

## ГЛАВА XVI

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

#### § 98. Термодинамическое равновесие и $e$ -положение Больцмана

Тепловое движение оказывает на распределение молекул действие, противоположное действию молекулярных и других сил. Вследствие теплового движения проявляется тенденция молекул к р а с с е я н и ю, т. е. к распределению их в возможно большем объеме, к выравниванию молекулярной плотности (числа молекул в единице объема). Действие молекулярных сил, сил тяжести и других сил, наоборот, ограничивает рассеяние молекул, сказывается в к о н ц е н т р и р о в а н и и молекул, в стабилизации их неравномерной плотности.

Примером может служить атмосфера Земли. Молекулы газов, составляющих атмосферный воздух, под влиянием теплового движения должны были бы рассеяться в мировом пространстве. Тяготение к Земле, напротив, должно было бы привести к падению их на земную поверхность. В итоге борьбы этих противоположных тенденций устанавливается некоторое устойчивое неравномерное распределение плотности атмосферного воздуха. Если бы это явление не осложнялось воздействием солнечного излучения, излучения земной поверхности и циркуляциями воздушных масс, то температура в разных слоях атмосферы была бы одинакова и в атмосфере установилось бы барометрическое распределение плотности и давления воздуха по *барометрическому закону*<sup>1)</sup>

$$\frac{p}{p_0} = e^{-\frac{\Delta U}{kT}}.$$

Здесь  $\Delta U$  — разность потенциальной энергии молекулы воздуха

---

<sup>1)</sup> Барометрический закон изотермического распределения плотности газа отражает тот факт, что при подъеме на высоту  $dh$  давление убывает на величину веса воздуха, находящегося в слое, имеющем основание  $1 \text{ см}^2$  и толщину  $dh$ , т. е. на величину

$$dp = -\rho g dh,$$

на высотах  $h$  и  $h_0$ ;  $\Delta U = mg(h - h_0)$ , а  $k$  — больцманова постоянная  $\left(k = \frac{R}{N_{AB}}\right)$ .

Другим чрезвычайно важным, можно сказать универсальным, примером борьбы противоположных влияний поля сил и теплового движения служит распределение молекул какого-либо вещества между несколькими средами, в которых молекулы имеют разную потенциальную энергию. Простейшим случаем является распределение молекул между паром, где потенциальная энергия взаимодействия молекулы с другими молекулами весьма мала, и жидкостью, где энергия взаимодействия молекул с другими молекулами весьма значительна.

При растворении какого-либо вещества в воде или в другой жидкости вся картина процесса и наибольшая возможная концентрация раствора зависят от энергии, с которой молекулы растворяемого вещества вовлекаются силами молекулярного притяжения в среду растворителя. Чем больше эта энергия притягательного взаимодействия, тем интенсивнее идет процесс растворения. Если у растворяемого вещества молекулы притягиваются друг к другу сильнее, чем они вовлекаются в среду растворителя, то растворение почти не происходит.

Во всех подобных случаях в итоге борьбы противоположных влияний теплового движения и поля молекулярных сил устанавливается так называемое термодинамическое равновесие, в котором сосуществуют указанные противоположные тенденции. Это равновесие является *статистическим*; оно представляет собой равенство направленных навстречу друг другу диффузионных потоков молекул при одновременном равенстве температур.

Вследствие диффузии соприкасающиеся тела, имевшие вначале различный химический состав, со временем приобретают такой состав, который дальше уже не изменяется. Здесь, как и в случае соприкосновения тел различной температуры, в конце концов («самопроизвольно») достигается некоторое равновесие. Выравнивание температур приводит к тепловому равновесию, диффузия (при одновременно происходящем выравнивании температур) приводит тела к термодинамическому равновесию. Про два или большее число тел говорят, что эти тела находятся в *термодинамическом равновесии* относительно вещества А, входящего в состав этих тел,

где  $\rho$  — плотность воздуха  $\left(\rho = \frac{M}{V} = \frac{mN_{AB}}{kN_{AB}T} = m \frac{\rho}{kT}\right)$ . Следовательно,

$$d\rho = -mg \frac{1}{kT} dh.$$

При  $T = \text{const}$  именно к этому уравнению мы и приходим, если прологарифмируем (по натуральным логарифмам) и затем продифференцируем барометрическую формулу.

если состояние тел не изменяется сколь угодно долго, хотя между этими телами обеспечена возможность теплообмена, а также возможность диффузии вещества А<sup>1)</sup>.

В случае полной взаимной растворимости тел (что свойственно всем газам и некоторым жидкостям) термодинамическое равновесие наступает тогда, когда химический состав соприкасающихся тел делается одинаковым. В большинстве случаев имеется ограниченная растворимость, тогда термодинамически равновесный состав тел называют *насыщенным раствором*. Так, при соприкосновении жидкого фенола и воды образуются насыщенный раствор фенола в воде (содержащий при 20° около 8% фенола) и насыщенный раствор воды в феноле (при 20° в феноле растворяется около 28% воды).

Как уже было упомянуто выше, термодинамическое равновесие следует представлять себе как равновесие статистическое. Например, при соприкосновении двух жидких фаз, полученных смешением воды с фенолом (где в одной фазе преобладает вода, а в другой — фенол), после достижения равновесия диффузия видимым образом не проявляется; но в действительности молекулы воды, а также и фенола продолжают проникать через поверхность раздела фаз; в этом смысле диффузия продолжается; она, однако, не нарушает равновесия, так как из первой фазы уходит столько молекул, сколько за тот же промежуток времени приходит из второй.

В однородном веществе термодинамическое равновесие соответствует тому случаю, когда самодиффузия через любую поверхность в одну сторону и в обратную сторону одинакова.

Строгие статистические методы расчета концентрации молекул при термодинамическом равновесии сложны. Но приближенно концентрации молекул могут быть вычислены расширением на область молекулярных полей тех принципов, которые составляют основу кинетической теории газов. Однако при таких вычислениях нужно исходить уже не из максвеллова закона распределения молекулярных скоростей, но из особого обобщения этого закона, которое было найдено в конце прошлого столетия Людвигом Больцманом.

Следуя Больцману, концентрацию молекул, вызываемую действием каких-либо сил, находят по уравнению<sup>2)</sup>

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{\varphi}{kT}},$$

где  $\varphi$  — потенциальная энергия молекулы.

<sup>1)</sup> К этому определению понятия термодинамического равновесия еще следует добавить требование, чтобы неизменность во времени состояния тел не поддерживалась протеканием какого-либо в н е ш н е г о по отношению к системе процесса; когда состояние рассматриваемой системы тел не изменяется, например вследствие постоянного притока диффундирующего вещества к одной части системы и отвода того же вещества от другой части системы, то такое состояние называют *стационарным*, но оно не может быть названо термодинамически равновесным.

<sup>2)</sup> Максвеллов закон молекулярных скоростей может быть выражен следую-

Это уравнение, определяющее долю молекул, имеющих потенциальную энергию  $\varphi$ , часто называют « $e$ -положением Больцмана».

Для случая поля тяжести  $e$ -положение приводит к барометрической формуле. Закон Больцмана применим к любому полю внешних сил.

Для сил притяжения  $\varphi < 0$ ; из приведенного уравнения мы видим, что когда абсолютная величина потенциальной энергии возрастает в арифметической прогрессии, то относительная концентрация молекул  $\frac{n}{n_0}$  возрастает в геометрической прогрессии. В тех участках пространства, где действуют «отталкивающие силы» ( $\varphi > 0$ ), по тому же закону геометрической прогрессии происходит уменьшение числа молекул в единице объема.

Жидкости отличаются от газов тем, что в них действуют интенсивные силы притяжения между молекулами; каждая молекула находится в поле сил, исходящих от других молекул. Поэтому для решения вопросов, касающихся молекулярного распределения в жидкостях, часто применяют  $e$ -положение Больцмана, что, впрочем, не всегда является законным, так как  $e$ -положение, строго говоря, относится только к полю внешних сил.

шей формулой:

$$n_0 = \frac{4N}{\sqrt{\pi} \rho^3} e^{-\frac{u^2}{\rho^2}} \cdot u^2 \Delta u.$$

Здесь  $n_0$  есть число молекул в единице объема (из общего числа их  $N$ ), для которых поступательная скорость лежит между пределами  $u$  и  $u + \Delta u$ ;  $\rho$  — наивероятнейшая скорость.

Закон Максвелла справедлив тогда, когда на молекулы газа не действуют никакие силы, кроме сил удара при столкновениях. Больцман обобщил максвеллов закон на случай, когда молекулы газа непрерывно находятся под действием сил, например сил тяжести. В обобщенной форме закона показатель степени при  $e$  содержит наряду с квадратом скорости поступательного движения еще «потенциал» внешних сил  $\chi$  (потенциальную энергию молекулы, отнесенную к ее массе), например потенциал сил тяжести ( $\chi = g \cdot h$ ).

Больцманово распределение может быть выражено формулой

$$n = \frac{4N}{\sqrt{\pi} \rho^3} e^{-\frac{u^2 + 2\chi}{\rho^2}} \cdot u^2 \Delta u.$$

Здесь  $n$  — число молекул в единице объема, имеющих скорости, лежащие в пределах  $u$  и  $u + \Delta u$ , и потенциал  $\chi$ .

Вспомним, что наивероятнейшая скорость  $\rho$  связана с абсолютной температурой  $T$  и с константой Больцмана  $k$  соотношением (§ 84)

$$\frac{m\rho^2}{2} = kT.$$

Подставим отсюда выражение для  $\rho$  в показатели формул Максвелла и Больцмана; потенциальную энергию молекулы  $m\chi$  обозначим через  $\varphi$  и разделим формулу Больцмана на формулу Максвелла; тогда получаем  $e$ -положение Больцмана.