

Вместе с тем очевидно, что для характеристики состояния звездных скоплений важными являются как раз эти величины — скорости движения небесных тел и распределение небесных тел в пространстве. Поэтому, если уж образовывать понятие энтропии мира, то было бы неправильно рассматривать такую величину как сумму энтропий небесных тел. Статистическое понимание термодинамики указывает, что такая величина, как энтропия мира, должна была бы быть более всего зависит от «звездной температуры» (т. е. от средней скорости движения небесных тел) и от «звездной плотности» (т. е. от числа звезд в космической единице объема), а не от температуры и плотности звезд. Кроме того, в такой величине — в энтропии мира — должны были бы найти отражение все особенности звездного мира, скопления звезд в обширные системы, подобные той (Галактике), в которую входит наше Солнце, поступательные и вращательные движения этих неимоверно громадных звездных скоплений; факторы, определяющие возникновение новых звездных скоплений и т. п. Поэтому, если существует такая величина, которая заслуживает названия энтропии мира, то это есть совершенно особая величина, некая с у п р а э н т р о п и я, не имеющая ничего общего с суммарной м а к р о э н т р о п и е й небесных тел, входящих в состав мира, и уже во всяком случае не равная ей.

Термодинамический закон возрастания макроэнтропии небесных тел предвещает направление процессов, протекающих в недрах и на поверхности небесных тел. Но этот закон ничего не может нам сказать о судьбе мира в целом. Для хода супракосмических процессов, в которые вовлечены миллиарды звезд, совершенно не существенно, где и когда какая-либо звезда погаснет и где возникает новая звезда.

Из всего сказанного ясно, что нельзя наивно делать выводы из термодинамики вне пределов ее применимости.

Современная наука со всей решительностью отвергает выдумки о возможности «тепловой смерти» мира. Все приобретенные человечеством знания указывают, что мир бесконечен, что развитие его происходило вечно и будет вечно продолжаться.

§ 107. Уравнения Гиббса — Гельмгольца и Клапейрона — Клаузиуса

Важной задачей термодинамики является изучение процессов *качественного изменения вещества*: перехода тела из одного агрегатного состояния в другое, химических реакций, растворения веществ и т. д. В этих случаях изотермическая теплота представляет собой скрытую теплоту качественного превращения вещества: скрытую теплоту испарения, скрытую теплоту плавления, скрытую теплоту растворения и т. д. Мы будем считать, что она отнесена к 1 молю вещества.

Пусть $v_{ж}$ есть объем 1 моля жидкости при температуре T и при давлении p и $v_{пар}$ есть объем 1 моля насыщенного пара при той же температуре и при том же давлении. Процесс кипения протекает при неизменной температуре и при неизменном давлении. Это есть, следовательно, процесс *изотермический и в то же время изобарный*. Производимая при этом системой работа равна произведению давления на приращение объема:

$$A = p(v_{пар} - v_{ж}).$$

Скрытая теплота испарения (теплота парообразования), теплота плавления и т. д. — каждое из этих количеств тепла идет на при-

ращение внутренней энергии и на производство работы расширения:

$$r = (U_{\text{пар}} - U_{\text{ж}}) + p(v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}}). \quad (26)$$

Для удобства вычислений часто объединяют внутреннюю энергию с произведением pv и сумму этих величин называют условно *теплосодержанием* (некоторые авторы называют эту величину *энтальпией*). Часто теплосодержание обозначают буквой I :

$$I = U + pv.$$

Теплота парообразования представляет собой разность теплосодержаний насыщенного пара и жидкости:

$$r = I_{\text{пар}} - I_{\text{ж}}. \quad (27)$$

Аналогичное равенство справедливо также и для теплоты плавления и для теплоты, фактически выделяемой при химической реакции, например при горении, если реакция эта происходит под неизменным давлением.

Кипение и плавление протекают не только изобарно, но вместе с тем изотермически. Поэтому скрытая теплота парообразования и плавления может быть вычислена также по формуле (22):

$$r = T(S_{\text{пар}} - S_{\text{ж}}).$$

Мы выведем сейчас уравнение, которое по величине скрытой теплоты изотермического процесса r позволяет предугадывать, как будет изменяться изотермическая работа $A_{T=\text{const}}$, если изотермический процесс проводить при более высокой или более низкой температуре.

Представим себе, что некоторое тело при абсолютной температуре T испытывает изотермический процесс и, выполняя при этом работу $A_{T=\text{const}}$, переходит из состояния C_1 в C_2 (рис. 213; по осям координат на этом рисунке отложены факторы интенсивности и экстенсивности работы H и h , в частном случае — это давление и объем). Проведем через указанные два крайних состояния C_1 и C_2 ординаты и наряду с изотермическим процессом $C_1 \rightarrow C_2$ рассмотрим аналогичный изотермический процесс между теми же ординатами, но при температуре немного более низкой, $T - dT$. В этом случае тело переходит из состояния C'_1 в C'_2 и производит работу, которую можно обозначить через $A_{T=\text{const}} - d(A_{T=\text{const}})$.

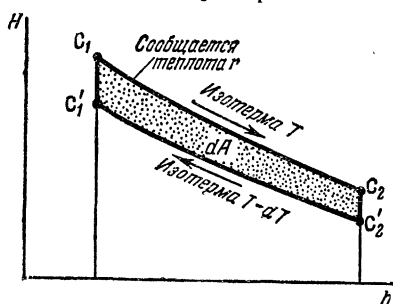


Рис. 213. Схема к выводу уравнения Гиббса — Гельмгольца. К п. д. этого

$$\text{цикла} = \frac{dA}{r} = \frac{dT}{T}.$$

Если бы мы заставили рассматриваемое тело выполнить цикл $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_2' \rightarrow C_1' \rightarrow C_1$, то к. п. д. этого элементарного цикла¹⁾ был бы равен отношению разности температур dT к абсолютной температуре T . Произведенная при этом цикле работа была бы равна $d(A_{T=\text{const}})$, а теплота, отданная нагревателем, представляла бы собой скрытую теплоту изотермического процесса $C_1 \rightarrow C_2$, равную r . К. п. д. цикла есть отношение работы цикла, в данном случае $d(A_{T=\text{const}})$, к теплоте, отданной нагревателем, в данном случае к r . Следовательно,

$$\frac{d(A_{T=\text{const}})}{r} = \frac{dT}{T}. \quad (28)$$

Это и есть *уравнение Гиббса — Гельмгольца*, показывающее, что когда осуществление изотермического процесса требует затраты тепла ($r > 0$), то изотермическая работа $A_{T=\text{const}}$ возрастает при повышении температуры. Если же осуществление рассматриваемого изотермического процесса сопровождается отдачей тепла ($r < 0$), то изотермическая работа $A_{T=\text{const}}$ убывает при повышении температуры.

Уравнение Гиббса — Гельмгольца обычно пишут в несколько ином виде. Вспомним, что при любом процессе, в частности и при изотермическом, теплота, сообщенная телу, идет на приращение внутренней энергии и на производство работы: $r = (U_2 - U_1) + A_{T=\text{const}}$. Если вместо приращения внутренней энергии $(U_2 - U_1)$ мы хотим рассматривать убыль внутренней энергии $(U_1 - U_2)$, то сказанное надо перефразировать так: работа производится за счет внутренней энергии и сверх того другая часть работы, равная $A - (U_1 - U_2)$, производится за счет сообщенного телу тепла: $r = A - (U_1 - U_2)$.

Перепишем уравнение Гиббса — Гельмгольца так, чтобы в левой части равенства стояла скрытая теплота изотермического процесса r , и заменим r разностью произведенной телом работы и убыли внутренней энергии. Тогда получим:

$$A_{T=\text{const}} - (U_1 - U_2) = T \frac{d(A_{T=\text{const}})}{dT}. \quad (29)$$

Из этого часто применяемого начертания уравнения Гиббса — Гельмгольца мы видим, что изотермическая работа может быть больше или меньше, чем убыль внутренней энергии, в зависимости от знака производной, стоящей в правой части равенства. Следует помнить, что по смыслу вывода величина $d(A_{T=\text{const}})$ в указанной производной означает алгебраическое увеличение изотермической работы, вызываемое только повышением температуры на dT , но не какими-либо иными причинами. Величина $A_{T=\text{const}}$

¹⁾ Указанный элементарно малый цикл отличается от цикла Карно на величины бесконечно малые второго порядка.

зависит от начального и конечного объемов системы (и других факторов экстенсивности работы), поэтому, сопоставляя изотермические процессы при температуре $T + dT$ и при температуре T , нужно в обоих случаях исходить из одинаковых начальных объемов (и других факторов экстенсивности работы) и приводить систему к одинаковым конечным объемам (и другим факторам экстенсивности работы, например площади поверхности, если рассматривается работа поверхностного натяжения, перенесенного заряда, если рассматривается работа электрохимических сил, и т.п.).

Вспомним, что изотермическая работа производится за счет свободной энергии: $A_{T=\text{const}} = F_1 - F_2$. Подставив в уравнение Гиббса — Гельмгольца вместо $A_{T=\text{const}}$ убыль свободной энергии, получим третье, тоже часто применяемое начертание этого важнейшего уравнения термодинамики:

$$(F_1 - F_2) = (U_1 - U_2) + T \frac{d(F_1 - F_2)}{dT}. \quad (30)$$

Применим уравнение Гиббса — Гельмгольца к процессам кипения и плавления. Для этого напишем это уравнение (16) в такой форме:

$$r = T \frac{d(A_{T=\text{const}})}{dT}.$$

В данном случае изотермическая работа $A_{T=\text{const}}$ представляет собой в то же время работу изобарного расширения от объема, который занят 1 молекул жидкости, до объема 1 моля пара. Температура кипения зависит от давления: увеличение давления на dp влечет за собой повышение температуры кипения на dT . При этом работа расширения возрастает на величину $d(A_{T=\text{const}}) = (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}}) dp$.

Подставляя это выражение для $d(A_{T=\text{const}})$ в уравнение Гиббса — Гельмгольца, получим:

$$r = (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}}) T \frac{dp}{dT}. \quad (31)$$

Это уравнение носит название *уравнения Клапейрона — Клаузиуса*. Посредством этого уравнения можно вычислить теплоту парообразования. Для этого надо знать зависимость давления насыщенного пара от температуры или, что то же, зависимость точки кипения от давления. На практике так и поступают: измеряют при разных температурах давление насыщенного пара. Отсюда определяют значения производной $\frac{dp}{dT}$ для различных температур и посредством уравнения Клапейрона — Клаузиуса находят, как велика для различных температур кипения скрытая теплота парообразования r . Зная r как функцию температуры, по формулам предыдущих параграфов [формулы (22) и (27)] можно вычислить энтропию и теплосодержание насыщенного пара для всевозможных температур кипения.

Составленные таким путем таблицы величин r , S и I для воды, углекислоты, аммиака и других жидкостей имеют широкое применение в теплотехнике.

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса по смыслу вывода применимо не только к процессу кипения жидкости, но также и к плавлению, растворению, к изотермической реакции и т. д. Понятно, что в этих случаях в правой части уравнения вместо разности $(v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}})$ будет иметься соответствующая разность конечного и начального объемов системы; p и T будут означать давление и температуру равновесия, например равновесия твердого тела и его расплава, если r означает скрытую теплоту плавления.

Во многих случаях уравнение Клапейрона — Клаузиуса может быть упрощено. Так, например, при вычислении скрытой теплоты испарения мало летучих жидкостей, при вычислении теплоты сублимации (испарения) твердого тела, при вычислении теплоты растворения плохо растворимых веществ и вообще во всех тех случаях, когда плотность газообразной фазы весьма мала, можно принять следующие упрощения: во-первых, можно пренебречь величиной мольного объема конденсированной фазы в сравнении с величиной мольного объема пара; на этом основании в правой части уравнения вместо разности объемов пишут просто объем пара; во-вторых, можно считать, что мольный объем насыщенного пара в указанных случаях определяется газовым уравнением $v_{\text{пар}} = \frac{RT}{p}$. Замечая, что

$\frac{dp}{p} = d \ln p$, получаем нижеследующую широко применяемую в физической химии упрощенную (приближенную) формулу уравнения Клапейрона — Клаузиуса:

$$r \approx RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \dots \quad (32)$$

Эта приближенная формула удобна в том отношении, что для пользования ею нет надобности знать мольный объем насыщенного пара.

Для характеристики областей применения термодинамических формул следует отметить, что в XIX в. главной задачей термодинамики была разработка *теории тепловых машин*, которая служила основой для проектирования поршневых паровых машин, двигателей внутреннего сгорания, паровых турбин, холодильных машин и т. д. и которая указывала научно обоснованные пути усовершенствования этих машин. В связи с этим основным методом был метод круговых процессов, а главным содержанием термодинамики было: 1) исследование различных циклов с точки зрения их коэффициента полезного действия, 2) изучение свойств газов и паров, 3) построение термодинамических диаграмм, важных для практических расчетов в области теплотехники, и 4) исследование течения и истечения паров в связи с процессами в паровых турбинах.

В целом вся эта первая линия развития термодинамики представляет собой так называемую *техническую термодинамику*.

К концу XIX и в особенности в XX в. цели термодинамики существенно расширились, и предметом изучения сделались новые объекты.

Характерными для термодинамики XX в. предметами исследования являются: 1) термодинамические свойства жидкостей и твердых тел, 2) фазовые равновесия и фазовые превращения, 3) термодинамическое исследование электрических и в особенности электрохимических явлений, 4) химические реакции. Эти линии развития термодинамики обычно объединяют под названием *химической термодинамики*. Создателями *химической термодинамики* были в одной ветви — Гиббс и в другой — Вант-Гофф. Хотя классические труды Гиббса появились в печати в 1873—1878 гг., но по содержанию, по стилю, а главное по влиянию, которое они оказали на других авторов, они целиком относятся к термодинамике XX в.

К двум началам термодинамики Нернст (в 1906—1911 гг.) присоединил третий закон, играющий фундаментальную роль в химических приложениях термодинамики. Благодаря закону Нернста задача вычисления энтропии практически сведена к определению температурного изменения теплоемкости. По этой причине «проблема теплоемкости» заняла в современной физике выдающееся место.

В современной химической термодинамике видное место занимает созданная Льюисом *теория активности*. Льюис ввел в термодинамику две новые величины, подлежащие экспериментальному и теоретическому изучению, а именно две такие величины f и a , которые, будучи употребляемы вместо давления p и плотности $\frac{1}{v}$ (где v — удельный объем), позволяют обобщить формулы термодинамики идеальных газов на любые реальные системы.

Упомянутые две величины, которым Льюис присвоил название *летучести* (f) и *активности* (a), были выбраны так, чтобы обобщение газовых формул на реальные тела могло быть произведено без существенного изменения начертания формул. Летучесть f имеет смысл эффективного давления, активность a имеет смысл эффективной плотности $\frac{1}{v}$ или эффективной концентрации. Под *коэффициентом активности* понимают величину, на которую надо умножить плотность или концентрацию, чтобы получить активность, или на которую надо умножить давление, чтобы получить летучесть.

Особой областью современной термодинамики является *термодинамика лучистой энергии*. В начале нашего века развитие термодинамики лучистой энергии привело Планка к созданию теории квантов. С 1913 г. теория квантов была положена Нильсом Бором в основу современного учения о строении атомов. В 20-х годах на базе теории квантов Шредингером и Гейзенбергом была создана механика элементарных и малых частиц — квантовая механика.

Принципиально новый взгляд на распределение энергии по степеням свободы, установленный теорией квантов, привел к коренному пересмотру молекулярно-кинетического понимания (вернее, основанных на этом понимании методов вычисления) многих термодинамических величин: внутренней энергии, теплоемкости, энтропии и др. В связи с этим в последние десятилетия большое значение и развитие получили *квантостатистические методы в термодинамике*, которые сблизили прогресс термодинамики с прогрессом квантовой оптики, дающей нам сведения о строении атомов и молекул и об изменениях, которые испытывают атомы и молекулы при повышении интенсивности теплового движения.