

сахарозы. Действительно, в растворе, содержащем молекулы из реакции (110), в состоянии равновесия будет гораздо больше простых молекул глюкозы и фруктозы, чем молекул сахарозы.

Из нашего принципа компенсации энтропии (100) следует, что для осуществления желаемого синтеза сахарозы мы должны соединить реакцию (110) с какой-нибудь другой реакцией, сопровождающейся таким превращением свободной энергии, которое имело бы отрицательный знак и было бы достаточно велико, чтобы полное изменение свободной энергии в обеих реакциях вместе удовлетворяло условию

$$\Delta G + \Delta G' \leq 0. \quad (111)$$

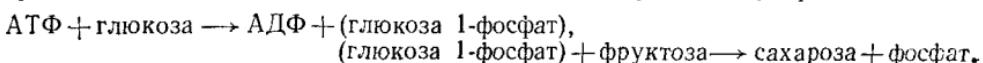
Для достижения этого отрицательного значения ΔG биологические организмы наиболее интенсивно используют молекулы АТФ (аденозин трифосфат), которые легко теряют одну из своих слабо связанных фосфатных групп, превращаясь в молекулы АДФ (аденозин дифосфат). Соответствующая реакция имеет вид



Изменение свободной энергии (при постоянных температуре и давлении) в этой реакции составляет $\Delta G = -0,30 \text{ эв}$. Этого достаточно для компенсации положительного изменения свободной энергии ΔG в реакции (110). Действительно,

$$\Delta G + \Delta G' = 0,24 \text{ эв} - 0,30 \text{ эв} = -0,06 \text{ эв}. \quad (113)$$

Мы хотели бы связать эти две реакции (110) и (111) и осуществить их одновременное протекание с целью достичь желаемого синтеза сахарозы. Это можно осуществить с помощью промежуточного состояния, каким является молекула глюкоза 1-фосфат, состоящая из молекул глюкозы с присоединенной фосфатной группой. В присутствии подходящих катализаторов (ферментов), обеспечивающих достаточную скорость реакции, механизм желаемого синтеза в биологических организмах заключается в последовательности следующих двух реакций:



Итогом этих двух реакций является следующее превращение:



Эта реакция эквивалентна реакциям (110) и (112), протекающим одновременно. Действительно, начальные и конечные состояния этой реакции совпадают с начальными и конечными состояниями в реакциях (110) и (112). Синтез более сложных молекул оказался скомпенсированным превращением молекул АТФ в более простую молекулу АДФ.

Этот принцип, поясненный нами на весьма простом примере, лежит в основе синтеза белков из аминокислот (или ДНК молекул, несущих генетическую информацию, из нуклеиновых кислот).

Сводка определений

Обобщенная сила. Обобщенная сила X_r , сопряженная с внешним параметром x системы, находящейся в квантовом состоянии r с энергией E_r , определяется как $X_r = \partial E_r / \partial x$.

Свободная энергия по Гиббсу. Если система находится в контакте с резервуаром при постоянных температуре T' и давлении p' , то гиббсовская свободная энергия системы равна

$$G = \bar{E} - T'S + p'V,$$

где \bar{E} — средняя энергия, S — энтропия и V — объем системы.

Фаза. Форма агрегатного состояния молекул данного вещества.

Скрытая теплота. Теплота, которая поглощается при переходе данного количества вещества, находящегося в форме одной фазы, в другую фазу при условии, что обе фазы находятся в равновесии друг с другом.

Давление пара. Давление газообразной фазы, находящейся в равновесии с жидкостью (или твердой) при данной температуре.

Кривая равновесия фаз. Кривая зависимости давления p от температуры T , определяющая соответственные значения p и T , при которых две фазы могут находиться в равновесии друг с другом.

Клаузиуса — Клапейрона уравнение. Уравнение $dp/dT = \Delta S/\Delta V$, связывающее наклон кривой равновесия фаз dp/dT , с изменением энтропии ΔS и изменением объема ΔV обеих фаз при данных температуре и давлении.

Машина. Устройство для превращения внутренней энергии системы в работу

Основные формулы

В любом квазистатическом процессе

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (I)$$

Для изолированной системы в равновесии:

$$S = \text{maximum}, \quad (II)$$

$$P \propto e^{S/k}. \quad (III)$$

Для системы, находящейся в равновесии с резервуаром при постоянных температуре T' и давлении p' :

$$G = \text{minimum}, \quad (IV)$$

$$P \propto e^{-G/kT'}. \quad (V)$$

Условие равновесия двух фаз:

$$g_1 = g_2. \quad (VI)$$

Условие равновесия вдоль кривой равновесия фаз:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V}. \quad (VII)$$

Задачи

7.1. Новый вывод уравнения состояния идеального газа. Из ответа на задачу 3 8 следует, что число $\Omega(E)$ состояний, доступных N атомам идеального одноатомного газа, заключенным в объем V и обладающим энергией в интервале от E до $E + \delta E$, дается соотношением:

$$\Omega \propto V^N E^{(3/2)N}.$$

Воспользуйтесь этим результатом и общей формулой (15), чтобы вычислить среднее давление \bar{p} этого газа.

7.2. Адиабатическое сжатие газа. Рассмотрим термически изолированный идеальный одноатомный газ, находящийся вначале при температуре $400^\circ K$ и давлении в одну атмосферу. Газ медленно сжимают до $1/3$ начального объема.

а) Чему равно конечное давление газа?

б) Какова конечная температура газа?

7.3. Работа, совершаемая над идеальным газом при квазистатическом адиабатическом процессе. Термически изолированный газ обладает молярной теплоемкостью c_V (при постоянном объеме), не зависящей от температуры. В результате квазистатического сжатия газ переходит из начального макросостояния, где его объем равен V_i и давление p_i , в конечное макросостояние с объемом V_f и давлением p_f .

а) Вычислите работу, совершаемую над газом в этом процессе, и выразите ответ через начальные и конечные давления и объемы.

б) Выразите полученный ответ через начальную T_i и конечную T_f абсолютные температуры газа. Покажите, что этот результат непосредственно следует из рассмотрения внутренней энергии газа в начальном и конечном состояниях.

7.4. Разность удельных теплоемкостей $c_p - c_V$ для идеального газа. Рассмотрим идеальный газ, находящийся в вертикальном сосуде, закрытом поршнем. Поршень может свободно перемещаться и поддерживает груз; таким образом, газ находится при постоянном давлении (равном весу поршня с грузом, деленному на площадь поршня).

а) Вычислите с помощью (43) тепло dQ , поглощенное газом при увеличении температуры на величину dT . Воспользуйтесь полученным результатом, чтобы показать, что молярная теплоемкость при постоянном давлении c_p связана с молярной теплоемкостью c_V при постоянном объеме формулой $c_p = c_V + R$.

б) Чему равно c_p для одноатомного газа, например He ?

в) Покажите, что отношение c_p/c_V равно величине γ , определяемой равенством (57). Чему равна эта величина для одноатомного идеального газа?

7.5. Квазистатический процесс, совершающийся с идеальным газом. Внутренняя энергия моля идеального двухатомного газа равна $E = \frac{5}{2}RT$. Моль такого газа расширяется квазистатически, переходя сначала из состояния a в состояние b , а затем из b в c , как это показано на рис. 7.14.

а) Чему равна молярная теплоемкость этого газа при постоянном объеме?

б) Чему равна работа, совершаемая газом на участках $a \rightarrow b \rightarrow c$?

в) Чему равно тепло, поглощенное газом в этих процессах?

г) Чему равно изменение энтропии в этих процессах?

7.6. Изменение энтропии в необратимом процессе. Рассмотрим газ задачи 5.8. Вычислите его конечную энтропию и выражите ее через начальную энтропию, существовавшую до освобождения поршня. Покажите, что изменение энтропии $\Delta S = S - S_0$ положительно.

7.7. Условия равновесия для системы с постоянным объемом, находящейся в контакте с тепловым резервуаром. Рассмотрим систему A , внешним параметром которой является ее объем V , сохраняющийся неизменным. Система находится в контакте с тепловым резервуаром A' , температура которого постоянна и равна T' .

а) Воспользовавшись соображениями, аналогичными высказанным в п. 7.5, покажите, что если система A находится в равновесии, то функция

$$F = \bar{E} - T'S$$

имеет минимум. Здесь \bar{E} — средняя энергия и S — энтропия системы A . Функция F называется *свободной энергией системы по Гельмгольцу*.

б) Покажите, что свободная энергия по Гиббсу (76) для системы, находящейся при постоянном давлении p' в контакте с тепловым резервуаром с постоянной температурой T' , равна

$$G = F + p'V.$$

7.8. Тройная точка для аммиака. Давление паров твердого аммиака \bar{p} (в миллиметрах ртутного столба) выражается формулой

$$\ln \bar{p} = 23,03 - 3754/T; \text{ жидкого } \ln \bar{p} = 19,49 - 3063/T.$$

Воспользуйтесь этими данными, чтобы ответить на следующие вопросы.

а) Чему равна температура аммиака в тройной точке?

б) Чему равна скрытая теплота сублимации и испарения аммиака в тройной точке?

в) Чему равна скрытая теплота плавления аммиака в тройной точке?

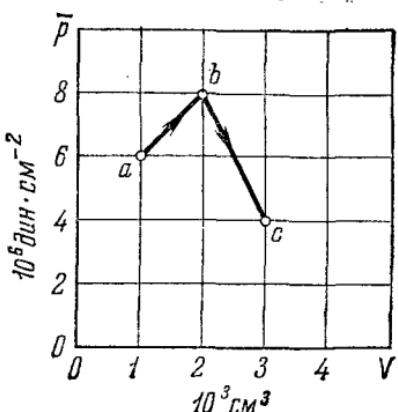


Рис. 7.14. Некоторый процесс, изображенный на диаграмме: среднее давление p , объем V .

7.9. Кривая плавления гелия вблизи абсолютного нуля. При атмосферном давлении гелий остается жидкостью вплоть до абсолютного нуля температуры, но при достаточно высоком давлении он затвердевает. Как обычно, плотность твердого гелия больше плотности жидкого. Рассмотрите кривую равновесия жидкой и твердой фаз. Каков наклон этой кривой (положительный, отрицательный, нулевой) в пределе $T \rightarrow 0$? (Указание. Воспользуйтесь поведением энтропии при $T \rightarrow 0$.)

7.10. Интенсивность атомного пучка, созданного испарением. При испарении жидкого натрия (Na), находящегося при высокой температуре T , образуется пучок атомов натрия. Жидкий натрий находится в сосуде с узкой щелью, и атомы, выходящие из щели, благодаря эфузии образуют пучок с интенсивностью I . (Интенсивность I равна числу атомов пучка, проходящих через единицу поверхности за единицу времени.) Скрытая теплота испарения моля жидкого Na равна L . Чтобы оценить чувствительность интенсивности пучка к флуктуации температуры сосуда, вычислите относительное изменение интенсивности $I^{-1}(dI/dT)$ и выразите эту величину через L и T .

7.11. Получение низких температур откачкой жидкости. Жидкий гелий кипит при температуре T_0 ($4,2^\circ\text{K}$), когда давление его паров равно $p_0 = 1$ атмосфера, или 760 мм рт. ст. При этих условиях скрытая теплота испарения одного моля жидкого гелия равна $L \approx 85 \text{ дж/моль}$ и почти не зависит от температуры. Жидкость помещена в дьюар, который изолирует ее от окружающей среды, находящейся при комнатной температуре. Из-за несовершенства изоляции каждую секунду в дьюар проникает некоторое количество тепла Q , что приводит к испарению части гелия. (Мы считаем, что приток тепла Q постоянен и не зависит от колебаний температуры жидкости около значения T_0). Для достижения меньших температур можно уменьшать давление паров He над жидкостью, откачивая пары с помощью насоса, находящегося при комнатной температуре $T_{\text{в}}$. (Достигая насоса, пары He нагреваются до комнатной температуры.) Максимальная скорость откачки равна \mathcal{V} объемов газа в секунду и не зависит от давления газа. (Это — особенность обычного механического насоса с врачающимся ротором: за каждый оборот он удаляет определенную часть газового объема.)

а) Вычислите минимальное давление газа p_m , которое можно поддерживать с помощью такого насоса над поверхностью жидкости, если приток тепла равен Q .

б) Вычислите температуру жидкости T_m , если при давлении p_m она находится в равновесии со своим паром.

в) Оцените, сколь низкой температуры T_m и давления p_m можно достичь на практике, если вы располагаете большим насосом со скоростью откачки 70 л/сек. , а приток тепла таков, что производит испарение 50 см^3 жидкого гелия в час (плотность гелия равна $0,145 \text{ г/сек}^3$).

7.12. Условие равновесия между фазами, выраженное через химические потенциалы. Рассмотрим систему из двух фаз, 1 и 2, находящуюся благодаря контакту с соответствующим тепловым резервуаром при постоянной температуре T и давлении p . Полная гиббсовская свободная энергия G такой системы при заданных температуре и давлении зависит от числа N_1 молекул первой фазы и числа N_2 молекул второй фазы; таким образом, $G = G(N_1, N_2)$.

а) Покажите с помощью несложной математики, что изменение ΔG свободной энергии, происходящее из-за небольших изменений ΔN_1 и ΔN_2 числа молекул в обеих фазах, равно

$$\Delta G = \mu_1 \Delta N_1 + \mu_2 \Delta N_2, \quad (I)$$

где

$$\mu_i \equiv \frac{\partial G}{\partial N_i}. \quad (II)$$

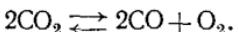
Величина μ_i называется химическим потенциалом первой фазы.

б) Когда фазы находятся в равновесии, G должно иметь минимальное значение. При этом ΔG должно быть равно нулю, если молекула переходит из одной фазы в другую. Покажите, что из формулы (I) вытекает следующее условие равновесия:

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (III)$$

в) Воспользовавшись формулой (86), покажите, что $\mu_i = g_i$, т. е. равно приходящейся на одну молекулу гиббсовской свободной энергии фазы i . Результат (III) совпадает с (87).

7.13. Условие химического равновесия. Рассмотрим какую-нибудь химическую реакцию, например,



Для упрощения записи обозначим молекулу CO_2 через A_1 , CO — через A_2 и O_2 — через A_3 . В этих обозначениях имеем

$$2A_1 \rightleftharpoons 2A_2 + A_3. \quad (\text{I})$$

Предположим, что система, состоящая из молекул A_1 , A_2 и A_3 , находится при постоянных температуре и давлении. Пусть N_i — число молекул типа i ; тогда гиббсовская свободная энергия системы будет зависеть от трех чисел:

$$G = G(N_1, N_2, N_3).$$

В равновесии G должно иметь минимум, а ΔG должно обращаться в нуль, если в соответствии с реакцией (I) две молекулы A_1 превращаются в две молекулы A_2 и одну молекулу A_3 . С помощью тех же рассуждений, что и в задаче 7.12, покажите, что условие равновесия имеет вид

$$2\mu_1 = 2\mu_2 + \mu_3, \quad (\text{II})$$

где

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i}$$

называется *химическим потенциалом*, приходящимся на одну молекулу типа i .

7.14. Холодильник. Холодильником называется устройство, отбирающее тепло у системы A и передающее его другой системе A' при более высокой абсолютной температуре. Предположим, что A является тепловым резервуаром с температурой T , а A' — другой резервуар при температуре T' .

а) Покажите, что если $T' > T$, то переход тепла q от A к A' сопровождается уменьшением полной энтропии составной системы и что такой переход не может быть, следовательно, реализован без какой-то дополнительной системы.

б) Если мы отбираем от системы A тепло q и тем самым уменьшаем ее энтропию, нам придется скомпенсировать это уменьшение энтропии, передав системе A' тепло q' , большее, чем q . Это можно осуществить, заставив некоторую систему совершить работу w над механизмом холодильника, работающим в цикле. Этот процесс показан на рис. 7.15, из которого становится понятным, почему кухонный холодильник нуждается во внешнем источнике энергии. Воспользуйтесь понятием энтропии, чтобы показать, что

$$\frac{q}{q'} \leq \frac{T}{T'}.$$

7.15. Термический насос. Холодильные циклы используются для накопления тепла. Процесс заключается в создании устройства, которое поглощает тепло из окружающей почвы или воздуха вне дома, а затем передает тепло при более высокой температуре внутренним частям здания. (Такое устройство называется *термическим насосом*.)

а) Пусть наружная температура равна T_0 , а внутренняя T_1 . Чему равно максимальное число киловатт-часов тепла, переданное внутрь здания, прихо-

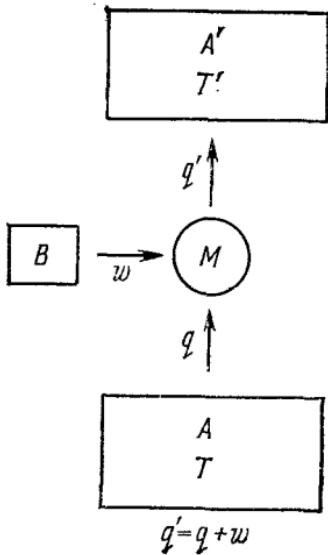


Рис. 7.15. Схема работы холодильника.

дящиеся на каждый киловатт-час электрической энергии, затрачиваемой на работу устройства? (Указание. Используйте понятие энтропии.)

б) Получите численный ответ для случая, когда наружная температура равна 0°C , а внутренняя 25°C .

в) Сравните стоимость энергии, необходимой для работы рассматриваемого теплового насоса, со стоимостью энергии, затрачиваемой на создание того же количества тепла внутри здания с помощью электрического обогревателя на сопротивлении.

7.16. Максимальная работа, получаемая от двух одинаковых систем. Рассмотрим два идентичных тела, A_1 и A_2 . Их теплоемкость C не зависит от температуры. Вначале тела находятся при температуре T_1 и T_2 соответственно, причем $T_1 > T_2$. Мы хотим включить некоторую машину, которая действовала бы между телами A_1 и A_2 , превращая часть их внутренней энергии в работу. В предельном случае долгого действия машины температуры обоих тел выравниваются и стают T_f .

а) Чему равно полное количество W работы, произведенной машиной? Выразите ответ через C , T_1 , T_2 и T_f .

б) Воспользовавшись понятием энтропии, получите неравенство, связывающее T_f с начальными температурами T_1 и T_2 .

в) Чему равно максимальное количество работы, которую может совершить машина при данных начальных температурах T_1 и T_2 ?

7.17. Машина Карно с идеальным газом. Мы хотим рассмотреть один из способов осуществления идеальной машины, которая может за цикл своей работы отнять у некоторого резервуара, находящегося при температуре T , тепло q , передать другому резервуару A' при меньшей температуре T' тепло q' и совершить полезную работу $w = q - q'$. Простейшей из таких машин является машина (впервые рассмотренная Сади Карно в 1824 г.), работающая квазистатически. Ее цикл состоит из четырех этапов, которые переводят машину из начального состояния a в состояние b , c , d и обратно в a .

Машина состоит из v молей идеального газа, заключенного в цилиндр, закрытый поршнем. Объем газа обозначим через V , среднее давление через \bar{p} . Рассмотрим последовательно четыре этапа работы машины.

Этап 1 ($a \rightarrow b$). Машина термически изолирована и находится при температуре T' . Ее объем медленно уменьшается от начального значения V_a до конечного значения V_b , при котором температура машины равна T .

Этап 2 ($b \rightarrow c$). Машина находится в тепловом контакте с резервуаром A при температуре T . Ее объем медленно изменяется от V_b до V_c . Оставаясь при постоянной температуре T , машина забирает от резервуара A некоторое количество тепла q .

Рис. 7.16. Схема цикла Карно в переменных: среднее давление \bar{p} , объем V .

Этап 3 ($c \rightarrow d$). Машина снова термически изолирована. Ее объем продолжает медленно возрастать от V_c до V_d . При объеме V_d температура машины равна T' .

Этап 4 ($d \rightarrow a$). Машина приводится в тепловой контакт с резервуаром A' при температуре T' . Ее объем медленно уменьшается от V_d до начального значения V_a ; при этом машина остается при температуре T' и передает резервуару A' тепло q' .

Ответьте на следующие вопросы.

а) Чему равно тепло q , поглощенное на этапе 2? Выразите q через V_b , V_c и T .

б) Чему равно тепло q' , отданное на этапе 4? Выразите q' через V_d , V_a и T' .

в) Вычислите отношения V_b/V_a на этапе 1 и V_d/V_c на этапе 3 и найдите, как эти отношения связаны друг с другом?

г) Воспользуйтесь ответом на предыдущий вопрос, чтобы выразить отношение q/q' через T и T' .

д) Вычислите коэффициент полезного действия η машины и покажите, что он находится в согласии с общим результатом (109), пригодным для любой квазистатической машины.

7.18. Коэффициент полезного действия бензинового двигателя. Рабочая смесь бензинового двигателя состоит из воздуха, к которому добавлено небольшое количество бензина. Смесь находится в цилиндре, закрытом поршнем. Рабочий цикл такого двигателя схематически показан на рис. 7.17, где V обозначает объем, а \bar{p} — среднее давление рабочей смеси. Участок $a \rightarrow b$ соответствует адиабатическому сжатию смеси, $b \rightarrow c$ — возрастанию давления из-за взрыва рабочей смеси,

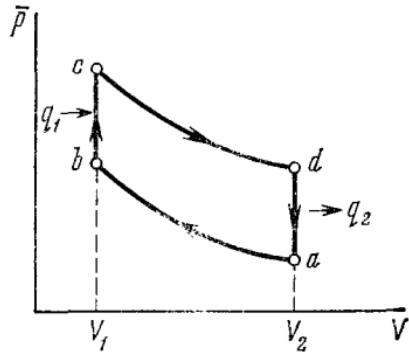


Рис. 7.17. Упрощенная схема работы бензинового двигателя в переменных: среднее давление \bar{p} , объем V .

происходящего при постоянном объеме (взрыв происходит очень быстро и поршень не успевает сместиться), $c \rightarrow d$ — адиабатическому расширению газа, в течение которого производится работа смещения поршня, и $d \rightarrow a$ — конечному охлаждению газа при постоянном объеме на заключительном этапе цикла.

Чтобы облегчить вычисления, предположим, что рассмотренный цикл осуществляется квазистатически с определенным количеством идеального газа, молярная теплоемкость c_V которого постоянна. Определите коэффициент полезного действия двигателя η (отношение произведенной двигателем работы к поглощенному им теплу q_1). Выразите ответ через V_1 , V_2 и величину $\gamma = 1 + R/c_V$.