины метод, 41

Солидуса линия, 37  
 Соответственные состояния, 4  
 Соответствия принцип, 4  
 Спектроскопический фактор вращения, 61  
 Спинодаль, 32  
 Среднее по ансамблю, 45  
 Стандартное состояние, 22, 27  
 Статистическая сумма, 49  
     большая, 50  
 Стационарное состояние, 2  
 Степеней свободы число, 30  
 Сумма по состояниям, 49  
     большая, 50  
     вращательная  
         двухатомного идеального газа, 61  
         многоатомного идеального газа, 64  
     колебательная, 62, 63  
     поступательная, 59  
     электронная, 59  
     ядерная, 59  
 Температура, 2  
     абсолютная, 10  
     вращательная, 61  
     колебательная, 63  
 Теплоёмкость, 5  
 Теплота  
     переноса, 79  
     разбавления, 26  
     разведения, 26  
 Термические коэффициенты, 6  
 Термодинамические коэффициенты, 7  
 Термодинамические неравенства, 19, 22  
 Термодинамические переменные, 2  
     внутренние, 12  
     естественные, 12, 15  
     интенсивные, 2  
     сопряжённые, 17  
     экстенсивные, 2  
 Термодинамический потенциал, 15  
     большой, 51  
 Термодинамических потенциалов метод, 15  
 Термодинамическое подпространство, 2  
 Термодиффузионное отношение, 79  
 Термодиффузионный фактор, 79  
 Термохимическое уравнение, 8  
 Точки равных концентраций, 31  
 Транзитивности принцип, 2  
 Тройная точка, 33  
 Уравнение баланса  
     субстанции, 76  
     энтропии, 77  
 Уравнение состояния, 2  
     Бертло, 4  
     Ван-дер-Ваальса, 4, 70  
     газа Больцмана, 55  
     Дитеричи, 4  
     идеального газа, 3  
     калорическое, 2  
     с вириальными коэффициентами, 5  
     термическое, 2  
 Урселла-Майера метод, 68  
 Фаза, 24, 44  
 Фазовая диаграмма  
     двухкомпонентной системы  
         кипение, 34  
         плавление, 37  
         расслоение, 36  
     классификация точек, 31  
     однокомпонентной системы, 33  
     проекция, 34  
     сечение, 34  
 Фазовое пространство, 44  
 Фазовый переход  
     критический, 39  
     монотропный, 39  
     энантиотропный, 39  
     I рода, 39  
     II рода, 39  
 Фазовых диаграмм метод, 31  
 Фазы уравнение, 30  
 Ферми  
     температура, 66  
     энергия, 66  
 Ферми-Дирака распределение, 56  
 Фонон, 71  
 Фугитивность, 22  
 Функция смещения, 26  
 Функция состояния, 2  
     термодинамическая, 2  
 Характеристическая функция, 15  
 Химическая переменная, 23  
 Химический потенциал, 21  
 Химическое сродство, 23  
 Химической реакции  
     изобары уравнение, 24  
     изотермы уравнение, 24  
     изохоры уравнение, 24  
 Циклов метод, 15  
 Число столкновений  
     молекул друг с другом, 55

- со стенкой, 55
- Шкала температуры
  - абсолютная, 10
  - Кельвина, 10
  - Цельсия, 3
- Шоттки
  - дефекты, 73
  - работа потерянная, 11
- Шредера уравнение, 37
- Эбулиоскопическая постоянная, 30
- Эбулиоскопия, 29
- Эвтектика, 37
- Эйлера теорема, 25
- Эйнштейна
  - модель, 71
  - температура, 71
- Энтальпия, 5
  - стандартная, 8
  - стандартная, образования вещества, 8
  - стандартная, химической реакции, 8
- Энтропия, 9, 48
  - идеального газа, 11
  - скорость роста, 75
  - статистическое значение, 50
- Эренфеста уравнения, 39
- Эргодическая гипотеза, 48
  
- I начало термодинамики, 5
- II начало термодинамики, 9
  - формулировка Каретеодори, 9
  - формулировка Томпсона, 10
- III начало термодинамики, 13
  - формулировка Нернста, 13