К. А. Путилов

# ТЕРМОДИНАМИКА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МОСКОВСКОЕ ОБЩЕСТВО ИСПЫТАТЕЛЕЙ ПРИРОДЫ
СЕКЦИЯ ФИЗИКИ

К. А. ПУТИЛОВ

# ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1971

УДК 536

**Термодинамика. Путилов К. А.** Изд-во. «Наука», 1971.

Книга представляет собой фундаментальный труд крупного специалиста по термодинамике профессора К. А. Путилова. Она охватывает как общие вопросы термодинамики, так и ряд приложений, связанных главным образом с химическими проблемами, в ней широко использованы и статистические методы. В монографии нашли отражение оригинальные исследования ее автора по уточнению основных понятий и законов термодинамики. Последовательность и доходчивость изложения сочетаются с научной строгостью и полнотой.

Книга представляет большой интерес для научных работников, аспирантов, преподавателей вузов и студентов, связанных с физикой, теплофизикой, энергетикой, металлургией, химией и смежными отраслями науки и техники.

Илл.— 43, табл.— 21, библ.—233 назв.

Ответственный редактор
доктор химических наук, профессор
М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Термодинамика относится к тем областям науки, общее изложение которых приобрело почти завершенный облик к началу XIX столетия. Тем не менее число издаваемых книг по термодинамике неуклонно растет. Это связано с рядом причин и прежде всего с общим развитием смежных разделов науки, успешно использующих результаты термодинамики и влияющих на ее изложение.

Настоящая книга написана крупным специалистом в области термодинамики покойным профессором К. А. Путиловым. Широкому кругу научных работников, преподавателей, студентов и аспирантов известно его имя как автора курса физики. Более узкий круг лиц знает его «Лекции по термодинамике». Изданные небольшим тиражом 30 лет тому назад, они, не смотря на свою незавершенность, приобрели большую популярность, так как в них строгость и нетривиальность изложения сочетались с ясностью и простотой.

«Лекции по термодинамике» К. А. Путилова давно стали библиографической редкостью, и поэтому инициатива нового издания является весьма ценной и своевременной. Настоящая книга представляет собой существенно дополненные и переработанные «Лекции». Хочется думать, что она будет с интересом принята читателями.

Академик *В. А. КИРИЛЛИН*

# ОТ РЕДАКТОРА

Настоящая книга написана крупным специалистом по термодинамике профессором К. А. Путиловым, скончавшимся в январе 1966 г.

Свои исследования по термодинамике К. А. Путилов начал с уточнения основных понятий и законов [1] и развил систему воззрений, которые были обобщены в цикле лекций, прочитанных им в 1938 г. для аспирантов и научных работников в Университете физико-химии и химической технологии имени академика Н. Д. Зелинского. Эти лекции имели удовольствие слушать немногие счастливцы. Но все они,— а среди них были и маститые ученые,— сейчас, спустя 30 лет, вспоминают тот живейший интерес, который они вызывали. Строгость, ясность и глубина изложения сочетались в них с увлекательностью, затрагивая воображение и чувства аудитории. И где? В термодинамике, где, казалось бы, все сводится к унылой череде формул, связанных иногда предельно скромными словесными перемычками. На основе этих лекций вскоре была издана небольшим тиражом книга, давно ставшая библиографической редкостью [2].

Эта незавершенная автором книга состояла из пяти выпусков, содержащих десять лекций. Первый выпуск был посвящен предварительным сведениям и первому началу термодинамики, второй — второму началу термодинамики, третий — термодинамическим величинам и соотношениям между ними, четвертый — статистическим методам в термодинамике, пятый — закону Нернста. Было намечено опубликовать еще два выпуска, но они не были изданы при жизни автора, как и не подготовленные к печати лекции по термодинамике химических реакций.

В последние годы жизни К. А. Путилов вновь обратился к своему любимому детищу и почти закончил работу над рукописью. В настоящее издание помимо упомянутых пяти выпусков вошли еще четыре новые большие главы, посвященные соответственно теории термодинамических потенциалов, методу подобия в термодинамике, термодинамике химических реакций, летучести и активности.

В предлагаемой вниманию читателей книге целиком или в какой-то степени новым в научном или в методическом отношении представляется следующее.

В первой главе некоторое упрощение аксиоматики термометрии; во второй главе — аргументация правильной трактовки количества тепла. Много существенно важного содержит третья глава. Важными представляются указание на постулат самоненарушимости равновесных состояний и доказательство неравновесности лабильных состояний; экстремальное определение равновесности процесса; представление о квазиравновесных процессах; уточнение понятий об обратимости и необратимости процессов; обоснование термодинамических неравенств и доказательство теоремы о возрастании энтропии; теорема о минимальной теплоотдаче и экстремальный метод оп-

---

[1] *К. А. Путилов.* Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук, 1937, № 4, 701, 715.

[2] *К. А. Путилов.* Лекции по термодинамике, вып. I—V. Всесоюзн. хим. об-во им. Д. И. Менделеева, Московск. отд. М., 1939.

ределения энтропии; рациональное определение абсолютной температуры, теорема об элементе тепла, уточнение теорем о положительной и о максимальной работе. В четвертой главе обращают на себя внимание классификация термодинамических величин и вспомогательные таблицы термодинамических формул, представляющие собой несколько усовершенствованный вариант бриджменовских таблиц.

Большое внимание в пятой главе уделено опровержению идеи о тепловой смерти Вселенной; существенными также представляются замечания о неточности дебаевской формулы теплоемкости и указание на «зональное изменение» энтропийных констант.

В шестой главе следует отметить молекулярное пояснение содержания закона Нернста и возражение против льюисовского его расширения; несколько измененный вывод следствий из этого закона; вывод уравнения Нернста для расчета энтропийных констант, принцип термодинамической допустимости, толкование химических постоянных и вывод формулы Тетродэ.

Попытка нового, более общего, чем у Гиббса, изложения термодинамических и химических потенциалов предпринята в седьмой главе. Это обобщение и расширение теории потенциалов полезно для решения задач в тех случаях, когда химические процессы совмещены с электрическими, магнитными и оптическими явлениями.

В главе восьмой, посвященной «молекулярной термодинамике», обращено внимание на продуктивность освобождения теории соответственных состояний от количественно неточного уравнения Ван-дер-Ваальса и на обогащение этой теории сведениями о строении вещества. К материалу этой главы примыкают исследования, выполненные Н. И. Мельниченко под руководством К. А. Путилова и посвященные равновесию жидкость — пар в однокомпонентных системах [1].

В последних двух главах автор, используя оригинальную трактовку потенциалов для решения химических проблем, а отчасти и для описания свойств сжатых газов и растворов, вместе с тем отдает должное и приближенным методам расчета.

Вне книги остались незавершенные или только начатые К. А. Путиловым работы по термодинамике квазиреального анизотропного тела (на основании выдвинутого им представления о структурном дефекте энтропии), по термодинамике квазиреальной жидкости, по сочетанию теоремы о вириале со сведениями о силах межмолекулярной связи и некоторые другие работы, в частности, термодинамические расчеты в области ракетной техники.

Если говорить об основном вкладе К. А. Путилова в науку, то прежде всего следует указать на понятие о теплоте в термодинамике, имеющее общенаучное, философское и методологическое значение и важное для формирования правильных взглядов на природу, и на новый метод логического развития второго начала.

Термодинамические законы и понятия в их взаимной связи были подвергнуты К. А. Путиловым тщательному анализу. Им были внесены принципиально важные коррективы и найдены простые способы обоснования для таких сложных понятий, как энтропия и абсолютная температура.

При подготовке «Термодинамики» к печати редактор стремился сохранить авторский текст по возможности без изменений за исключением отдельных цитат в тексте, которые приведены по новейшим изданиям. Учитывая первоначальный лекционный дух книги, сохранены, в частности, некоторые повторения. Кое-что читатель сочтет несколько устаревшим или спорным, а может быть, и не очень строгим (например, некоторый материал восьмой главы).

---

[1] *К. А. Путилов, Н. И. Мельниченко.* Ж. физ. химии, 1962, **36**, 1611; *Н. И. Мельниченко.* Научн. докл. высш. школы. Физ.-матем. науки, 1959, № 1, 185; Инж.-физ. ж., 1961, **4**, 111; 1963, **6**, 50; Теплоэнерг., 1964, № 6, 63.

Однако, во-первых, не полностью завершенное может гармонически завершить только сам автор; во-вторых, эта книга, являясь монографией (отчасти учебником) носит в то же время и мемориальный характер. Поэтому редактор не счел себя вправе все время комментировать изложенное (хотя значительная часть книги была написана К. А. Путиловым еще в 1938 г.) или дополнять авторский текст (например, сведениями по термодинамике дисперсных систем, оптических явлений, биологических и космических процессов и т. д.) и ограничился лишь очень краткими примечаниями, помещенными в конце некоторых глав. Не внесено каких-либо изменений и в библиографию.

Большую помощь при подготовке этой книги к изданию оказали М. С. Демурова и Г. В. Перегудов, которым редактор выражает сердечную признательность.

# ВВЕДЕНИЕ

## ТЕРМОДИНАМИКА

Для таких новых стремительно растущих научных дисциплин, как, например, физика атома, или квантовая механика, или радиофизика, под словами «современное состояние» мы должны подразумевать их состояние в последние несколько лет. Напротив, для таких фундаментальных классических дисциплин, как электростатика, теория упругости, термодинамика, т. е. для дисциплин, уже давно переживших бурный рост молодости, под словами «современное состояние» правильно было бы подразумевать их эволюцию за последние десятилетия. Поэтому надо прежде всего вскрыть черты своеобразия термодинамики XX в., сопоставляя ее с термодинамикой XIX в.

Нужно рассмотреть три категории вопросов: 1) охарактеризовать *цель и предмет* исследования современной термодинамики; 2) определить основные *линии развития* современной термодинамики; 3) сопоставить *методы* современной термодинамики с методами, которые господствовали в термодинамике XIX в.

Главной задачей *термодинамики XIX в.* было создание точной и полной *теории действия тепловых машин*, такой теории, которая могла бы служить основой для проектирования паровых поршневых машин, двигателей внутреннего сгорания, паровых турбин, холодильных машин и т. д. и которая указывала бы научно обоснованные пути усовершенствования этих машин. В связи с этим детальное развитие в XIX в. получила термодинамика газов и паров. Основным методом термодинамики XIX в. был метод круговых процессов. Главным содержанием термодинамики XIX в. было: 1) исследование различных циклов с точки зрения их коэффициента полезного действия; 2) изучение свойств газов и паров; 3) разработка и создание термодинамических диаграмм, столь важных для практических расчетов в области теплотехники. С этим направлением исследований связаны имена самих основателей термодинамики: Сади Карно, Клапейрона, Роберта Майера, Томсона, Клаузиуса и затем Ренкина, Гирна, Цейнера, Линде и в XX в.—Молье, Шюле, Календера.

В XX в. наиболее актуальной задачей становится разработка теории течения и истечения паров в связи с теми требованиями, которые были предъявлены к термодинамике ролью, приобретенной паровыми турбинами. Здесь выдающееся место заняли труды Лоренца и Прандтля. В целом вся эта первая, характерная в особенности для термодинамики XIX в., линия развития представляет собой так называемую *техническую термодинамику*. К концу XIX в. цели термодинамики фундаментально расширяются. Предметом изучения делаются совершенно новые, сравнительно с термодинамикой XIX в., объекты.

*Первым* характерным для *термодинамики XX в.* предметом исследования являются *термодинамические свойства паров, жидкостей и твердых тел*. Общеизвестно, что еще Ван-дер-Ваальсу, предшественниками которого были Реньо, Эндрьюс, Амага, удалось в этой сложной области сделать уже весьма многое. О темпах развития этой области термодинамики свидетельствует то, что разными авторами было предложено свыше ста уравнений

состояния, некоторые из которых были подвергнуты весьма детальному рассмотрению. Вряд ли здесь необходимо говорить о том значении, которое в последующем развитии науки должны будут приобрести термодинамика жидкостей и термодинамика твердых тел. Судить об этом можно по тому месту, которое сейчас занимает в физике и в технике термодинамика газов. Важной частью учения о термодинамических свойствах тел является теория соответственных состояний, или, правильнее сказать, сравнительная физика.

*Вторым* характерным предметом изучения современной термодинамики являются *фазовые равновесия и фазовые превращения*. С развитием этой области связаны имена Розебома, Оствальда, Дюгема, Ле Шателье, Таммана; выдающееся место занимают здесь исследования Н. С. Курнакова и его сотрудников.

Обзор был бы неполным, если бы я не упомянул о двух важных предметах исследования, характерных для современной термодинамики, а именно о термодинамике лучистой энергии и о термодинамике электрических и магнитных процессов. Первые шаги в этой *третьей* области современной термодинамики — *термодинамике электрических и магнитных процессов* — принадлежали еще Кельвину и Гельмгольцу. Ряд важных общих соотношений был дан Дюгемом. В последние десятилетия эта область в особенности привлекла к себе внимание.

*Четвертой* обширной областью термодинамики является *термодинамика лучистой энергии* — это одна из важнейших областей термодинамики. История ее развития связана с именами Кирхгофа, Винна, Релея, Джинса, Лоренца, Планка, Лауэ и других. Общеизвестно, что в начале нашего века развитие термодинамики лучистой энергии привело Планка к созданию теории квантов. Определилось огромное значение этой области термодинамики для металлургии, металлофизики, минералогии, геохимии.

*Пятым*, самым характерным предметом изучения современной термодинамики являются *химические реакции*. Пионером здесь был, как известно, Август Горсман; создателями же «химической термодинамики» были: в одной ветви — Гиббс и в другой — Вант-Гофф, который, не будучи знаком с трудами Гиббса, в 1884 г. опубликовал замечательную книгу — «Этюды по химической динамике» (в 1936 г. издана в русском переводе). Хотя бессмертные труды Гиббса появились в печати в 1873—1878 гг., но по духу, содержанию, стилю и, что в особенности важно, по влиянию, которое они оказали на других авторов, несомненно, они целиком относятся к термодинамике XX в., а не к термодинамике XIX в., когда фактически были опубликованы. Джосиа Виллард Гиббс, профессор Новогаванского колледжа, напечатал свои основные труды по термодинамике в мало распространенном американском журнале «Transactions of the Connecticut Academy»: первые две статьи о графических методах в термодинамике — в декабре 1873 г. (vol. II), а свое фундаментальное исследование о равновесии разнородных веществ — в июне 1876 г. (его первую часть — теорию потенциалов) и в июле 1878 г. (вторую часть — теорию капиллярности). В 1892 г. был напечатан в Лейпциге немецкий перевод трудов Гиббса, сделанный В. Оствальдом (под заглавием «Thermodynamische Studien»); в 1899 г. часть трудов Гиббса была издана в Париже на французском языке в переводе, сделанном Ле Шателье. Только тогда (следовательно, уже в XX в.) замечательные исследования Гиббса постепенно стали приобретать известность. Учитывая, что отдельным корифеям науки нередко удается намного опередить развитие своей дисциплины, мы должны были бы считать Гиббса нашим современником.

Известно, что термодинамика — наука дедуктивная, черпающая главное свое содержание из двух исходных законов, которые носят поэтому название начал термодинамики. Первое начало: невозможен процесс возникновения или исчезновения энергии. Второе начало: невозможен процесс, имеющий единственным своим результатом превращение теплоты в работу. К этим

двум началам благодаря большому циклу экспериментальных исследований Нернст в 1906—1911 гг. присоединил третий закон, который, правда, не может претендовать на место третьего начала, но все же играет фундаментальную роль в термодинамике.

По закону Нернста *при абсолютном нуле все равновесные процессы происходят без изменения энтропии*, остающейся равной нулю. Иначе говоря, *нулевая адиабата совпадает с нулевой изотермой*. Это утверждение весьма важно в том отношении, что оно позволяет чрезвычайно упростить вычисление всех термодинамических функций (энтропии, свободной энергии, химического потенциала и т. д.).

Кардинальная задача расчета энтропии практически сводится к определению температурного изменения теплоемкости. Вот почему в физике XX в. «*проблема теплоемкости*» заняла такое выдающееся место. Закон Нернста влечет за собой три важных следствия. Первое из них касается предельных (при абсолютном нуле) значений энтропии, теплоемкости, коэффициента расширения и других термодинамических величин. Второе важное следствие закона Нернста касается введения понятий об энтропийных и химических константах. Квантовая статистика сделала возможным теоретическое вычисление энтропийных, а значит, и химических констант.

В 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 концентрации $c$, позволяют обобщить формулы термодинамики идеальных газов (растворов) на любые реальные системы.

Упомянутые две величины, которые Льюис назвал *летучестью* ($f$) и *активностью* ($a$), были выбраны так, чтобы обобщение газовых формул на реальные тела могло быть произведено без изменения начертания формул. Летучесть имеет смысл эффективного давления, активность — эффективной концентрации.

Бьеррум, развивая учение Льюиса, ввел коэффициент активности; он представляет собой величину, на которую надо умножить концентрацию, чтобы получить активность, или на которую надо умножить давление, чтобы получить летучесть.

Одно из существенных достижений теории активности заключалось в том, что эта теория привела к рациональной стандартизации измерений в области растворов электролитов.

В последнее время большое число работ было посвящено развитию теории активности статистическими методами.

## ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИКА

Статистическая механика и термодинамика — науки родственные; развиваясь попутно, они дополняют друг друга. Предмет изучения этих наук един. Почти все, что является предметом изучения статистики, является также предметом изучения термодинамики.

Общеизвестно, что такие термодинамические понятия, как теплота, энтропия, температура, имеют статистический смысл. Известно также, что приложимость термодинамики ограничена так же, как и приложимость статистики, необходимостью, чтобы каждое изучаемое тело содержало достаточно большое число частиц. Термодинамика исходит в основном из первого и второго начал, статистика исходит из законов механики и из законов теории вероятности. Мостом между этими двумя дисциплинами является соотношение между энтропией и *термодинамической вероятностью* состояния, а именно энтропия с точки зрения статистики есть величина, пропорциональ-

ная логарифму термодинамической вероятности $W$:

$$S = k \ln W.$$

Это уравнение выражает то обстоятельство, что энтропия системы равна сумме энтропий ее частей (энтропия аддитивна), тогда как вероятность состояния системы равна произведению вероятностей состояния ее частей.

Строго горя, законность указанного уравнения с полной строгостью была доказана $H$-теоремой Больцмана только для идеальногазовых систем, где термодинамические вероятности частей системы являются независимыми и где поэтому термодинамическая вероятность состояния системы в целом может быть определена как произведение вероятностей состояния отдельных частей системы.

Для неидеальногазовых систем (жидкости, твердые тела) самым специфическим свойством является нарушение аддитивности энтропии. Термодинамические вероятности частей системы в этом случае не являются независимыми и поэтому не подлежат просто умножению при определении вероятности состояния системы в целом. Нам остается только догадываться, что отклонение энтропии от аддитивности для реальных систем строго соответствует отклонению термодинамической вероятности системы в целом от произведения вероятностей ее частей. Для принятия такого рода гипотезы имеется немало оснований, что показал Гиббс, анализируя некоторые аналогии между уравнениями термодинамики и статистики. Однако не исключена возможность, что мотивировке Гиббса может быть придан иной смысл, вследствие чего в соотношения, которые в данный момент являются общепризнанными, придется, быть может, внести некоторые существенные коррективы, чтобы они сохранили точность для реальных систем.

Каковы преимущества статистики в сравнении с термодинамикой? Главное из них заключается в одном важном обстоятельстве.

Две родственные друг другу дисциплины — термодинамика и статистическая механика — имея одинаковый предмет изучения и исходя в своих дедуктивных построениях из равно надежных принципов, должны бы были приводить нас к тождественным следствиям. Но, хотя в основном их выводы равнозначны, имеются все же области, где обнаруживается несогласованность законов термодинамики с законами статистики. Например, абсолютная, с точки зрения термодинамики, односторонность в протекании неравновесных процессов (их «необратимость») с точки зрения статистической механики не является абсолютной; направление какого-либо процесса, предсказываемое термодинамикой как обязательное, статистическая механика расценивает только как наиболее вероятное, допуская возможность противоположного направления процесса. Эта несогласованность (в особенности несогласованность термодинамической и статистической формулировок закона возрастания энтропии) многократно служила предметом оживленного, но не всегда продуктивного обсуждения.

Мне кажется, что усилия, направленные на изобретение построений, предназначенных устранить указанную несогласованность термодинамики и статистики, постольку обречены оставаться бесплодными, поскольку при такого рода построениях часто упускают из виду важную роль одного постулата, всеми всегда принимавшегося в термодинамике, но не принимаемого в статистике. Этот постулат может быть сформулирован так.

В термодинамике принимают, что сколь бы долго мы ни наблюдали какое-либо тело, находящееся в равновесном состоянии, это тело, будучи вполне изолировано от воздействий окружающего мира, никогда не претерпит ни малейшего спонтанного изменения своего состояния. Если в начальный момент параметры, характеризующие равновесное состояние изолированного тела, были $x$, $y$, $z$, то считают, что, сколь бы долго мы ни «наблюдали» это тело, никогда не произойдет спонтанного, хотя бы кратковременного, изме-

нения ни одного из этих параметров, даже на элементарно малую величину $dx$ или $dy$ и т. д.

Конечно, этот постулат не является истинным законом природы. Но в термодинамике приходится широко пользоваться этим постулатом, так как, отказавшись от него, нельзя проводить никаких рассуждений, связанных с понятием равновесного процесса. Равновесный процесс должен мыслиться нами как процесс бесконечно замедленный: между элементарными ступенями равновесного процесса, во избежание накапливания градиентов внутри тела, должны протекать большие промежутки времени; поэтому направление равновесного процесса будет только в том случае вполне определено характером внешних воздействий, если исключена возможность спонтанных изменений термодинамического состояния системы. Термодинамика, принимая постулат самоненарушимости равновесных состояний, отсекает для себя возможность предусмотреть те закономерности, которые могли бы быть предуказаны, если бы мы этим постулатом не пользовались. А именно, исключаются из рассмотрения все факты, охватываемые статистической теорией флуктуаций. В этом, и только в этом, следует видеть причину несогласованности некоторых выводов термодинамики и статистики.

Может ли быть эта несогласованность вполне устранена? Этот вопрос равносилен следующему: возможно ли построение расширенной системы термодинамики, дополняющей классическую термодинамику специальным разделом термодинамики спонтанных процессов? Термодинамика спонтанных процессов должна была бы находиться в таком же соответствии со статистической теорией флуктуаций, какое существует между классической термодинамикой и статистическими уравнениями для средних величин. Все утверждения, содержащиеся в классической термодинамике, сохранили бы силу только для класса «регулируемых» процессов, и все эти утверждения приобрели бы смягченный (вероятностный) характер для класса «спонтанных» процессов.

Итак, принимая постулат самоненарушимости равновесных состояний, который не является верным, мы лишаем себя возможности построить термодинамическую теорию флуктуаций. Может быть, когда-либо в будущем термодинамика будет построена на несколько иных началах. Пока этого нет, статистика несомненно имеет существенное преимущество перед термодинамикой: она учитывает в своих выводах принципиально важные флуктуационные изменения.

Но не имеет ли термодинамика своих преимуществ по сравнению со статистикой? Имеет. Термодинамика построена так, что ею легко учитываются все *феноменологические закономерности*. Аппарат термодинамики позволяет любое эмпирическое соотношение ассоциировать с первым и вторым началом, благодаря чему сразу могут быть получены ценнейшие следствия. В этом отношении методы статистики менее удобны. Математический аппарат статистики громоздок. Поэтому попытки статистического вывода следствий из эмпирических закономерностей нередко оказывались бесплодными. Да и по существу этот прием — использование эмпирических соотношений — чужд духу статистики.

Вследствие этого и оказывается, что термодинамика нередко опережает статистику. Действительно, как была создана теория квантов? В результате термодинамических исследований Планка. Как была создана теория химических констант? В результате термодинамических исследований Нернста, приведших к формулам, содержащим эти константы и подсказавшим способы теоретического вычисления химических констант. Как была создана теория активности, которая ныне представляет собой обширную область статистики? В результате чисто термодинамических исследований Льюиса. Как была создана теория вырождения газов, столь актуальная в статистике? Впервые теория вырождения газов была выдвинута Нернстом в связи с его термодинамическими исследованиями.

Я думаю, что эти примеры достаточно красноречиво свидетельствуют о наивности заблуждения, будто термодинамика уступила свое ведущее место статистике. Однако для более убедительного опровержения этого заблуждения, пожалуй, важнее обратить взгляд к будущему, чем ссылаться на прошлое.

На сегодняшний день мы имеем в термодинамике ряд областей, которые находятся еще в зачаточном состоянии. Прогресс термодинамики будет заключаться в мощном развитии этих областей. Сюда относятся: термодинамика реальных тел (сжатых газов, жидкостей, кристаллов); термодинамика дисперсных систем; термодинамика химических процессов в расплавах, в концентрированных растворах, в сильно сжатых газовых фазах; термодинамика оптических явлений; термодинамика космических процессов; термодинамика биологических процессов. Это, конечно, далеко не полный перечень. Я не берусь предугадать все многочисленные пути предстоящего прогресса термодинамики.

## МЕТОДЫ ИЗЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Сопоставим методы термодинамики XX в. с методами термодинамики XIX в. Важным является различие в способах обоснования и вывода основных термодинамических положений. Можно различать четыре метода обоснования фундаментальных теорем термодинамики. Назовем: первый — «обычным»; второй — методом Клаузиуса, Кирхгофа и Дюгема; третий — методом Каратеодори. О четвертом я скажу особо.

Я назвал первый метод обычным потому, что он использован в большинстве вузовских курсов термодинамики. Поступают так: сначала вводят предварительное и заведомо неточное представление об абсолютной температуре как о величине, определяемой по газовому термометру. Затем определяют энтропию как сумму приведенных теплот, доказывают ее независимость от пути процесса (посредством рассуждения Клаузиуса об обратимых машинах); выводят основное уравнение и в заключение показывают, что вместо предварительного и неточного определения абсолютной температуры можно дать строгое определение этой величины, основываясь на свойстве циклов Карно.

Эта методика, помимо множества неточностей, которые встречаются в ее развитии, совершенно неудовлетворительна еще и потому, что создается впечатление, будто фундаментальные теоремы термодинамики находятся в зависимости от уравнения идеальных газов. Кроме того, остается неясным, нуждается ли представление об энтропии в предварительном определении понятия абсолютной температуры или же, наоборот, строгое обоснование представления об абсолютной температуре нуждается в предварительном определении энтропии.

Уравнения термодинамики идеальных газов ныне подлежат пересмотру. Уравнение Клапейрона — Менделеева можно считать верным для газов лишь приближенно в области, где температуры не слишком низки и где плотности не слишком велики. Если в развитии термодинамики идти по обычному вышеуказанному методу, то, естественно, возникает вопрос, не подлежит ли пересмотру основное содержание термодинамики в связи с теми поправками, которые вносятся в уравнение состояния идеального газа теорией вырождения газов?

Еще Клаузиус дал более строгий метод развития термодинамики. Этот метод был развит Кирхгофом и Дюгемом. Позволю высказать не только свое мнение, что метод Клаузиуса — Дюгема также страдает многими несовершенствами. Кроме того, в этом методе фундаментальные термодинамические теоремы и понятия слишком тесно связываются с представлением о работе тепловых машин. В частности, представление об энтропии вводится

как представление о величине, играющей как бы подсобную роль в технических расчетах.

В конце первого десятилетия нашего века Каратеодори предложил почти безукоризненный с формальной стороны метод обоснования термодинамики. Статья Каратеодори «Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik» была напечатана в 1909 г. (Math. Ann., 1909, 67). Идеи Каратеодори были развиты М. Борном в обстоятельной статье «Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik» (Phys. Z., 1921, 22). Вторая статья Каратеодори «Über die Bestimmung der Entropie und der absoluten Temperatur mit Hilfe von reversiblen Prozessen» появилась в 1925 г. (Berl. Ber.). Простое, но стройное и достаточно строгое изложение этой системы взглядов (по Борну) можно найти в статье Ланде «Axiomatische Begründung der Thermodynamik durch Caratheodory» (Handbuch der Physik, 1926, 9).

Каратеодори в особенности обратил внимание на то, что основное уравнение термодинамики для элемента теплоты

$$\delta Q = dU + p\,dv + P_1 dq_1 + \ldots$$

(где $P_1$, $P_2$... — обобщенные силы, а $q_1$, $q_2$... — обобщенные координаты) принадлежит к числу так называемых голономных уравнений Пфаффа.

Уравнениями Пфаффа вообще называются уравнения типа

$$\delta\sigma = X dx + Y dy + Z dz + \ldots,$$

где величины, обозначенные $x$, $y$, $z$,..., служат аргументами, а величины $X$, $Y$, $Z$,... являются функциями этих аргументов. Если это уравнение имеет «интегрирующий множитель» (т. е., если имеется такая функция, после умножения на которую правая часть уравнения обращается в выражение полного дифференциала), то уравнение называется *голономным*. По теореме Коши всякое уравнение типа уравнения Пфаффа с двумя аргументами всегда голономно. По той же теореме оно имеет бесчисленное множество интегрирующих множителей, ибо если известен один интегрирующий множитель, то его произведение на любую функцию от величины, стоящей под знаком полного дифференциала, также является интегрирующим множителем.

Но для уравнений Пфаффа с тремя и более аргументами дело обстоит иначе. Далеко не всякое уравнение Пфаффа с тремя и более аргументами имеет интегрирующий множитель. Чтобы уравнение имело интегрирующий множитель, между функциями $X$, $Y$, $Z$,... должны иметься некоторые соотношения, а именно: при существовании интегрирующего множителя $\mu$ должны быть удовлетворены следующие условия:

$$\frac{\partial \mu X}{\partial y} = \frac{\partial \mu Y}{\partial x}, \qquad \frac{\partial \mu Z}{\partial x} = \frac{\partial \mu X}{\partial z} \text{ и т. д.}$$

Эту совокупность соотношений нередко называют правилом приравнивания накрест взятых производных.

Известно, что уравнение для элемента теплоты после деления на абсолютную температуру превращается в выражение полного дифференциала энтропии: $dS = \delta Q/T$. Следовательно, всегда (при каком угодно числе аргументов) уравнение для элемента тепла голономно. При желании можно считать, что сущность второго начала термодинамики как раз и заключается в том, что между коэффициентами уравнения для элемента теплоты всегда имеется соотношение, обеспечивающее голономность этого уравнения.

Каратеодори близок к подобной трактовке второго начала, хотя надо признать, что соображения его менее тривиальны, а именно: Каратеодори установил особый признак существования интегрирующего множителя; этот признак формулируется следующим образом. Условимся для всякого вообще уравнения Пфаффа называть изменение аргументов и функций ква-

зистатическим, если аргументы пробегают при этом все непрерывно следующие друг за другом значения. Условимся называть эти изменения адиабатными, если они ограничены условием, что вся правая часть уравнения обращается в нуль. Каратеодори доказал следующую математическую теорему: чтобы уравнение Пфаффа имело интегрирующий множитель, необходимо и достаточно, чтобы близ каждой точки, определяемой значениями параметров $x$, $y$, $z$, имелись адиабатно недостижимые точки.

Эта чисто математическая теорема предопределила содержание развитой Каратеодори методики обоснования термодинамики. Каратеодори расчленил исходные законы термодинамики на аксиомы. В качестве первой он принял аксиому о тепловом равновесии, в качестве второй — следующее положение: для каждого состояния всякого тела имеются в непосредственной близости к этому состоянию адиабатно недостижимые состояния. Эта вторая аксиома долженствует заменять второе начало термодинамики.

Весь последующий ход рассуждений становится ясным. Поскольку упомянутая вторая аксиома принята как физическая истина, то отсюда следует, что уравнение для элемента теплоты для всякой системы всегда будет голономным. Следовательно, всегда существует интегрирующий множитель или же обратная ему величина — интегрирующий делитель. Далее, обращаясь к теореме Коши, можно утверждать, что существует бесчисленное множество интегрирующих делителей, которые все построены однотипно как произведение одного из интегрирующих делителей на произвольную функцию величины, находящейся в левой части уравнения под знаком полного дифференциала.

По определению Каратеодори, абсолютная температура тела есть зависящий от температуры множитель в выражении интегрирующего делителя голономного уравнения элемента теплоты; энтропия есть функция, в полный дифференциал которой обращается указанное уравнение после того, как оно разделено на абсолютную температуру. Отсюда легко перейти к выводу всех основных теорем термодинамики. Вот идейная последовательность в развитии метода Каратеодори.

Мне кажется, что такой формально математический подход к установлению важнейших термодинамических понятий не соответствует стилю термодинамических исследований, нарушая физическую ясность и простоту термодинамических положений и сообщая термодинамике бесплодную абстрактность. Действительно, можно ли, например, требовать от студента, чтобы он понял, что такое абсолютная температура после того, как ему сказано, что это есть зависящий от эмпирической температуры множитель в выражении интегрирующего делителя голономного уравнения элемента теплоты. Такие определения не ассоциируются ни с какой физической сущностью и вряд ли могут оказаться полезными, так как влекут за собой отказ от анализа физического содержания рассматриваемых проблем.

Исследования Каратеодори вызвали ряд возражений. Планк высказывается (Sitzungsberichte d. Preuss. Akad. d. Wiss., 1926, 31, 453) против «бесполезных и искусственных осложнений», к которым приводит расчленение второго начала на аксиомы. Иная позиция определена статьями Т. А. Афанасьевой-Эренфест («Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik».— Zeitschr. für Physik, 1925, 33, 933; 34, 638; «Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики».— Ж. приклад. физики, 1928, 5, № 3/4, 2—30). Т. А. Афанасьева-Эренфест показала, что двух аксиом недостаточно для построения термодинамики неравновесных процессов, и указала на необходимость четырех аксиом.

Автор сделал попытку (Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук, 1937, № 4, 701, 715) изыскать такой метод развития термодинамики, который, будучи в должной степени строг и, по возможности, свободен от логических несовершенств, приводил бы вместе с тем к возможно более отчетливому представлению о физическом смысле термодинамических величин. На этом

труднейшем примере мне в особенности хотелось показать, что ход физических рассуждений всегда имеет преимущество ясности и глубины в сравнении с формально математическими построениями.

В отличие от других авторов я даю определение энтропии, основанное на экстремальных условиях. Энтропия $S$ есть минимальное количество тепла, которое надо отнять от тела, чтобы равновесно перевести его из заданного состояния в начальное, отнимая тепло при температурах не ниже некоторого универсального (т. е. для всех тел одинакового) температурного уровня $T_0$. Я показываю, что фигурирующий в этом определении энтропии температурный уровень должен играть роль абсолютной температурной единицы. Если мы хотим в качестве температурной единицы сохранить градус Цельсия, то следует считать, что упомянутый температурный уровень лежит на 1° выше абсолютного нуля. Из такого экстремального определения энтропии непосредственно следует, что энтропия является функцией состояния, так как всякая экстремально определенная величина становится не зависящей от пути процесса.

Однако, чтобы вышеприведенное определение энтропии было законным, надо предварительно доказать существование минимума. Без теоремы, доказывающей, что существует минимум теплоотдачи, если ограничена температура теплоотдающих тел, мое определение энтропии не было бы законным и не могло бы быть положено в основу термодинамики. Поэтому я начинаю изложение учения об энтропии с доказательства теоремы о минимальной теплоотдаче и доказываю эту теорему, следуя логическому строю работ Клаузиуса и Томсона, т. е. исходя из невозможности перпетуум-мобиле второго рода.

Теоремой о минимальной теплоотдаче я пользуюсь также в качестве базиса для второго определения. Я определяю связанную энтропию как наименьшее количество тепла, которое надо отнять у тела, чтобы равновесно перевести его из заданного состояния в начальное, отнимая тепло при температурах не ниже температуры заданного состояния. Следует обратить особое внимание на то, что здесь, в отличие от определения энтропии, фигурирует температурный уровень, сопряженный с заданным состоянием тела. Таким образом, устанавливается, что внутренняя энергия тела может быть всегда представлена как сумма двух термодинамических составляющих — связанной энергии и свободной энергии.

Вслед за этим я доказываю теорему об абсолютной температуре, а именно, что для изотермических состояний всех тел отношение связанной энергии к энтропии имеет одинаковое численное значение, всегда положительное и возрастающее при повышении температуры. Основываясь на этой теореме, я называю абсолютной температурой степень отклонения тела от состояния теплового равновесия с пространством, не содержащим ни вещества, ни лучистой энергии, измеряемую отношением связанной энергии к энтропии. После этого мне остается показать, что такого рода определение энтропии и температуры обеспечивает совпадение результатов с обычными формулами термодинамики.

Мне всегда представлялось противоестественным пользование формулами, в которые входят величины, еще только подлежащие определению, т. е. такие величины, о физическом смысле которых оказывается возможным судить только после ряда математических операций с формулами. Поэтому я позаботился о том, чтобы в предложенном мной ходе рассуждений существенную роль играл анализ основных термодинамических понятий и чтобы написанию формул предшествовало строгое определение всех величин, входящих в формулы.

Конечно, большой труд потребовался, чтобы довести сжато охарактеризованный здесь метод до должной научной строгости, но я надеюсь, что меня не упрекнут в том, что этот труд был бесплоден.

Сказанное в тексте (в частности, на стр. 12) относится к 30-м годам и к классической термодинамике. Последние два-три десятилетия интенсивно развивается термодинамика необратимых процессов, устанавливающая основные соотношения между свойствами систем, находящихся в неравновесном состоянии. Свойства подобных систем в общем случае являются функцией пространственных координат и времени. Неравновесная термодинамика, возникшая в 40-х годах (И. Пригожин и др.) и восходящая к работе Фурье, находит широкое и плодотворное применение к процессам переноса энергии и вещества (теплопроводность, диффузия и т. д.; см., например, [А — 6, 7, 21]). За последние годы вышел ряд новых книг, в которых нашли освещение вопросы термодинамики необратимых процессов: *С. Де Гроот, П. Мазур.* Неравновесная термодинамика. Изд-во «Мир», 1964; *Р. Хаазе.* Термодинамика необратимых процессов. Изд-во «Мир», 1967; *A. Münster.* Thermodynamique des Processes Irreversibles. Paris, Universitaires de France, 1966; *R. J. Tykodi.* Thermodynamics of Steady States. N. Y., Macmillan, 1967; *I. Gyarmati.* Nemegyensúlby i Termodinamika. Budapest, Könyvkiadó, 1967. (*Прим. ред.*)

*ГЛАВА ПЕРВАЯ*

# ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

## 1.1. Предмет термодинамики

Исторически сложившееся наименование «термодинамика» плохо отвечает содержанию предмета. Оно даже способно ввести в заблуждение. Судя по названию, можно подумать, что термодинамика изучает законы движения теплоты. Но это вовсе не так. Явления теплопередачи, теплопроводности классической термодинамикой совсем не рассматривались. Вопрос о быстроте или длительности процессов для термодинамики чужд. Понятие о времени в классическую термодинамику не вводилось; оно применялось только в не очень удачных термодинамических теориях кинетики процессов и используется сейчас в одном из новых направлений термодинамики — в термодинамике необратимых процессов.

Первое сочинение по термодинамике, опубликованное ее основателем Сади Карно в 1824 г., было озаглавлено «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». Ряд последующих сочинений различных авторов был посвящен тому же вопросу, но поставленному уже шире,— вопросу о возникновении «движущих сил» (механических, электрических и др.) при тепловых процессах.

Учитывая историю происхождения слова «термодинамика» (от греческого therme — теплота и dynamis — сила), это слово надо расшифровывать так: наука «о силах, связанных с теплом» (но вовсе не о движении тепла).

Было предложено вместо названия «термодинамика» употреблять другое: «термостатика» (Констамм, 1927). Это название, пожалуй, еще более неудачно. Оно, правда, не вызывает неуместного представления о движении теплоты. Зато оно побуждает думать, что речь идет исключительно о тепловом равновесии. В действительности же многие вопросы в термодинамике рассматриваются как раз с целью определить направление и энергетический эффект процессов, возникающих, когда теплового равновесия не существует.

В термодинамике есть главы, где центром внимания и предметом изучения служат электрическая энергия, энергия химического взаимодействия тел, лучистая энергия или другие виды энергии. На этом основании было предложено название «термодинамика» заменить термином «энергетика». Но и это название неудачно. Оно как бы предуказывает, что в термодинамике может идти речь только об энергии, тогда как в действительности важнейшие главы термодинамики посвящены изучению свойств вещества.

Какие же именно факты составляют предмет термодинамического исследования? Соответствует ли действительности утверждение, которое можно встретить в некоторых книгах, что термодинамика есть наука о тепловых явлениях? Нет, и это не совсем верно. Исторически действительно термодинамика возникла в результате требований, предъявленных к физике со стороны теплотехники. Но она давно переросла эти требования.

Понятие «теплота» для термодинамики столь же существенно, как и понятие «работа». Но оба они играют хотя и важную, однако все же вспомогательную роль; они служат мостом от эмпирического базиса термодинамики к фактам, подлежащим исследованию, и ни в какой мере не определяют предмета термодинамики.

Предметом изучения термодинамики служат все факты физики и химии, которые представляют собой статистически закономерный результат молекулярных и атомных явлений. Типичными примерами фактов, подлежащих термодинамическому исследованию, являются: неупорядоченное проникновение молекул одного вещества в гущу молекул другого (растворение, абсорбция); охлаждение и нагревание, сопровождающиеся изменением интенсивности движения отдельных элементарных частиц вещества; химические реакции; кристаллизация, плавление, испарение и т. д.

Поэтому область термодинамики ограничена в отношении *размеров* исследуемых тел. Они должны быть *достаточно велики*, чтобы было обеспечено выравнивание случайных событий микромира. Этому требованию удовлетворяют, впрочем, даже весьма малые, с нашей точки зрения, тела, так как уже в одной булавочной головке содержится молекул больше, чем ведер воды в Каспийском море. Однако благодаря прогрессу экспериментальной техники (микроскопы, ультрамикроскопы и т. д.) нашему изучению стали доступны крупицы вещества, слагающиеся из сравнительно небольшого числа частиц. Понятно, что для выяснения свойств каждой такой крупицы, взятой в отдельности, законы статистики уже не пригодны. Поэтому к таким крупицам вещества не применимы и законы термодинамики (вытекающие из второго начала).

Свойства обширной совокупности частиц (свойства «целого») не являются простой суммой свойств отдельных молекул (свойств «составных частей»). На некоторой ступени нарастания числа частиц в агрегате рождается новое «качество». Понятие «качество» в философии означает всю совокупность основных, неотъемлемых свойств предмета, в силу которых этот предмет мы выделяем из ряда остальных. По определению Гегеля «качество есть неразрывная с конкретным бытием определенность». Термодинамические законы, вытекающие из второго начала, не применимые к отдельным молекулам и ультрамикроскопическим крупицам вещества, на некоторой ступени сочленения молекул вступают в свои права. Итак, термодинамика изучает только тела конечных (не элементарно малых) размеров.

### 1.2. Понятия «тело» и «фаза» в термодинамике

Понятие «тело» в термодинамике имеет смысл, пожалуй, противоположный тому, который в него вкладывает геометрия. Когда в термодинамике мы говорим «тело», мы разумеем предмет, внешний вид которого, форма, цвет нам представляются несущественными; мы этим словом обозначаем вещество, заполняющее определенный объем, связываем с ним не зрительное, как в геометрии, а скорее осязательное впечатление. Под словом «тело» мы подразумеваем воду, воздух, железо, каменную соль, ртуть или какое-либо другое вещество, взятое в определенном объеме и характеризующееся некоторой упругостью, плотностью, степенью нагретости и другими, непосредственно или косвенно установленными физическими признаками, имеющими объективную меру.

Если все эти признаки во всех частях тела одинаковы, мы говорим про тело, что оно *физически однородно*. Тело может быть неоднородно в отношении плотности, в отношении упругости, степени нагретости, степени наэлектризованности, намагниченности и т. д.

Если тело представляет *смесь* (именно смесь, а не химическое соединение) нескольких веществ, то,— как бы тонка эта смесь ни была, будь то даже раствор или сплав,— мы говорим, что это тело *химически неоднородно*. Так, воздух химически неоднороден, так как представляет собой смесь кислорода с азотом, аргоном и другими газами. Раствор какой-либо соли в воде, латунь, бронза химически неоднородны. Очищенная вода, не содержащая воздуха, химически однородна, так как хотя она и состоит из водорода и кислорода, но здесь они находятся в химическом соединении, а не в смеси.

Понятию о химическом соединении химия противопоставляет понятие о простом веществе и, далее, об элементе. Для термодинамики, однако, это разграничение веществ на химически сложные и простые несущественно. В термодинамике соединения и элементы фигурируют как вещества равноправные. Пока мы находимся в области термодинамики, об этом разграничении мы можем забыть. Здесь соединения и элементы, если они чисты, без примеси, мы называем одним именем химически однородных тел. Если же они не чисты, т. е. взяты в виде смеси, раствора, сплава или просто содержат примеси в количестве, способном влиять на их физические свойства, мы выделяем их тогда в особый класс — химически неоднородных тел.

Для целей термодинамики разграничение тел на химически однородные и неоднородные необходимо потому, что в химически неоднородных телах (и только в них) возможен особый и важный вид физической неоднородности — неоднородность состава.

Говорят, что химически неоднородное тело имеет *однородный состав*, если во всех его участках разные вещества, из смеси которых оно слагается, содержатся в одинаковой пропорции. Если же имеются такие участки тела, где вещества, входящие в смесь, содержатся в различных пропорциях, говорят, что *состав тела неоднороден*. Например, серый чугун существенно отличается от белого тем, что состав серого чугуна неоднороден: большая часть углерода находится в нем в виде листочков графита.

Все признаки, характеризующие тело и имеющие объективную меру, как-то: плотность, упругость, степень нагретости, степень наэлектризованности, степень намагниченности, процентное соотношение между количествами разных веществ, из которых слагается тело, и т. д.,— называют *термодинамическими параметрами состояния тела*.

Когда изменяется хотя бы один из признаков, хотя бы даже только в одном, небольшом, участке тела, говорят, что состояние тела меняется. Таким образом, под словами *термодинамическое состояние тела* подразумевают совокупность в с е х признаков (параметров), характеризующих в с е, чем-либо различающиеся друг от друга участки тела. Состояние тела может быть изменено нагреванием, охлаждением, сжатием, изменением формы (если тело сопротивляется изменению формы), воздействием электрических и магнитных сил и т. д. Термодинамическое состояние железного прута изменяется, если закалить его, или согнуть, растянуть, или намагнитить, или просто опустить один его конец в холодную воду. Установив надлежащие условия относительно выбора единиц и способов измерения параметров, мы приобретаем возможность описывать состояние тела указанием численных значений параметров, причем чтобы состояние тела было вполне определено, надо указать численное значение всех параметров для всех участков тела.

Физически однородное тело или совокупность нескольких тождественных по составу тел, находящихся в тождественных равновесных состояниях, в термодинамике кратко обозначается словом *фаза*. При этом предполагается, что каждое из тел однородно в отношении всех параметров своего состояния (плотность, упругость, температура и т. д.). Мы, следовательно, называем тело фазой, если уверены, что, разделив тело любым способом на произвольное число частей (не чрезмерно малых), обнаружим тождественность состояния всех частей. Возьмем воду, в которой плавает кусок льда. В данном случае мы имеем две фазы. Если в ней плавает несколько кусков льда, понятие «твердая фаза» следует относить ко всем кускам в совокупности. Одно и то же вещество, например вода, может иметь несколько твердых фаз, отличающихся друг от друга кристаллической структурой. Известно семь модификаций льда. Охлаждая лед и увеличивая при этом давление до нескольких десятков тысяч атмосфер, можно последовательно получить каждую из этих модификаций.

## 1.3. Простейшие параметры: масса, объем, давление

Основные физические и химические свойства тел не зависят от их размеров (если исключить из сопоставления чрезмерно малые крупицы вещества). Поэтому обычно общая *масса* тела для термодинамики несущественна. Представление об общей массе тела, являющееся основным для механики, в термодинамике уступает место представлению о плотности.

*Плотностью*, как известно, называют отношение массы тела к его объему, или, иными словами, массу, содержащуюся в единице объема.

В термодинамике часто приходится иметь дело с изменением плотности тел как результатом сжатия, нагревания и т. д. При этом обычно масса изучаемого тела, согласно условиям опыта, остается неизменной и плотность изменяется только в связи с изменением объема тела. А так как плотность есть отношение массы тела к его объему, то изменение плотности вызывается в указанных случаях изменением знаменателя этого отношения. Поэтому удобнее рассматривать не плотность, а обратное ей отношение — отношение объема тела к массе. Эта величина, измеряемая объемом, который занят единицей массы, называется, как известно, *удельным объемом*.

Масса характеризует свойство инертности, которое проявляется при изменении состояния движения. Но в термодинамике чаще всего рассматриваются покоящиеся тела, поэтому обычные, принятые механикой, единицы массы (грамм, килограмм) оказываются для целей термодинамики менее удобны, чем химическая единицы массы — моль. *Молем*, или *граммолекулой*, называют количество вещества, содержащее столько граммов, как велик его молекулярный вес. Моль любого вещества содержит, как известно, $N_A = 6{,}0247 \cdot 10^{23}$ молекул («число Авогадро»).

В случае смеси нескольких веществ можно говорить лишь о среднем молекулярном весе — понятие, в сущности чуждое химии, но небесполезное для термодинамики.

*Средним молекулярным весом* химически неоднородного вещества (смеси, раствора, сплава и т. д.) называют молекулярный вес, который был бы присущ этому веществу, если бы оно было химически однородно и состояло из молекул, имеющих массу такую же, какова средняя масса молекул, фактически содержащихся в смеси.

Пусть 1 *г* смеси состоит из $q_1$ долей грамма некоторого первого вещества с молекулярным весом $M_1$, $q_2$ долей грамма второго вещества с молекулярным весом $M_2$ и т. д. Так как моль содержит $N_A$ молекул, то 1 *г* первого вещества содержит $N_A/M_1$ молекул, а $q_1$ долей грамма содержат $(q_1/M_1)\,N_A$ молекул; $q_2$ долей грамма второго вещества содержат $(q_2/M_2)\,N_A$ молекул и т. д. Следовательно, в 1 *г* заданной смеси находится $\left(\frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2} + \ldots\right) N_A$ молекул.

Пусть $M$ есть средний молекулярный вес смеси. В одном моле содержится $N_A$ молекул, значит, число молекул в 1 *г* смеси равно $N_A/M$. Следовательно,

$$\frac{N_A}{M} = \left(\frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2} + \ldots\right) N_A$$

или

$$M = 1 \Big/ \left(\frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2} + \ldots\right), \tag{1.1}$$

где $q_1 + q_2 + \ldots = 1$. Эта формула служит для вычисления среднего молекулярного веса, когда задан весовой состав смеси.

Например, воздух по весу состоит (приближенно) из 76% азота, 23% кислорода и 1% аргона. Молекулярный вес азота, округляя, примем

равным 28 и аргона 40. Средний молекулярный вес воздуха находим по формуле

$$M_{\text{возд}} = 1 \Big/ \left(\frac{0{,}76}{28} + \frac{0{,}23}{32} + \frac{0{,}01}{40}\right) = 28{,}9.$$

Если бы средний молекулярный вес смеси являлся величиной среднеарифметической по отношению к молекулярным весам веществ, составляющих смесь (вычисляемую с учетом количественного участия этих веществ в составе смеси), то была бы справедлива формула

$$M = q_1 M_1 + q_2 M_2 + \ldots + q_n M_n \text{ (неверная формула!).}$$

В действительности, как мы видели, средний молекулярный вес химически неоднородного тела есть величина среднегармоническая по отношению к молекулярным весам составляющих веществ (конечно, вычисляемая с учетом их количественного участия в составе смеси):

$$\frac{1}{M} = \frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2} + \ldots + \frac{q_n}{M_n} \text{ (верная формула).}$$

Объем, занятый одним молем вещества, называют его *мольным объемом*. По закону Авогадро все идеальные газы независимо от их химической природы при равных температурах и равных давлениях имеют одинаковый мольный объем. При температуре $t = 0°$ С и при нормальном атмосферном давлении объем моля любого идеального газа равен

$$v_0 = 22{,}41 \text{ } л.$$

В термодинамике изучаются по преимуществу процессы в системах неподвижных тел. Силы, действующие на эти тела, должны уравновешиваться вокруг центра тяжести. Поэтому в термодинамике напряженность внешних сил измеряют *давлением*, которое силы производят на единицу поверхности тела. Но действие равно противодействию, и давление, оказываемое телом на сжимающую его оболочку, равно, а по знаку противоположно давлению, которое эта оболочка производит на тело. Принято буквой $p$ обозначать давление, которое тело оказывает на оболочку; оно положительно, когда тело сжато и когда, следовательно, давление направлено наружу, и оно отрицательно, когда тело всесторонне растянуто. Чаще всего давление выражают в технических атмосферах или в физических атмосферах.

*Технической атмосферой* (*ат* или *кГ/см*$^2$) называется давление в один килограмм на квадратный сантиметр. *Физической атмосферой* (*атм*) называется давление веса столба ртути высотой в 76 *см* при 0° С. В обоих случаях имеется в виду вес на уровне моря и на широте 45°. Плотность ртути при 0° С равна 13,595 *г/см*$^3$. Умножая это число на 76, найдем, что столб ртути с поперечным сечением в 1 *см*$^2$, высотой в 76 *см* весит 1033,3 *г*. Следовательно,

$$p \text{ (в } кГ/см^2) = 1{,}0333 \text{ } (p \text{ в } атм).$$

В интернациональной системе единиц (СИ) давление измеряется в ньютонах на квадратный метр. В системе сантиметр — грамм — секунда единицей давления служит давление в одну дину на квадратный сантиметр или же в миллион раз большее давление, получившее название бар:

$$1 \text{ } бар = 10^6 \text{ } дин/см^2 = 10^5 \text{ } н/м^2.$$

Один килограмм весит на высоте уровня моря и на широте 45° 980 665 *дин*. Следовательно,

$$p \text{ (в } барах) \approx 0{,}980_7 \text{ } (p \text{ в } кГ/см^2).$$

### 1.4. Работа расширения

Какова бы ни была форма поверхности, ограничивающей объем, занятый телом, элементарная работа, выполняемая телом в процессе *равновесного* расширения, всегда равна произведению давления на элементарное приращение объема:

$$\delta A = p\,dv. \tag{1.2}$$

Действительно, допустим, что рассматриваемое тело заключено в горизонтально расположенный цилиндр и удерживается при заданном значении своего объема подвижным поршнем, который может перемещаться внутри цилиндра без трения. При равновесном состоянии давление направлено перпендикулярно к поверхности оболочки, следовательно, на поршень действует со стороны тела сила, равная произведению давления $p$ на площадь поршня $s$. Нужно представить себе, что расширение происходит *равновесно*, т. е. при бесконечно малом отклонении состояния тела от равновесного состояния. Это расширение может быть вызвано или осторожным медленным нагреванием, или постепенным уменьшением силы, удерживающей поршень. Произведение силы $p \cdot s$ на элементарное перемещение поршня $dl$ равно элементарной работе расширения $\delta A = p \cdot s\,dl$. Но $s dl$ есть не что иное, как приращение объема $dv$, следовательно, $\delta A = p\,dv$.

Случай, когда поверхность тела имеет произвольную форму, легко свести к предыдущему. С этой целью можно мысленно разбить поверхность, ограничивающую тело, на бесконечно малые площадки и подсчитать работу, производимую всеми этими площадками при их, вообще говоря, неодинаковом перемещении при расширении и сжатии тела. Проще, однако, вообразить, что рассматриваемое тело погружено в абсолютно несжимаемую жидкость, налитую в цилиндр, так что расширение тела на объем $dv$ вызовет перемещение поршня, который произведет работу, равную произведению $p\,dv$.

Если давление тела на поршень не равно $p$, то происходит неравновесное расширение. Обозначим через $p_{эфф}$ то среднее давление, которое тело фактически оказывает на поршень в момент расширения. Повторив приведенные рассуждения, находим, что при неравновесном расширении или сжатии

$$\delta A_{неравн} = p_{эфф} dv. \tag{1.3}$$

Предоставляя телу возможность быстро увеличить свой объем, мы должны резко понизить давление на тело ($p_{эфф} < p$). Поэтому при неравновесном расширении $\delta A_{неравн} < p\,dv$.

В предельном случае мы можем совершенно устранить силы, уравновешивающие, хотя бы частично, давление тела ($p_{эфф} = 0$): тогда тело приобретает возможность расширяться, не производя работы. Таков, например, случай расширения воздуха в пустоту.

Чтобы вызвать быстрое сжатие, мы должны приложить к телу силы, значительно превышающие его равновесное давление ($p_{эфф} > p$). Поэтому при неравновесном сжатии абсолютное значение $\delta A_{неравн}$ всегда больше абсолютного значения произведения $p\,dv$. Но так как в данном случае эти величины отрицательны ($dv < 0$), то, следовательно, алгебраически и в этом случае $\delta A < p\,dv$. Таким образом, мы видим, что для процессов неравновесного расширения и сжатия всегда

$$\delta A_{неравн} < p\,dv.$$

Работа, производимая телом при равновесном расширении от объема $v_1$ до объема $v_2$, равна

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv. \tag{1.4}$$

Графически в диаграмме $(p, v)$ работа равновесного расширения изображается площадью, которая расположена под кривой $p = f(v)$, характеризующей «путь перехода». Площадь, изображающую работу, принято рассматривать как величину алгебраическую — положительную, если тело расширяется, производя работу $(\delta A > 0)$, и отрицательную, если тело сжимается, потребляя работу $(\delta A < 0)$.

### 1.5. Тепловое равновесие и температура

Температура является важнейшим термодинамическим параметром. Своим существованием температура как величина обязана статистической закономерности, господствующей над молекулярными явлениями. Законы статистики обусловливают особый вид равновесия — *тепловое равновесие* тел, а факт теплового равновесия влечет представление о *температуре*.

Если бы тело человека было не восприимчиво к ощущениям тепла и холода, то «степень нагретости» как понятие физиологическое для нас не существовало бы (как не существует, например, физиологического восприятия «степени намагниченности»). Но это не отразилось бы на физическом смысле разности температур как меры отклонения тел от теплового равновесия друг с другом. Неизменной осталась бы также роль, которую температура играет в явлениях природы и в технике, хотя в обыденной жизни, в быту она заняла бы менее заметное место, такое как показания барометра.

В физике для характеристики степени отклонения тела от состояния равновесия служит понятие о «разности уровней». Это понятие иногда имеет геометрический смысл (разность высот), но чаще — энергетический (разность потенциалов). Понятие «разность уровней» универсально, но конкретное его содержание неодинаково для разных видов равновесия. В случае отклонения от состояния теплового равновесия «разностью уровней» служит разность температур. Поэтому между температурой и потенциалом существуют некоторые черты сходства. Но тепловое равновесие по самой сути своей (по статистической своей основе) отлично от других видов равновесия. Поэтому аналогия между температурой и потенциалом поверхностна; все действительно важные и интересные свойства температуры начинаются там, где эта аналогия кончается.

Во избежание недоразумений нужно пояснить здесь смысл некоторых слов, которые будут часто встречаться.

Про тела говорят, что они приведены к *термическому соприкосновению*, если тем или иным способом для них обеспечена возможность теплообмена, причем, однако, вещества, входящие в состав одного тела, не могут проникать внутрь другого. Можно представить себе, что при термическом соприкосновении тела остаются разъединенными теплопроводной *диатермической* перегородкой, непроницаемой для веществ, входящих в состав этих тел, и химически индифферентной по отношению к ним. Заметим, что нет необходимости, чтобы тела, заключенные в теплопроводные оболочки, непосредственно примыкали друг к другу. Тепловое излучение обеспечивает возможность теплообмена и тогда, когда они разъединены и находятся в пустоте или в среде, проницаемой для лучистой энергии.

Когда возможность теплообмена устранена, говорят, что тела *термически изолированы*. Можно представить себе при этом, что каждое тело заключено в оболочку, непроницаемую для тепла (в *адиабатную оболочку*).

Если два или несколько тел приведены в термическое соприкосновение друг с другом и если тела эти, будучи изолированы от окружающего мира, пребывают в равновесии (в том смысле, что никакими измерениями не может быть обнаружено изменение с течением времени их состояния), говорят, что они находятся в *тепловом равновесии*. Можно сказать также, что они находятся в *термическом*, или *температурном*, *равновесии*. Эти три термина равнозначны.

Если вдуматься в только что приведенное определение понятия теплового равновесия, то станет ясно, почему факт теплового равновесия обязывает нас ввести представление о температуре. Предположим, что температура пока еще не входит в число величин, способы измерения которых нам известны. Чтобы решить вопрос, достигнуто тепловое равновесие или нет, надо мобилизовать все доступные нам способы измерения и с их помощью проконтролировать, не изменяются ли во времени объем тел, давление, наэлектризованность, намагниченность и другие величины. Если все они неизменны, значит, имеется тепловое равновесие; если хотя бы одна из этих величин изменится, значит, тепловое равновесие еще не достигнуто. Научившись измерять разность температур, мы приобретаем возможность при решении поставленного вопроса заменять одним этим измерением всю совокупность измерений всех остальных величин, характеризующих состояние тел.

Из сделанных определений следует, что при теплообмене без теплового равновесия происходит изменение по меньшей мере одного из параметров состояния, не считая температуры. Иначе говоря, когда какое-либо тело нагревается или охлаждается, непременно *должна изменяться помимо температуры еще хотя бы одна из величин, характеризующих состояние тела.* Это, во-первых, позволяет установить способы измерения температуры; во-вторых, приводит нас к теореме о существовании *уравнения состояния*, т. е. к утверждению, что для любого тела всегда существует некоторая функциональная зависимость между температурой и всеми остальными параметрами, определяющими состояние тела.

Все важнейшие способы измерения температуры могут считаться основанными на двух следующих аксиомах о тепловом равновесии.

Возьмем какие угодно и сколько угодно тел, обеспечим между ними возможность теплообмена и изолируем их от посторонних воздействий. Рано или поздно между ними неизбежно установится тепловое равновесие. Эта истина известна всякому, она подтверждается повседневно наблюдаемыми фактами. Это — *первая аксиома* о тепловом равновесии.

Приведем холодный ртутный термометр в соприкосновение с одной лишь каплей горячей воды. Ртуть едва начнет расширяться, как вода уже остынет. Если термометр был выставлен перед тем на мороз, капля может превратиться в крупинку льда. Опуская холодный термометр в большой сосуд с горячей водой, мы замечаем, что тепловое равновесие устанавливается без того, чтобы состояние воды заметно изменилось. Если вместо небольшого кусочка льда, который успевает растаять в комнате, не вызывая заметного охлаждения воздуха, мы завалим весь пол в комнате крупными глыбами льда, комната промерзнет, тогда как лед лишь увлажнится с поверхности.

Возьмем вообще два любых тела и приведем их в термическое соприкосновение друг с другом, изолировав их от внешних воздействий. Если состояния их не были специально подобраны так, чтобы между ними уже имелось тепловое равновесие, то в связи с теплообменом, как явствует из первой аксиомы, возникнет процесс взаимного приспособления тел друг к другу и в результате состояние каждого из них изменится, причем для каждого тела оно изменится (в некоторых пределах) тем резче, чем в меньшей массе было взято данное тело в сравнении с массой другого тела. Это — *вторая аксиома* о тепловом равновесии.

*Эмпирической температурой* тела называют установленную опытным путем меру отклонения термодинамического состояния тела от состояния теплового равновесия с тающим льдом, находящимся под давлением в одну физическую атмосферу.

Приведенное определение, однако, не полно; в нем ничего не сказано, как и з м е р я е т с я температура. Изберем произвольно одно из веществ; назовем его *термометрическим веществом.* Приведем кусок этого вещества в терми-

ческое соприкосновение с испытуемым телом, температуру которого мы хотим измерить. Предположим, что термометрическое вещество взято в массе, весьма малой в сравнении с массой испытуемого тела. Тогда теплообмен не повлечет за собой заметного изменения состояния испытуемого тела и, следовательно, не изменит существенно его температуру. Температура же термометрического тела будет расти или падать до тех пор, пока не сравняется с температурой испытуемого тела. Поставим термометрическое тело раз и навсегда в такие условия, чтобы все параметры, кроме одного, избранного нами, либо оставались при нагревании и охлаждении неизменными, либо (если им предоставлена возможность изменяться) находились в полной зависимости от избранного параметра. Тогда избранный параметр может служить для установления числового значения эмпирической температуры; поэтому его называют *термометрическим параметром*. Это может быть объем тела, или его давление, или электрическое сопротивление, или какая-либо другая величина.

В 1877 г. Международный комитет мер и весов постановил для установления *нормальной шкалы эмпирической температуры* избрать: в качестве термометрического вещества — водород, в качестве термометрического параметра — давление, в качестве единицы измерения — градус Цельсия. При этом было сделано соглашение: в термометрах, предназначенных для установления нормальной шкалы по относительным приращениям давления водорода, поддерживать при нагревании и охлаждении объем, занятый водородом, строго постоянным и наполнять эти термометры водородом такой плотности, чтобы при температуре таяния льда (при 0° С) давление водорода в термометре было равно 1000 *мм* рт. ст. Выбор пал на водородную шкалу потому, что численные значения эмпирической температуры в водородной шкале, установленной указанным образом, отличаются от численных значений абсолютной температуры, о которой речь будет позже, для всех температур почти на одну и ту же величину, а именно

$$T \approx t + 273{,}15,$$

где $T$ — абсолютная температура в градусах Цельсия, $t$ — эмпирическая температура, измеренная по нормальной водородной шкале.

Ртутные, спиртовые и другие термометры градуируют в нормальной шкале водородного термометра; их приводят в тепловое равновесие при различных температурах с водородным термометром и отмечают на них положения столбиков жидкостей при одном градусе, двух градусах и т. д., отсчитанных по водородному термометру. Понятно, что при этом расстояния между смежными черточками на шкале жидкостного термометра окажутся, вообще говоря, уже неодинаковыми. Неудобства, связанные с использованием газовых термометров, были устранены постановлениями международных конференций мер и весов в 1927 и 1944 гг. Этими постановлениями было рекомендовано при калибровке термометров определять температуры по изменению (при нагревании и охлаждении) электрического сопротивления платины; были также детализированы правила термометрии.

Лучшие ртутные термометры позволяют измерять температуру с точностью до одной тысячной доли градуса. В ртутных термометрах, предназначенных для измерения температур в интервале от 300 до 500° С, капилляр над ртутью заполняется азотом под давлением нескольких атмосфер. В технике широкое применение имеют ртутно-пружинные термометры, в которых ртуть, заключенная в стальную трубку, при тепловом расширении нажимает на спиральную пружину, соединенную со стрелкой, вращающейся на оси и указывающей численные значения температур по циферблату. Эти термометры часто бывают снабжены длинным капилляром (до 50 *м*), позволяющим установить температурный циферблат на значительном расстоянии от печи или трубопровода, температура которых измеряется. Для измерения низких температур применяются термометры, содержащие какую-либо жид-

кость, замерзающую при очень низкой температуре. Такой жидкостью часто служит пентан; пентановые термометры пригодны для измерения температур до —200° С с точностью до десятых долей градуса. Для более точных измерений низких температур обычно пользуются «термометрами сопротивления», действие которых основано на зависимости электрического сопротивления металлов от температуры. Для измерения высоких температур служат электрические пирометры (до 1700° С), которые позволяют определять температуру по величине электродвижущей силы, возникающей при нагревании места спая двух металлов. Измерение еще более высоких температур осуществляется при помощи оптических пирометров.

### 1.6. Термодинамика идеальных газов

Известно, что для разреженных газов справедливы законы Бойля, Гей-Люсака и Джоуля. По закону Бойля при изотермическом сжатии или расширении газа давление изменяется обратно пропорционально объему, т. е.

$$pv = \text{const}. \tag{1.5}$$

По закону Гей-Люсака нагревание газа на 1° С при постоянном давлении $p$ влечет за собой его расширение на 1/273,15 часть того объема $v_{0,p}$, который он занимает при 0° С и при том же давлении $p$:

$$v - v_{0,p} = \frac{v_{0,p}}{273{,}15}\, t. \tag{1.6}$$

В совокупности законы Бойля и Гей-Люсака дают уравнение Клапейрона — Менделеева

$$pv = \nu RT, \tag{1.7}$$

где $\nu$ — число молей, содержащихся в объеме $v$; $R$ — универсальная газовая постоянная; $T$ — абсолютная температура.

На трехосной диаграмме ($p$, $v$, $t$) уравнение (1.7) изображается поверхностью, каждое сечение которой плоскостью перпендикулярно к оси $t$, т. е. каждая изотерма является гиперболой. Нетрудно сообразить, что сама поверхность представляет собой как бы бесконечно высокую гору (рис. 1) с прямолинейным скатом к осям $p$ и $v$, крутизна которого равномерно возрастает, если удаляться по оси $p$ или $v$ от начала координат. На рис. 2 изображены изотермы газа по уравнению (1.7) в проекции на координатную плоскость ($p$, $v$); возрастающим температурам соответствуют изотермы, более удаленные от начала координат. При вычерчивании был взят равный масштаб для численных значений $p$ и $v$, поэтому изотермы имеют вид равнобоких гипербол. Оси $p$ и $v$ служат для всех изотерм асимптотами.

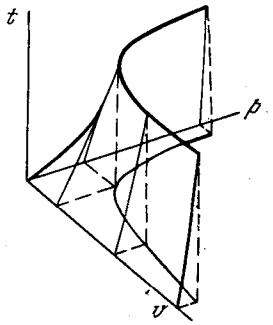



Рис. 1. $p - v - t$-поверхность для идеального газа

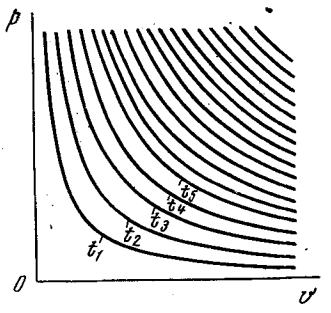



Рис. 2. Изотермы идеального газа ($t_1 < t_2 < t_3 < \ldots$)

Таблица 1

**Численное значение $R$ в различных единицах**

| Единица измерения | | $p_0$ в единицах, указанных в первом столбце | $v_0$ в единицах, указанных во втором столбце | $R$ |
|---|---|---|---|---|
| $p$ | $v$ | | | |
| *дин/см²* | *см³* | 1 013 250 | 22 410 | $8{,}315 \cdot 10^7$ *эрг/град·г-моль* |
| *кГ/см²* | *см³* | 1,0333 | 22 410 | 84,80 *кГ·см/град·г-моль* |
| *кГ/м²* | *м³* | 10 333 | 0,02241 | 0,848 *кГ·м/град·г-моль* |
| *атм* | *см³* | 1 | 22 410 | 82,06 *атм·см³/град·г-моль* |
| *атм* | *л* | 1 | 22,41 | 0,08206 *атм·л/град·г-моль* |
| *мм* рг. ст. | *см³* | 760 | 22 410 | $6{,}237 \cdot 10^4$ *мм* рг. ст.·*см³/град·г-моль* |

Численное значение универсальной газовой постоянной зависит от выбора единиц для давления, объема и температуры; применяя уравнение Клапейрона — Менделеева к состоянию газа при 0° С ($T_0 = 273{,}15$) и при давлении $p_0$ в одну атмосферу, когда $v_0 = \nu \cdot 22{,}41$ *л*, имеем

$$R = \frac{p_0 v_0}{273{,}15} = 0{,}08206 \ \textit{атм·л/град·г-моль}. \qquad (1.8)$$

Численные значения универсальной газовой постоянной, вычисленные по (1.8) для различных единиц измерения $p$ и $v$, даны в табл. 1.

Заметим, что в действительности объем $v_0$, занимаемый одним молем газа при нормальных условиях, для большинства газов не вполне точно равен 22,41 *л* (например, для кислорода и азота он немного меньше, для водорода — несколько больше). Если это учесть при вычислении $R$, то обнаружится некоторое расхождение в численном значении $R$ для различных по химической природе газов. Так, для кислорода вместо $8{,}315 \cdot 10^7$ *эрг/град·г-моль* получается $8{,}312 \cdot 10^7$, для азота $8{,}314 \cdot 10^7$, для водорода $8{,}316 \cdot 10^7$. Это несовпадение находится в связи с тем, что вообще все газы даже при обычной плотности не вполне точно следуют законам Бойля и Гей-Люсака.

В технических расчетах массу газа вместо молей обычно выражают в килограммах. Пусть объем $v$ содержит $n$ килограммов газа. Коэффициент $\nu$ в уравнении Клапейрона — Менделеева означает число молей, содержащихся в объеме $v$, т. е. в данном случае в $n$ *кг* газа. Так как моль составляет $M$ граммов (где $M$ — молекулярный вес газа), то, очевидно, в 1 *г* газа содержится $1/M$ долей моля и, следовательно, в $n$ *кг* газа содержится

$$\nu = n \cdot 1000/M \quad \textit{молей}.$$

Стало быть, для технических расчетов в килограммах уравнение (1.7) можно записать так:

$$pv = n \cdot BT, \quad \text{где} \quad B = \frac{1000}{M} R. \qquad (1.9)$$

Постоянную величину $B$ называют *удельной* (или *характеристической*) газовой постоянной.

Поскольку все реальные газы в той или иной мере (и притом неодинаково) отступают от закона Авогадро и в противоречие с этим законом имеют не вполне тождественные объемы для одного моля при нормальных условиях, то при более точных расчетах пользуются характеристическими газовыми постоянными, полученными не из универсальной газовой постоянной, а вычисленными непосредственно из плотностей газов при нормальных условиях по формуле $B = p_0 v_0/273{,}15$, где $p_0 = 1$ *атм* и $v_0$ — объем 1 *кг* газа при 1 *атм* и 0° С. Для газов, которые даже при небольших степенях сжа-

тия показывают заметное отклонение от уравнения (1.9), вычисление характеристической постоянной проводят методом графической экстраполяции.

Значения характеристических газовых постоянных $B$ некоторых веществ для случая, когда давление в уравнении выражено в килограммах на квадратный метр, а объем выражен в кубических метрах, приведены ниже:

| Вещество | $B$, *кГм/град·кг* | Вещество | $B$, *кГм/град·кг* |
|---|---|---|---|
| $H_2$ . . . . | 422,6 | $SO_2$ . . . . . | 13,15 |
| $O_2$ . . . . | 26,47 | $CH_4$ . . . . . | 52,95 |
| $N_2$ . . . . | 30,13 | $C_2H_4$ . . . . | 30,26 |
| NO . . . . | 28,19 | $H_2O$ . . . . . | 47,06 |
| $N_2O$ . . . . | 19,20 | $C_2H_5OH$ . . . | 18,42 |
| CO . . . . | 39,26 | $C_6H_6$ . . . . | 10,86 |
| $CO_2$ . . . . | 19,14 | Воздух . . . | 29,27 |

Как известно, по закону Джоуля внутренняя энергия $U$ (см. стр. 55) идеального газа пропорциональна абсолютной температуре, т. е.

$$U = \nu C_v T. \tag{1.10}$$

Это означает, что теплоемкость $C_v$ идеального газа при постоянном объеме есть величина постоянная, не зависящая ни от температуры, ни от плотности газа. По классической статистике теплоемкость одного моля всех одно-, двух- и многоатомных газов равна соответственно:

$$C_v = \frac{3}{2} R \approx 3 \text{ } кал;$$

$$C_v = \frac{5}{2} R \approx 5 \text{ } кал;$$

$$C_v = 3R \approx 6 \text{ } кал.$$

Последнее значение обычно плохо оправдывается.

Теплота, необходимая для нагревания одного моля газа на 1° при постоянном давлении, т. е. теплоемкость газа при постоянном давлении $C_p$, превышает теплоемкость газа при постоянном объеме $C_v$ на величину работы $p\ (v_2 - v_1)$, которую газ производит вследствие расширения, когда при неизменном давлении его нагревают на 1°.

Поскольку $T_2 - T_1 = 1°$, то по уравнению Клапейрона — Менделеева

$$p(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1) = R.$$

Стало быть, для газов любой атомности

$$C_p - C_v = R \tag{1.11}$$

— уравнение Р. Майера.

При изотермическом расширении газа его внутренняя энергия остается неизменной и газ производит работу, равную тому количеству тепла, которое требуется сообщить, чтобы при расширении температура газа осталась неизменной. Исходя из общего выражения работы расширения $A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv$ и учитывая, что по уравнению Клапейрона — Менделеева $p = \nu \frac{RT}{v}$, получаем важную для приложений термодинамики формулу изотермической работы газа

$$A_t = Q_t = \nu RT \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{1.12}$$

В общем случае теплота $Q$, сообщаемая телу, идет на увеличение внутренней энергии и на производство работы $A$. При бесконечно малом измене-

нии состояния $\delta A = p\,dv$ и

$$\delta Q = dU + pdv. \tag{1.13}$$

Поскольку для идеальных газов $U = \nu C_v T$, то

$$\delta Q = \nu C_v dT + pdv.$$

Если равновесное расширение или сжатие газа происходит адиабатно, т. е. без притока или отнятия тепла ($\delta Q = 0$), то очевидно, что изменение температуры и объема в этом случае описывается уравнением

$$\delta Q = \nu C_v dT + pdv = 0.$$

Проинтегрируем это уравнение. Для этого разделим переменные, что легко достигается подстановкой $p = \nu \frac{RT}{v}$ и почленным делением на $T$:

$$\frac{\delta Q}{T} = \nu C_v \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dv}{v} = 0.$$

Учитывая, что $dx/x$ есть дифференциал натурального логарифма $x$, мы видим, что правую часть написанного выражения можно получить, если, во-первых, продифференцировать функцию

$$S = \nu (C_v \ln T + R \ln v + a), \tag{1.14}$$

где $a = \text{const}$, и, во-вторых, принять, что функция $S$ при равновесном адиабатном расширении или сжатии остается неизменной ($dS = 0$). Эта функция $S$ есть *энтропия* идеального газа.

Потенцируя найденное соотношение между $T$ и $v$ при равновесном адиабатном расширении или сжатии газа, получаем для одного моля ($\nu = 1$)

$$T \cdot v^{\varkappa - 1} = \text{const} = \exp \frac{S - a}{C_v}, \tag{1.15}$$

где для удобства сопоставления с последующими формулами введено обозначение

$$\varkappa = \frac{C_p}{C_v} \text{ и, стало быть, } \varkappa - 1 = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{R}{C_v}.$$

Выведенная зависимость между $T$ и $v$ при равновесном адиабатном процессе представляет собой одно из уравнений Пуассона для адиабаты газа. Два других уравнения Пуассона (для адиабат газа) определяют зависимость между $p$ и $v$ и между $T$ и $p$. Соответственно и энтропия газа может быть представлена как функция этих параметров.

Подставим в формулу (1.14) для $S$ под знак логарифма вместо объема его выражение по уравнению Клапейрона — Менделеева $v = \nu \frac{RT}{p}$. Логарифмируя, получим три члена. Первый из них $R \ln \nu R$ объединим с константой $a$ и обозначим сумму их через $a_1$. Второй член $R \ln T$ соединим с первым членом уравнения $C_v \ln T$, вынесем за скобки $\ln T$ и учтем, что $C_v + R = C_p$. Таким образом, находим

$$S = \nu (C_p \ln T - R \ln p + a_1),$$

где

$$a_1 = a + R \ln \nu R = \text{const}. \tag{1.16}$$

Отсюда, потенцируя, получаем второе уравнение Пуассона

$$\frac{T}{p^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}} = \text{const} = \exp \frac{S - a_1}{C_p}, \tag{1.17}$$

где по-прежнему

$$\varkappa = \frac{C_p}{C_v}, \text{ а } \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} = \frac{C_p - C_v}{C_p} = \frac{R}{C_p}.$$

Возвращаясь опять к первой формуле для $S$ (1.14), заменим в ней абсолютную температуру ее выражением из уравнения Клапейрона — Менделеева $T = \frac{pv}{\nu R}$. Логарифмируя, получаем три члена. Первый из них $C_v \ln p$. Второй член $C_v \ln v$ соединим с $R \ln v$, вынесем за скобки $\ln v$ и учтем, что $C_v + R = C_p$. Третий член — $C_v \ln \nu R$ объединим с константой $a$ и обозначим их алгебраическую сумму через $a_2$. Таким образом получим:

$$S = \nu (C_v \ln p + C_p \ln v + a_2), \tag{1.18}$$

где

$$a_2 = a - C_v \ln \nu R = \text{const}.$$

Потенцируя, находим третье уравнение Пуассона, определяющее вид адиабат газа в диаграмме $(p, v)$:

$$pv^{\varkappa} = \text{const} = \exp \frac{S - a_2}{C_v}. \tag{1.19}$$

Так как всегда $\varkappa > 1$, то, сопоставляя (1.19) с уравнением изотерм газа (1.5), мы видим, что в диаграмме $(p, v)$ адиабаты круче спадают к оси объемов, чем изотермы.

В табл. 2 приведены теоретические значения $\varkappa$ и других показателей степени в уравнениях Пуассона для газов разной атомности.

Таблица 2

**Значения $\varkappa$ и $f(\varkappa)$ для газов разной атомности**

| Газ | $\varkappa$ | $\varkappa - 1$ | $\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}$ | $\frac{1}{\varkappa - 1} = \frac{C_v}{R}$ |
|---|---|---|---|---|
| Одноатомный . . . . . | 5/3 | 2/3 | 2/5 | 3/2 |
| Двухатомный . . . . . | 7/5 | 2/5 | 2/7 | 5/2 |
| Многоатомный . . . . . | 8/6 | 2/6 | 2/8 | 6/2 |

Уравнения Пуассона по смыслу их вывода приложимы только к *равновесному* адиабатному процессу. Для расчета быстрого (а значит, и *неравновесного*) адиабатного сжатия или расширения уравнениями Пуассона, по сути дела, пользоваться нельзя. Резко, ударом увеличивая нагрузку на поршень, удерживающий газ в цилиндре, мы затрачиваем на сжатие газа больше работы, чем потребовалось бы при осторожном, постепенном увеличении нагрузки; в связи с этим температура газа будет возрастать быстрее, чем это следует по уравнению Пуассона. При неравновесном расширении газ производит меньшую работу, чем мог бы произвести (при равновесном расширении), и поэтому температура будет падать медленнее.

Для расчета неравновесных (быстро протекающих) адиабатных процессов на практике часто пользуются уравнениями, тождественными по виду с уравнениями Пуассона, с тем, однако, существенным отличием, что величину $\varkappa$, которая в уравнениях Пуассона означает отношение теплоемкостей $C_p/C_v$, рассматривают просто как некоторую эмпирическую константу и подбирают такое значение для нее, при котором эти, в сущности незаконно применяемые, уравнения дают наилучшее согласие с показаниями опыта.

Когда сжатие или расширение тела происходит без притока или отдачи тепла, все равно — равновесно или же неравновесно, то работа производится телом за счет внутренней энергии

$$A = U_1 - U_2.$$

Чтобы реализовать, хотя бы приближенно, условия равновесного адиабатного сжатия или расширения, надо, понятно, изолировать тело в тепловом отношении от окружающих тел, например поместить тело в цилиндр, подвешенный внутри другого цилиндра, который отделен от первого безвоздушным промежутком. Легче осуществить неравновесное адиабатное сжатие или расширение. При крайне быстром сжатии тело не успевает отдать заметное количество тепла окружающей среде, и поэтому приближенно можно считать, что крайне быстрое сжатие происходит адиабатно. На этом основании прилагают, например, формулу адиабатной работы к сжатию горючей смеси в цилиндре двигателя внутреннего сгорания.

Для газов работу адиабатного расширения можно вычислить по падению температуры. Действительно, по закону Джоуля для $\nu$ молей газа

$$U_1 - U_2 = A = \nu C_v (T_1 - T_2). \qquad (1.20)$$

Если адиабатное расширение или сжатие протекало равновесно, то согласно уравнениям Пуассона, которые были пояснены выше, должно иметь место следующее соотношение между параметрами состояния газа в начале и в конце процесса:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}.$$

Воспользовавшись этим соотношением, напишем две формулы, часто применяемые на практике для вычисления работы адиабатного расширения газа. С этой целью в выражении (1.20) вынесем $T_1$ за скобки и заменим $C_v$ через $R/(\varkappa-1)$. Далее, вместо отношения абсолютных температур $T_2/T_1$ подставим соответствующую степень отношения давлений или обратного отношения объемов. Таким образом, находим:

$$A = \nu \frac{RT_1}{\varkappa - 1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa-1}\right], \qquad (1.21)$$

$$A = \nu \frac{RT_1}{\varkappa - 1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}\right]. \qquad (1.22)$$

Эти формулы справедливы для идеального газа. На практике их применяют и к реальным газам и вычисляют по ним работу быстрого (значит, неравновесного) адиабатного расширения или сжатия, достигая согласия с опытом путем подбора константы $\varkappa$. Этими формулами широко пользуются, например, при расчете газомоторов.

### 1.7. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Формулы термодинамики идеальных газов в применении к реальным газам пригодны только для приближенных расчетов. Составление точного уравнения состояния сжатых газов и паров является делом весьма сложным, требующим большого числа измерений, причем обычно не удается свойства разных паров выразить простыми однотипными уравнениями состояния. Если ограничиваться качественной характеристикой термодинамических свойств паров, то особого внимания заслуживает уравнение состояния

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \qquad (1.23)$$

предложенное в 1873 г. голландским физиком Ван-дер-Ваальсом. Это уравнение отличается от уравнения Клапейрона — Менделеева двумя поправками: *объемной поправкой* $b$ и поправкой на так называемое *внутреннее давление* $a/v^2$. По мысли Ван-дер-Ваальса $a$ и $b$ должны быть величинами постоянными, не зависящими от температуры, плотности и давления. Для химически различных веществ $a$ и $b$ имеют различные значения.

Объемная поправка в уравнении Ван-дер-Ваальса приобретает значение, когда общий объем, занятый телом, не настолько велик, чтобы в сравнении с ним можно было пренебречь той частью этого объема, которая занята самими молекулами тела. При обычной плотности газов среднее расстояние между молекулами примерно в несколько десятков раз превышает диаметр молекул. Поэтому объемная поправка существенную роль играет лишь для более сильно сжатых газов и для жидкостей.

То же самое следует сказать и о внутреннем давлении $a/v^2$, которое возникает в результате взаимного притяжения молекул. Если плотность газа велика, эти силы взаимного притяжения молекул создают давление поверхностного слоя газа на внутренние слои. В жидкостях внутреннее давление достигает тысячи и даже десятков тысяч атмосфер. Величина внутреннего давления зависит от формы поверхности (для вогнутой поверхности оно меньше, для выпуклой — больше). Этой зависимостью внутреннего давления от формы поверхности объясняются капиллярные явления. Теплота, которую необходимо затратить для испарения жидкости, тем больше, чем больше внутреннее давление жидкости. Несомненно также, что существует зависимость между внутренним давлением и давлением насыщенного пара жидкости. Вообще внутреннее давление играет исключительно важную роль в самых разнообразных явлениях.

Для разреженных газов (когда поправка на внутреннее давление $a/v^2$ мала в сравнении с $p$ и когда $b$ мало в сравнении с $v$) уравнение Ван-дер-Ваальса совпадает с уравнением Клапейрона — Менделеева. Для сжатых газов уравнение Ван-дер-Ваальса оправдывается в немногих случаях; обычно оно оказывается неточным. Оно удовлетворительно передает ход изотерм двуокиси углерода, этилена и азота, причем $a$ и $b$ имеют следующие значения:

| | | |
|---|---|---|
| для двуокиси углерода . . . | $a = 0{,}00727,$ | $b = 0{,}00192;$ |
| для этилена . . . . . | $a = 0{,}00786,$ | $b = 0{,}0024;$ |
| для азота . . . . . | $a = 0{,}00277,$ | $b = 0{,}00175$ |

(эти значения $a$ и $b$ имеют место, если за единицу объема принять объем, занимаемый газом при давлении в одну атмосферу и при 0° С, тогда $R = 1/273{,}15 = 0{,}00369$).

Чтобы получить совпадение с данными опыта и сохранить в то же время форму уравнения Ван-дер-Ваальса, необходимо в различных интервалах температур и плотности пользоваться для реальных газов различными численными значениями величин $a$ и $b$. Приходится, следовательно, признать, что эти величины являются функциями температуры и объема. Выполненное Ван Лааром обстоятельное исследование этого вопроса показывает, что зависимость $a$ и $b$ от температуры и объема сложна. Главная ценность уравнения Ван-дер-Ваальса в том, что качественно оно не теряет смысла при переходе к жидкому состоянию.

На рис. 3 изображены изотермы газа и жидкости по уравнению Ван-дер-Ваальса. При высоких температурах (см., например, изотерму $t_3$) они мало отличаются (в особенности в области больших $v$) от гипербол. При понижении температуры (см. изотерму $t_2$) заметно искривление, которое при некоторой температуре ($t_к$) приводит к перегибу изотермы в точке $K$. Эта точка изображает *критическое состояние вещества.*

Для всех температур ниже, чем $t_к$, на изотермах, вычерченных по уравнению Ван-дер-Ваальса, существует изгиб, который выражен тем резче, чем ниже температура, и имеет вид волны (см., например, на изотерме $t_1$ волну в участке $A_1A_2$, изображенную пунктиром). На этом участке изотерм наблюдается своеобразное противоречие между уравнением Ван-дер-Ваальса и данными опыта. Противоречие заключается в том, что соответствующие изотермы, вычерченные по данным опыта, имеют вместо волнового изгиба прямолинейный участок (на изотерме $t_1$ участок $A_1A_2$, изображенный сплошной линией). Этот участок изотермы, совпадающий с линией неизменного давления — с *изобарой*, означает переход вещества из жидкого состояния в газообразное.

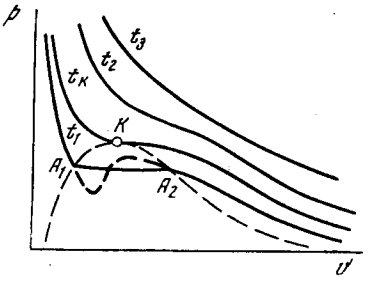


Рис. 3. Изотермы по уравнению Ван-дер-Ваальса

Пусть будут $t_1$ и $p_1$ те значения температуры и давления, при которых рассматриваемое вещество может существовать в двух находящихся друг с другом в равновесии фазах — в жидкой и газообразной (жидкость и ее насыщенный пар). И пусть точки $A_1$ и $A_2$ (рис. 3) изображают эти два состояния. Абсциссы точек $A_1$ и $A_2$ указывают значения мольного объема жидкости ($v_1$) и пара ($v_2$). Очевидно, что равновесие будет существовать при любом соотношении между количествами жидкости и пара. Возьмем $x$ долей моля жидкости и $(1 - x)$ долей моля ее насыщенного пара. Очевидно, что объем, занятый этой двухфазной системой, равен

$$v = xv_1 + (1 - x)v_2.$$

Когда $x$ изменяется от 1 до 0, $v$ возрастает от $v_1$ до $v_2$. Ясно, что точка, изображающая состояние рассматриваемой двухфазной системы, имеющей температуру $t_1$ и давление $p_1$, находится на прямой, соединяющей точки $A_1$ и $A_2$. Если изменять соотношение взятого количества жидкостей и пара, точка, изображающая состояние системы, будет перемещаться между $A_1$ и $A_2$.

С изменением давления изменяется температура кипения, т. е. температура равновесия жидкости и пара. Таким образом, выше и ниже рассмотренной прямой $A_1A_2$ должны лежать аналогичные прямолинейные участки изотерм, изображающие испарение жидкости при давлении, большем $p_1$ и меньшем $p_1$. Вся область, очерченная на чертеже точечным пунктиром, является областью двухфазных состояний, областью равновесия жидкости и насыщенного пара. Направо от этой области вещество находится в газообразном состоянии, налево — в жидком (и твердом).

В области равновесия жидкости и пара действительные изотермы совпадают с изобарами. Спрашивается, каков же смысл волнообразного изгиба в этой области изотерм, вычерченных по уравнению Ван-дер-Ваальса? По мысли Ван-дер-Ваальса, изгиб изотермы, обозначенный на чертеже жирным пунктиром, определяет неустойчивые, так называемые *метастабильные*, состояния. Эта мысль связана с гипотезой, что процесс, изображаемый участком изгиба теоретической изотермы, означает переход жидкости в газообразное состояние *без расслоения* вещества на две фазы (хотя такой процесс никогда не был наблюден). Некоторым подтверждением этого взгляда служат действительно обнаруженные метастабильные состояния жидкости и пара. Опыт показывает, что жидкость можно перегреть перед испарением и переохладить перед замерзанием. Более того, можно сказать, что жидкость переходит в пар или в лед при нормальной для данного давления температуре лишь тогда, когда обеспечены условия, облегчающие этот переход; в противном случае закипание наступит при температуре более высокой и

замерзание — при более низкой. Загрязнение воды песчинками, а также пористость сосуда, стенки которого обычно содержат поглощенный воздух, благоприятствуют процессу кипения. Воду, тщательно очищенную от механических примесей, можно нагреть при нормальном давлении до 140° С и даже выше, после чего она вскипает со взрывом. Указанный сдвиг температуры закипания относится только к начальному моменту процесса закипания. Когда кипение уже началось, температура быстро падает до того значения, которое является нормальным для поддерживаемого во время опыта давления.

Чтобы связать идею о метастабильных состояниях с формой изотерм Ван-дер-Ваальса, следует представить себе, что в непосредственной близости к изотерме $t_1$, выше нее, проведен еще ряд изотерм. Так как все они имеют изгиб, аналогичный изображенному на чертеже пунктиром, то они, очевидно, дважды пересекут прямую $A_1A_2$ в участке, примыкающем к точке $A_1$. Следовательно, точки, расположенные на прямой $A_1A_2$ поблизости от $A_1$, должны по уравнению Ван-дер-Ваальса соответствовать более высоким температурам, чем $t_1$, и перемещение вдоль этой прямой (в начале ее) должно означать перегрев жидкости,

Чем большему давлению подвергнута жидкость, тем выше ее температура кипения, тем больше плотность ее насыщенного пара и соответственно меньше мольный объем пара. При повышении температуры изобарные участки изотерм, ограниченные слева и справа значениями мольных объемов жидкости и пара, становятся все короче и, наконец, смыкаются в точку (точка $K$ на рис. 3), где плотность жидкости и плотность насыщенного пара равны. Вся область равновесия жидкости и пара располагается, таким образом, под изобарой $p_к$, проходящей через критическую точку $K$. Вся область жидкого состояния расположена под изотермой $t_к$. Чтобы сконденсировать газ в жидкость, надо, следовательно, охлаждать его до температуры ниже критической. При этом достаточно подвергнуть газ давлению, немного большему, чем критическое давление $p_к$, и весь газ сконденсируется в жидкость; при меньшем давлении может существовать одновременно и жидкая и газообразная фаза.

*Если температура газа остается выше критической, никакое давление не может привести его к сжижению.* Настойчивые попытки сконденсировать воздух в жидкость путем повышения давления до 3000 *атм* и более, но без необходимого для этой цели сильного охлаждения предпринимались вплоть до 1869 г., когда Эндрюс, впервые экспериментально изучая изотермы $CO_2$, обнаружил существование критической температуры. Спустя четыре года Ван-дер-Ваальсом было предложено уравнение состояния, и учение о критическом состоянии приобрело должную ясность. Стало очевидным, что для конденсации газов усилия должны быть направлены не столько на повышение давления, сколько на понижение температуры.

В 1877 г. сначала Кальете (в Париже), потом Пикте (в Женеве) сконденсировали составные части воздуха — азот и кислород. Впоследствии было обнаружено, что критическая температура кислорода равна —118,8° С, а азота —147,13° С. В 1895 г. Ольшевскому и несколько позднее, в 1898 г., Дьюару удалось получить жидкий водород, критическая температура которого оказалась равной —239,91° С. И, наконец, в 1908 г. Камерлинг-Оннес (в лучшей в мире криогенной лаборатории в Лейдене) получил жидкий, а Кесом там же в 1926 г.— твердый гелий; критическая температура этого вещества оказалась равной —267,84° С. (Это наинизшая критическая температура.)

На рис. 4 показаны изотермы $CO_2$, вычерченные по экспериментальным данным. Кривая $CC'K$ представляет собой *граничную кривую*, отделяющую область равновесия жидкости и пара от области (справа) газообразной фазы; аналогично граничная кривая $BB'K$ отделяет двухфазную область от области жидкости.

Весьма ценное свойство уравнения Ван-дер-Ваальса и других уравнений состояния, построенных по тому же типу, заключается в зависимости, существующей между численными значениями констант $a$ и $b$, с одной стороны, и численными значениями термодинамических параметров, определяющими критическое состояние вещества ($p_к$, $v_к$, $t_к$),— с другой. В силу этой зависимости критические значения температуры, давления и плотности могут быть вычислены, коль скоро найдены из опыта константы $a$ и $b$, и обратно, зная критическое состояние, можно рассчитать $a$ и $b$ и построить всю систему изотерм.

Уравнение Ван-дер-Ваальса есть уравнение третьей степени относительно объема $v$. Перепишем его в следующем виде:

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \qquad (1.23')$$

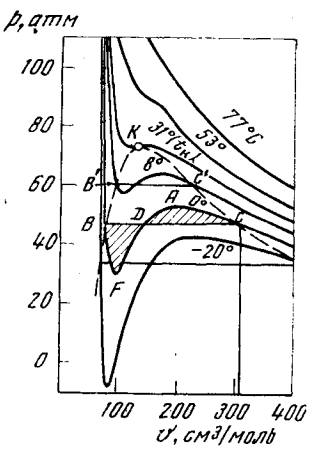



Рис. 4. Изотермы для двуокиси углерода (площади $BFD$ и $DAC$ равны)

и будем рассматривать мольный объем $v$ как величину, играющую роль основной переменной, а давление и температуру — как величины, определяющие, совместно с константами $a$ и $b$, численное значение коэффициентов уравнения. Очевидно, что уравнение (1.23′) имеет, вообще говоря, три корня ($v_1$, $v_2$, $v_3$), значение которых зависит от значений коэффициентов. При температурах выше критической два корня являются мнимыми и только один вещественный; в этой области газообразных состояний каждому значению давления и температуры, заданным совместно, соответствует одно значение мольного объема; графически это означает, что здесь любая из изотерм в одной лишь точке пересекает любую из изобар. Мы видели уже, что ниже критической изотермы расположена область равновесия жидкости и пара, где изотермы, построенные по уравнению Ван-дер-Ваальса, пересекаются с изобарами, отвечающими равновесию, в трех точках. Здесь, следовательно, для соответственно выбранных значений температуры и давления все три корня рассматриваемого уравнения являются вещественными и неодинаковыми. Близ критического состояния численные значения корней мало отличаются друг от друга, и в критической точке они совпадают.

Из алгебры известно, что уравнение третьей степени с коэффициентом, равным единице при старшем члене, может быть представлено в виде произведения

$$(v - v_1)(v - v_2)(v - v_3) = 0.$$

Для критического состояния, когда $v_1 = v_2 = v_3 = v_к$, имеем

$$(v - v_к)^3 = 0,$$

или

$$v^3 - 3v_к v^2 + 3v_к^2 v - v_к^3 = 0. \qquad (1.23'')$$

Уравнение (1.23′′) тождественно уравнению, которое получается из (1.23′), если положить $T = T_к$ и $p = p_к$.

На этом основании мы можем приравнять в указанных уравнениях коэффициенты при одинаковых степенях $v$:

$$3v_к = \frac{RT_к}{p_к} + b, \qquad 3v_к^2 = \frac{a}{p_к}, \qquad v_к^3 = \frac{ab}{p_к}.$$

Отсюда определяем $v_к$, $p_к$ и $T_к$:

$$v_к = 3b, \qquad p_к = \frac{a}{27b^2}, \qquad RT_к = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb}. \tag{1.24}$$

Из этих формул следует, что

$$\frac{RT_к}{p_к v_к} = \frac{8}{3} = 2{,}67. \tag{1.25}$$

В действительности это отношение для большинства веществ ближе к 3.7.

В гл. VIII приведены более подробные сведения и указан более общий вывод формул типа (1.24), пригодный и для других уравнений состояния.

### 1.8. Уравнения Дитеричи, Бертело, Камерлинг-Оннеса

В 1899 г. Дитеричи предложил несколько видоизменить уравнение Ван-дер-Ваальса. По Ван-дер-Ваальсу, каков бы ни был закон взаимодействия молекул, давление поверхностного слоя вещества на внутренние слои должно быть пропорционально, во-первых, числу «притягивающих молекул», стремящихся вовлечь любую молекулу, находящуюся в поверхностном слое, внутрь тела, т. е. пропорционально плотности, и, во-вторых, оно должно быть пропорционально числу «притягиваемых молекул», расположенных в поверхностном слое, т. е. еще раз должно быть пропорционально плотности. Следовательно, в результате внутреннее давление должно быть пропорционально квадрату плотности, или, иначе, обратно пропорционально квадрату мольного (или удельного) объема.

Дитеричи внес в это рассуждение поправку. Он прежде всего обратил внимание на различие понятий объемной, поверхностной и линейной плотности. Линейная плотность, пропорциональная числу молекул, расположенных вдоль линии, равна кубическому корню из объемной плотности. Поверхностная плотность, пропорциональная числу молекул, расположенных на поверхности, равна квадрату кубического корня из объемной плотности. Дитеричи указал, что, выясняя зависимость внутреннего давления от плотности, надо число «притягивающих молекул», распределенных внутри объема, считать, как это и было сделано выше, пропорциональным объемной плотности, но число «притягиваемых молекул», расположенных в поверхностном слое, следует считать пропорциональным поверхностной, а не объемной плотности. Это верно, если разуметь под «слоем притягиваемых молекул» поверхностный мономолекулярный слой, т. е. слой, толщина которого не превышает диаметра молекулы. Таким образом, вместо $a/v^2$ для внутреннего давления получается $a/v^{5/3}$. Ван-дер-ваальсовскую объемную поправку Дитеричи оставил без изменения и придал уравнению состояния такой вид:

$$\left(p + \frac{a}{v^{5/3}}\right)(v - b) = RT. \tag{1.26}$$

Форма изотерм, вычерченных по этому уравнению, мало отличается от изотерм, вычерченных по уравнению Ван-дер-Ваальса. Для критического состояния получается

$$\frac{RT_к}{p_к v_к} = \frac{15}{4} = 3{,}75, \tag{1.27}$$

что ближе к действительности, чем значение, полученное по (1.25). Дитеричи предложил также другое, но менее удобное для расчетов уравнение состояния:

$$p = \frac{RT}{v - b} e^{-\frac{a}{vT}} \tag{1.28}$$

Вышеприведенные соображения о зависимости внутреннего давления от плотности имеют грубо ориентировочный характер. При ближайшем рассмотрении вопрос оказывается много сложнее. В частности, несомненно, что внутреннее давление зависит не только от плотности, но и от температуры.

Учитывая, что внутреннее давление при повышении температуры, вообще говоря, убывает, Бертело предложил следующее уравнение состояния:

$$\left(p+\frac{a}{v^2T}\right)(v-b)=RT. \tag{1.29}$$

Для слабо сжатых газов это уравнение лучше других согласуется с данными опыта, но при большой степени сжатия и, в особенности, при переходе к конденсированному состоянию и оно оказывается совершенно неудовлетворительным.

Различными авторами было предложено большое число уравнений состояния. Здесь упомянем лишь еще одно уравнение, предложенное Камерлинг-Оннесом и предназначенное для точного описания данных опыта. Это эмпирическое уравнение. Неприятной особенностью эмпирических уравнений является необходимость обновления и усовершенствования их. Точность эксперимента быстро растет; поэтому постоянно возникает надобность вносить в старые эмпирические формулы поправки или, если формулы эти не были приспособлены по своему виду к уточнению путем поправок, приходится взамен старых подыскивать новые формулы. Уравнение Камерлинг-Оннеса построено с таким расчетом, чтобы всегда имелась возможность привести это уравнение к согласию с данными опыта простым вписыванием дополнительных членов, без изменения формы уравнения. Оно таково:

$$pv=A\left(1+\frac{B}{v}+\frac{C}{v^2}+\frac{D}{v^4}+\frac{E}{v^6}+\frac{F}{v^8}\right). \tag{1.30}$$

Здесь $A=RT$. Коэффициенты $B$, $C$,..., $F$ называются *вириальными коэффициентами* и представляются в виде многочленов, расположенных по возрастающим степеням $T$:

$$B=b_1+\frac{b_2}{T}+\frac{b_3}{T}+\frac{b_4}{T}+\frac{b_5}{T}.$$

Аналогичный вид имеют многочлены для $C$, $D$, $E$, $F$. Уравнение содержит, таким образом, 25 констант, численные значения которых подбираются на основании данных опыта. Уравнение Камерлинг-Оннеса показательно в двух отношениях: его 25 констант наглядно характеризуют точность современного эксперимента: громоздкость формулы дает представление о трудностях, связанных с проблемой уравнения состояния.

Обзор уравнений состояния газов можно найти в книгах: *М. П. Вукалович, И. И. Новиков*, Уравнения состояния реальных газов. М.—Л., Госэнергоиздат, 1948; *J. R. Partingotn*. An advanced treatise on Physical Chemistry. Volume one. Fundamental Principles. The Properties of Gases. 1951. (*Прим. ред.*)

*ГЛАВА ВТОРАЯ*

# ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОТА И РАБОТА

## 2.1. Дискуссии о первом начале

Термодинамика, как известно, в своей теоретической части является наукой дедуктивной. Поэтому анализ первого и второго начал термодинамики представляется особенно важным для понимания всех остальных законов и формул термодинамики и для их практического приложения. В качестве первого и второго начал термодинамики приняты два главенствующих закона физики, смыкающие физику с общими вопросами философии,— закон сохранения энергии и закон деградации энергии. Уже к концу прошлого столетия, даже, собственно, в середине прошлого столетия, можно было считать с полной убежденностью оба эти закона установленными в полном смысле слова незыблемо. Эти законы лежат в основе научного миропонимания и имеют поэтому философское значение. Однако вплоть до последнего времени со стороны отдельных ученых возникали попытки ревизии этих законов.

Несомненно, что подавляющее большинство ученых рассматривает принципы термодинамики, которые в то же время являются главенствующими законами физики, как незыблемую основу своего научного мировоззрения; тем не менее постоянно находятся и такие ученые, которые ничем в особенности не выделяют начала термодинамики из остальных, менее общих и не имеющих принципиального философского значения законов и допускают возможность ниспровержения в последующем развитии физики одного из этих начал или обоих. Например, на рубеже нашего века открытие радиоактивности вызвало дискуссию о законе сохранения энергии. При этом такой крупный ученый, как Содди, настойчиво высказывал сомнение в универсальности закона сохранения энергии. Вскоре, однако, было показано, что явления радиоактивности служат к вящему торжеству принципа сохранения энергии.

В 1924 г. по вине Бора, Крамерса и Слэдса снова возникла дискуссия о границах применимости закона сохранения энергии. Бор, Крамерс и Слэдс выдвинули идею, что для микропроцессов, а именно для процессов излучения и поглощения энергии, закон сохранения энергии оправдывается только как закон статистический, т. е. определяет средние величины. Для отдельных же индивидуальных актов названные ученые предполагали возможным допустить, что закон сохранения энергии вовсе не соблюдается. Эта гипотеза могла быть проверена экспериментально. А именно, если бы дело обстояло так, как указывали Бор, Крамерс и Слэдс, то в явлении Комптона (в рассеянии рентгеновских лучей при соударении кванта рентгеновских лучей с электроном) углы отлета электрона должны были бы оказаться распределенными по закону случая. В 1925 г. опытами Боте и Гейгера (по изучению явления Комптона) было строго доказано, что закон сохранения энергии справедлив для индивидуального акта — столкновения кванта лучистой энергии с электроном. Дискуссия прекратилась. Однако в 1933—1934 гг. дискуссия о законе сохранения энергии вновь возникла в связи с обсуждением причин непрерывности спектра бета-лучей. Гипотеза Ферми о нейтрино положила конец этой дискуссии, и снова было утверждено торжество закона сохранения энергии.

В 1936 г. дискуссия о границах применимости закона сохранения энергии возникла снова — по вине опытов американского физика Шенклэнда.

Эти опыты опять касались изучения эффекта Комптона. Он получил результаты совсем не те, которые были получены раньше в упоминавшихся опытах Боте и Гейгера. На этот раз многие из крупных ученых высказали предположение, что закон сохранения энергии не всегда применим, а значит, не может и претендовать на роль принципа, служащего основой нашего научного мировоззрения. Конечно, это привлекло внимание экспериментаторов, и на протяжении 1937 г. в четырех крупнейших лабораториях были тщательно поставлены опыты в целях проверки результатов Шенклэнда, причем во всех четырех лабораториях было обнаружено, что Шенклэнд в своих выводах неправ. Закон сохранения энергии опять восторжествовал.

### 2.2. Шесть формулировок первого начала

Несмотря на простоту первого и второго начал термодинамики, все их глубокое содержание нелегко высказать кратко и ясно. Об этом свидетельствует то, что разными авторами каждый из этих законов формулируется поразному. Мне кажется, что обзор принципов термодинамики всего удобнее провести в форме сопоставления различных формулировок первого и второго начал термодинамики, высказанных разными авторами.

Что касается первого начала, то здесь можно выделить шесть наиболее удачных формулировок. Простейшей является такая формулировка: *невозможно возникновение или уничтожение энергии.* Однако глубокий смысл первого начала заключается не только в констатации сохранения энергии, но и в утверждении взаимопревращаемости всех видов энергии. Именно желая оттенить эту мысль, Энгельс формулирует философское содержание первого принципа термодинамики так: *любая форма движения способна и должна превращаться в любую другую форму движения.*

Часто первый принцип термодинамики формулируют следующим образом: *энергия является однозначной функцией состояния.*

Рассмотрим связь этой формулировки с предыдущими. Если тело неизменно пребывает в одном и том же состоянии, то само собой очевидно, что никакой затраты энергии на него не производится. Но подвергнем тело ряду каких угодно механических и тепловых воздействий, а затем возвратим тело также посредством механических и тепловых воздействий в его исходное термодинамическое состояние. Спрашивается, могут ли все эти произведенные на тело воздействия оставить в нем такой «след», который заключался бы в изменении энергии и больше не проявлялся бы ни в чем другом, т. е. не был связан с изменением хотя бы одного из параметров состояния (давления, плотности, температуры и т. д.).

Очевидно, что подобный «след» (заключающийся в изменении одной только энергии тела, без каких бы то ни было других проявлений) не может остаться, так как это и означало бы, что энергия или возникла, или же исчезла.

Следовательно, энергия, в частности внутренняя энергия, является однозначной функцией состояния $U = f(x, y, z, \ldots)$. Здесь $f$ есть символ однозначной функции, а $x, y, z, \ldots$ представляют собой полную систему параметров состояния тела.

Как известно, в простейшем случае, а именно в случае физически и химически однородного тела, полной системой параметров являются давление, объем (удельный или мольный) и температура. Поскольку, пользуясь уравнением состояния, каждый из этих трех параметров принципиально можно представить как функцию двух других, понятно, что в указанном простейшем случае и внутреннюю энергию можно представить как функцию только двух параметров, например давления и температуры. Но уравнение состояния по отношению к удельному объему тела не однозначно (при некоторых значениях давления и температуры могут сосуществовать две или три фазы). Поэтому, если внутреннюю энергию рассматривать как функцию *не-*

*полной* системы параметров, например только двух параметров — давления и температуры, то эта функция из-за свойств уравнения состояния может оказаться неоднозначной.

Обратимся к четвертой важной формулировке первого начала: *перпетуум-мобиле первого рода невозможно*. Самоочевидна связь этой формулировки с предыдущей формулировкой, если учесть, что под перпетуум-мобиле мы понимаем машину, которая, повторяя произвольное число раз один и тот же процесс, была бы способна производить работу в количестве, большем, чем энергия, потребляемая этой машиной. Любопытно отметить, что французская академия наук еще в 1775 г. постановила не принимать больше к рассмотрению какие бы то ни было проекты перпетуум-мобиле первого рода. Тем не менее на протяжении 70 лет все еще не был осознан закон сохранения энергии и не было еще точно определено понятие энергии. Причина этого, конечно, крылась в том, что для «баланса» энергии при ее превращении из одного вида в другой не хватало (по вине господствовавшей тогда теории теплорода) представления о внутренней энергии тел.

С аналитической точки зрения большое преимущество имеет пятая формулировка первого начала: *бесконечно малое изменение внутренней энергии является полным дифференциалом*.

Если $U$ есть энергия, то $dU$ есть полный дифференциал, тогда как ни элемент работы $\delta A$, ни элемент тепла $\delta Q$ не являются дифференциалами, потому что и теплота, и работа не являются функциями состояния, а представляют собой величины, зависящие от пути процесса.

Здесь уместно кратко остановиться на смысле понятий «работа» и «тепло». Поскольку мое определение понятия «тепло» вызвало в печати дискуссию, в последующих разделах этой главы я постараюсь рассеять некоторые заблуждения, связанные с понятием «тепло», и подробнее осветить суть вопроса.

*Теплота и работа являются двумя единственно возможными формами перехода энергии от одного тела к другому*. Оба понятия — и работу, и тепло — мы должны связывать не с каким-то «запасом», но с процессом. Когда мы говорим о работе, мы представляем себе процесс перемещения точек приложения сил. Энергия тела, производящего работу, переходит к телу, на которое работа затрачивается. Аналогично, когда мы говорим о теплоте, мы всегда должны мыслить два тела: одно, которое отдает энергию в форме тепла, и другое, которое получает энергию в форме тепла.

В механике различают четыре формы передачи энергии: тяга, удар, волновая передача и конвекция. Для термодинамики эта механическая классификация форм передачи энергии совершенно несущественна. В термодинамике мы должны расчленять передаваемую энергию на две части: на тепло и работу. *Работа* — это в обобщенном термодинамическом понимании *любая макрофизическая форма передачи энергии*, тогда как *теплота* представляет собой *совокупность микрофизических процессов передачи энергии*.

Понятия «работа» и «тепло» имеют в термодинамике методическое значение, они отнюдь не определяют собой содержания термодинамики. Неправильно рассматривать термодинамику как науку о тепловых явлениях или тем паче о тепловой энергии, которая вообще не существует. Термодинамика есть наука, прилагающая основные принципы физики — закон сохранения и закон деградации энергии — ко всем процессам, имеющим молекулярно-статистическую основу, и приводящим к состоянию равновесия.

С указанным пониманием тепла и работы связана шестая формулировка первого начала: *сумма тепла и работы не зависит от пути процесса*.

Поскольку, по определению, энергия измеряется суммой сообщенного телу тепла и затраченной на тело работы, то понятно, что приведенная выше формулировка адекватна утверждению, что энергия есть однозначная функция состояния. Итак, если при переходе тела из некоторого состояния *1* в состояние *2* приращение энергии равно $U_2 - U_1$, сообщенная теплота

есть $Q$ и затраченная работа есть $\overline{A}$, то

$$U_2 - U_1 = Q + \overline{A},$$

или, в дифференциальной форме,

$$dU = \delta Q + \delta \overline{A}.$$

Обычно в формулы термодинамики вводят работу $A$, производимую телом, которая, очевидно, численно равна работе $\overline{A}$, затрачиваемой на тело, и противоположна ей по знаку. В этом обычном обозначении

$$Q = \Delta U + A, \tag{2.1}$$

где

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

и, в дифференциальной форме,

$$\delta Q = dU + \delta A, \tag{2.2}$$

где $dU$ — полный дифференциал энергии. Важно, что поскольку никакие ограничения не были упомянуты в рассмотренных формулировках, то, стало быть, написанное уравнение первого начала в равной мере справедливо как для равновесных, так и для неравновесных процессов.

### 2.3. Различные трактовки понятия тепла

В 1937 г. мной были опубликованы [1] две статьи по вопросам термодинамики. Обнаружилось, что некоторые читатели одно место в этих статьях сочли особо спорным. Я с настойчивостью утверждал, что теплота не есть вид энергии, хотя и представляет собой форму движения. Таким образом, оказался затронутым вопрос о различии понятий «форма движения» и «вид энергии», причем этот вопрос был выдвинут в отношении теплоты, которая в подавляющем большинстве курсов физики трактуется как вид энергии.

Предназначая свои статьи для специалистов по термодинамике, я считал, что не нужно пояснять, какие из высказанных мной взглядов являются новыми и какие не являются новыми. Это привело к недоразумениям. В частности, утверждение, что теплота не есть вид энергии, вызвало больше всего возражений, хотя это утверждение, во-первых, пожалуй, старше меня по возрасту и, во-вторых, представляет собой бесспорную истину.

Но почему же тогда во множестве книг пишут противоположное? Любая фраза, в которой о теплоте говорится как о виде энергии (кем бы ни была сказана эта фраза — учеником или академиком, физиком или философом), есть проявление некоторой неграмотности в современной терминологии. Не слишком ли сильно? Не обидно ли это для многих крупных ученых, называющих теплоту видом энергии? Нет, всем корректорам известно, что крупные ученые и философы нередко делают смешные орфографические ошибки. Между орфографической ошибкой и фразой «теплота есть вид энергии» имеется довольно далеко идущая аналогия. Часто и то и другое — следствие описки, небрежности, неряшливости. Бывает, что то и другое есть следствие незнания. Наконец, случается и так, что правила орфографии изменились и ошибки появляются от неумения отучиться писать по старинке. Точно так же некоторые ученые путают по старинке теплоту с внутренней энергией и, желая сказать, что внутренняя энергия есть один из видов энергии, говорят неграмотно, что теплота есть вид энергии.

---

[1] *К. А. Путилов*. Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук, Секция хим., 1937, № 4, 701, 715.

Вследствие указанных причин в большинстве учебников физики и даже во многих курсах термодинамики можно встретить не имеющие никакого смысла фразы: «тепло есть вид энергии», «тепловая энергия», «запас тепла» и т. п. По аналогичным причинам во многих наших учебниках имеются столь же неграмотные заявления о том, что материя якобы может превратиться в энергию. Вот примеры таких традиционных ляпсусов:

А. Ф. Иоффе. «Курс физики», ч. 1, 1927, стр. 73 и 33: «Теплота есть действительно один из видов энергии, ...теплота и работа одно и то же»; стр. 78: «Особые свойства тепловой энергии».

Р. А. Милликен. «Элементы физики», 1931, стр. 138 и др., рассуждения о «тепловой энергии»; стр. 136: «Энергия и материя могут переходить друг в друга».

О. Д. Хвольсон. «Курс физики», т. III, 1923, стр. 1: «Тепловая энергия есть кинетическая энергия молекул»; т. V, стр. 368: «Масса радия превращается в энергию»; Он же: «Физика наших дней», 1930, стр. 31: «Теплота есть кинетическая энергия молекул и атомов»; стр. 35: «Материя может превратиться в энергию».

К. Шефер. «Теория теплоты», ч. I, стр. 80: «Теплота есть вид энергии».

Н. А. Колосовский. «Химическая термодинамика», 1932, стр. 4: «Теплота представляет собой... энергию движения молекул»; стр. 49: «Материя (масса) представляет собой только особый вид энергии, и потому становится возможным говорить о взаимных превращениях материи и энергии».

Д. Л. Тагеев. «Краткий курс технической термодинамики», 1931, стр. 4: «Теплота тоже является особым видом энергии».

А. Ф. Капустинский. «Термодинамика химических реакций», 1933, стр. 10: «Тепловой запас ...есть ...энергия движения частиц»; стр. 29: «Энергия ...движения ...частиц называется внутренней энергией...». Во втором издании (1935 г.) автор устраняет эту путаницу в понятиях и, между прочим, делает новый ляпсус, выдавая мою фразу о теплоте как форме передачи энергии за якобы сказанную Дюгемом. (Дюгем был плохим философом и плохим, хотя и плодовитым, термодинамиком, поэтому я с удовольствием отмечаю, что расхожусь с ним как в философских, так и в некоторых термодинамических взглядах.)

А. Берлинер. «Курс физики», т. I, вып. 2, 1935, стр. 103: «Теплота есть вид энергии».

В. А. Михельсон. «Физика», 1930, стр. 187: «Тепловая энергия есть частный вид энергии механической».

Тот или иной автор, заметив подчас, что он напрасно назвал теплоту видом энергии, спешит дать пояснения, после которых делается просто невозможным понять, что же собственно, по мнению автора, представляет собой теплота. Например, Милликен в «Элементах физики» (русский перевод 1931 г.) на стр. 141 пишет: «Тепловая энергия, поглощаемая телом при переходе из твердого состояния в жидкое, уже не существует в жидкости в виде тепла. Эта энергия вообще прекратила свое существование как тепловая энергия». И тем не менее Милликен на протяжении всей книги говорит о «запасах тепла в теле» и включает в эти мнимые «запасы» и теплоту плавления, и теплоту парообразования. Вальтер и Реттингер в небольшой, но весьма распространенной среди техников книге «Термодинамика» (русский перевод 1923 г., стр. 7) уверяли читателя, будто теплота существует в двух состояниях — в кинетическом и потенциальном.

Число подобных примеров легко увеличить до нескольких десятков. К сожалению, правильная трактовка понятия тепла встречается в учебных руководствах реже, чем искаженная. Более или менее правильный подход к понятию тепла и к классификации видов энергии, пожалуй, представляет даже исключение.

Некоторые авторы ограничиваются сопоставлением понятий тепла, работы и энергии, но воздерживаются от прямого вывода из этого сопоставления. Например, А. Б. Млодзеевский в своей книге «Термодинамика и теория фаз» (1922, стр. 12) совершенно правильно подчеркивает, что «выражение — энергия есть функция состояния — есть не что иное, как другая формулировка закона сохранения энергии». Далее он поясняет, что теплота не является функцией состояния, но от прямого вывода из этого сопоставления, что, стало быть, теплоту нельзя рассматривать как вид энергии, он, к сожалению, воздерживается.

Как известно, по первому началу термодинамики (2.1) $Q = A + U_2 - U_1$. Зависимость работы $A$ от «пути процесса» легко может быть иллюстрирована графически. Например, пусть тело производит работу вследствие равновесного расширения. Отложим на оси абсцисс объемы и на оси ординат — давления; тогда равновесный переход тела из некоторого состояния с энергией $U_1$ в другое с энергией $U_2$ можно, как известно, изобразить кривой, проведенной через промежуточные состояния тела. Площадь, ограниченная сверху этой кривой и с боков ординатами, проведенными через начальную и конечную точки, пропорциональна работе расширения тела $A = \int pdv$. Очевидно, что для разных кривых $p = f_1(v)$, $p = f_2(v)$, проведенных между заданными точками, указанные площади различны, т. е. различны работы. Но величина $(U_2 - U_1)$ одинакова для всех путей перехода: следовательно, по первому началу термодинамики, насколько различаются работы, настолько же различаются для разных путей перехода и теплоты. Итак, работа и тепло в одинаковой мере зависят от пути процесса, тогда как энергия не может зависеть от пути процесса (изменение энергии всецело определяется начальным и конечным состояниями тела).

Понимая, что теплота не есть вид энергии, но не желая вступать в конфликт с учебниками, где по небрежности (а иногда, пожалуй, и по незнанию) написано другое, некоторые авторы ищут выход в том, что вкладывают различное содержание в слова «вид» и «форма» энергии. При этом слово «форма» энергии они применяют почти как синоним слова «размерность» энергии. Например, Улих в своем курсе «Химической термодинамики» (перевод 1933 г., стр. 34), пишет: «Работу и тепло называют ...формами энергии, так как можно отнять энергию от системы в виде работы и тепла, и в той же форме перенести ее в другие тела...». Улиху оставалось сделать всего лишь один шаг, чтобы правильно и отчетливо сказать, что теплота и работа представляют собой формы передачи энергии от одного тела к другому.

Что касается размерности, то, как известно, есть немало величин, имеющих одинаковую размерность, но весьма различный физический смысл. Если, например, скорость равномерно движущегося поезда разделить на время движения, то получится величина, имеющая размерность ускорения, но не являющаяся ускорением. Другой пример: энтропия имеет размерность теплоемкости, но не является теплоемкостью. Поэтому по меньшей мере смешно теплоту считать видом энергии на том лишь основании, что тепло, как и работа, имеет размерность энергии. Термин «размерность» общепринят, и нет смысла заменять его словом «форма»; это породило бы еще бо́льшую путаницу вследствие того, что многие авторы применяют выражения «виды энергии» и «формы энергии» как равнозначные.

Некоторые авторы, понимая, что трактовка тепла как вида энергии недопустима, подходят к определению понятия тепла с преувеличенной осторожностью, создавая этим видимость каких-то в действительности не существующих трудностей. Например, Эйкен в первом томе «Курса химической физики» (русский перевод 1935 г., стр. 86) пишет: «При более подробном рассмотрении оказывается, что мы в основном вовсе не знаем или по крайней мере не можем непосредственно точно определить, что именно следует понимать под «теплотой». Ведь подобно понятию температура понятие тепло та

чуждо основным представлениям механики, которые обычно являются отправным пунктом... Рекомендуется сначала отказаться от определения понятия «теплота и вместо этого попытаться ответить с чисто экспериментальной точки зрения на ...вопрос: какими воздействиями можно вызвать изменение термического состояния». Далее (стр. 102) Эйкен дает по сути дела почти верное, но в некоторых отношениях неудачно сформулированное определение понятия тепла: «Изменение внутренней энергии системы никоим образом не связано только с сообщением или отнятием механической энергии, оно может происходить также и другим путем, например в результате перехода внутренней энергии от другой системы. *Та часть внутренней энергии, которая может быть перенесена особенно легко, и представляет собой то что мы до сих пор называли теплотой*.... Поэтому в дальнейшем под теплотой, если даже это выражение будет применяться и неудачно, следует подразумевать не наличие совершенно определенного специального вида энергии (такое определение было бы совершенно неясным, и поэтому его следует по возможности избегать), но сообщенное телу (или отнятое от него) количество энергии, которое происходит непосредственно из запаса внутренней энергии какого-либо другого тела». Здесь неудачно сказано о «части внутренней энергии, которая может быть перенесена особенно легко». Помимо того, что понятие «легкости» переноса весьма туманно, Эйкен, как показывает заключительная фраза приведенной цитаты, видимо, и сам сознавал, что никакой такой определенной «части» внутренней энергии нет. Напрасно также Эйкен смягчает замечание, что определение тепла как вида энергии «было бы совершенно неясным»: оно просто было бы ошибочным. Но в общем Эйкен довольно близко подходит к правильному пониманию тепла как формы передачи энергии.

Многие авторы современных солидных руководств по термодинамике (например, Констамм, Планк, Льюис), касаясь понятия тепла, ограничиваются пояснениями феноменологического характера, из которых, однако, при внимательном чтении явствует, что под теплотой они разумеют не какой-либо вид энергии, а приток или отдачу энергии, происходящие не в форме работы.

Льюис и Рендэлл в книге «Термодинамика и свободная энергия химических веществ» (которая в русском переводе 1936 г. озаглавлена «Химическая термодинамика») раздел, посвященный теплоте и работе (стр. 37), начинают так: «Теплота и работа — два понятия, сыгравшие большую роль в развитии термодинамики, нередко вносившие много неопределенности и неясности в эту строго количественную науку. Мы не отказываемся от употребления этих понятий, хотя дать им исчерпывающее определение можно будет лишь в одной из следующих глав. (Это осталось несделанным.— *К. П.*) Ограничимся пока разъяснениями такого рода: если система теряет энергию путем лучеиспускания или теплопроводности, то она отдает теплоту, если же потеря энергии вызвана преодолением системой внешних механических сил, то система производит работу». К этому редактор перевода П. А. Ребиндер, ссылаясь на меня, добавляет: «Строго говоря, теплоту не следует рассматривать как *форму энергии*, а скорее как *форму передачи энергии*, в связи с тем, что *теплота и работа* не являются, в противоположность энергии, функциями состояния тела или системы, а зависят от пути перехода, связывающего начальное состояние с конечным, относясь, таким образом, *не к состоянию, а к процессу*».

Итак, приходится констатировать, что в учебных и в специальных руководствах с определением понятия «тепло» дело обстоит довольно неблагополучно. Любопытно отметить, что даже терминологическая комиссия Академии наук СССР, работавшая под руководством академика С. А. Чаплыгина и Д. С. Лотте, уклонилась от определения терминов «теплота» и «работа». В 1937 г. Академией наук был издан объемистый (в 120 страниц) проект стандарта термодинамических терминов (Бюллетень XV). В преди-

словии к нему (стр. 7) читаем: «В предлагаемый список терминов не включены термины — теплота и работа. По решению Комиссии определению этих терминов должна быть посвящена специальная работа, рассматривающая их в связи с другими фундаментальными научно-техническими терминами (энергия, масса, сила и т. д.)».

### 2.4. Историческая справка

Но почему же в учебной и специальной литературе существует такая путаница с понятием тепла? Какие причины породили путаницу? Чтобы правильно ответить на этот вопрос, нужно хотя бы бегло проследить историю возникновения этой путаницы.

Вплоть до середины прошлого столетия господствовала теория теплорода. Эта теория рассматривала теплоту как особое «весьма тонкое» вещество (флюид), которое обычными телами впитывается в большей или меньшей мере — в зависимости от температурных условий, подобно тому как вода впитывается губкой.

Во многих книгах можно встретить упоминание о теории теплорода как о теории, якобы столь недальновидной и немощной, что у читателя невольно возникает недоумение, как эта теория могла столь долго и упорно владеть умами ученых. В действительности, однако, теория теплорода для своего времени вовсе не была столь наивной, как она представляется нам теперь, когда мы привыкли рассматривать тепловые явления как род движения. Многие факты теория теплорода объясняла, казалось, столь просто и наглядно, что физикам трудно было нацело отказаться от этих объяснений и забыть их даже тогда, когда со всей очевидностью обнаружилось, что эти объяснения в корне ошибочны. В результате теория теплорода, уже будучи ниспровергнутой, продолжала влиять на умы физиков и в некоторой мере влияет и поныне, что сказывается в искаженной трактовке некоторых понятий, в которые после крушения теории теплорода надлежало влить совершенно новое содержание, но для обозначения которых сохранились термины, установленные еще теорией теплорода.

Можно привести немало примеров этого влияния некогда господствовавшей теории теплорода на принятую сейчас научную терминологию. Для обозначения теплового флюида, содержащегося в теле, служили два термина— «запас тепла» и «калорик». От второго из этих терминов произошли современные термины: калория, калориметры, калорические величины. Живучесть термина «запас тепла», утратившего какой бы то ни было смысл, была показана в вышеприведенных цитатах.

Тот факт, что различным по химической природе телам, взятым в одинаковой массе, надо, вообще говоря, сообщить различные количества тепла, чтобы нагреть их до одинаковой температуры, теория теплорода объясняла их неодинаковой восприимчивостью к теплороду. Здесь устанавливалась аналогия с неодинаковой способностью различных тел впитывать внутрь себя воду. Представлению о гигроскопичности тел в теории теплорода соответствовало понятие о их *теплоемкости*. Каждому преподавателю физики известно, что этот термин своей мнимой наглядностью только затрудняет понимание того факта, что всякое тело имеет множество разных по величине теплоемкостей: теплоемкость при неизменном объеме, при неизменном давлении, при неизменности любого параметра. Особенно же плохо то, что термин «теплоемкость» невольно влечет мысль на путь ложного представления о тепле, как о чем-то, что содержится в теле.

Факт нагревания тел при трении теория теплорода объясняла тем, что трение перемещает теплород из окружающей среды в трущиеся тела, причем предполагалось, что работа, затрачиваемая на трение, идет на перемещение теплорода с низкого температурного уровня на высокий. Работа, развиваемая паровыми машинами, объяснялась падением теплорода с высокого тем-

пературного уровня на низкий, подобно тому, как мы сейчас трактуем работу водяных турбин. Таким образом, «теплоте» (теплороду), содержащейся в каком-либо теле, приписывался как бы некий запас скрытой работоспособности, запас тем более значительный, чем выше температура тела. Со времени крушения теории теплорода утрачена всякая возможность говорить о тепле как о чем-то, что содержится в теле, тем не менее поныне проявляет исключительную живучесть ложная идея о перемещениях тепла с одного температурного уровня на другой, как чего-то, что сначала содержалось в одном «теплоемком теле», а потом перешло в другое «теплоемкое тело». Понимая, что о перемещениях флюида говорить теперь было бы смешно, выход находят в том, что представление о флюиде пытаются подменить словами о какой-то «тепловой энергии».

Почему же на протяжении всей первой половины XIX в. большинство физиков не желало отказаться от теории теплорода, несмотря на то, что еще в конце XVIII в. опыты Румфорда, а также и Деви с очевидностью обнаружили несостоятельность этой теории? Румфорд еще в 1798 г. доказал, что теплоемкость вещества, отнесенная к единице массы, не изменяется при измельчении тела. Таким образом, было установлено, что принятое в теории теплорода объяснение нагревания стружек при пилении и сверлении металла (основанное на предположении, что теплоемкость возрастает при измельчении тела) является неверным. Далее, Румфорд, наблюдая сверление пушечных жерл, пришел к выводу, что количество развивающегося при трении тепла неисчерпаемо, коль скоро неограниченно производится затрата работы, причем никакого охлаждения окружающей среды (воздуха) не происходит, так что мысль, будто теплород при трении переходит из окружающей среды в подвергнутые трению тела, заведомо ошибочна. Годом позже (в 1799 г.) Г. Деви, вызывая трение между двумя кусками льда в безвоздушном пространстве, защищенном от солнечных лучей, подтвердил выводы, сделанные Румфордом. Он показал, что лед, температура которого в начале опыта была ниже 0° С, вследствие трения плавится. Так как для плавления льда необходима значительная затрата тепла, а обстановкой опыта возможность притока теплорода извне исключалась, то оставалось предположить, в противоречие с теорией теплорода, что при трении теплота возникает за счет работы. В начале прошлого столетия опыты Румфорда и Деви уже пользовались достаточной известностью. Возражения, развитые Румфордом и Деви против теории теплорода, были поддержаны некоторыми учеными, например Т. Юнгом (в 1807 г.) и Ампером (в 1821 г.). Однако теория теплорода продолжала господствовать.

Основатель термодинамики С. Карно придерживался теории теплорода; только в последние годы своей жизни (он умер в 1832 г.) Карно убедился в ошибочности этой теории и первым дал отчетливую, ясную формулировку принципа эквивалентности тепла и работы. Но эти записки его были опубликованы лишь спустя несколько десятилетий после его смерти.

Клапейрон, впервые применивший в термодинамике графический метод, продолжал (1834 г.) придерживаться теории теплорода.

Попытки развить учение о тепловых явлениях как о роде движения делались отдельными исследователями уже давно: в начале XVII в.— Бэконом, в конце XVII в.— Гюйгенсом, Ньютоном, позже — Д. Бернулли, М. В. Ломоносовым и другими. И тем не менее даже в середине прошлого столетия опыты Джоуля и исследования Р. Майера были еще встречены с недоверием; только после исследований Гельмгольца и деятельной пропаганды Тиндаля теория теплорода была наконец оставлена.

Причина длительного господства теории теплорода заключалась отчасти в том, что эта теория была тесно связана с так называемой аксиомой о неуничтожаемости тепла, от которой трудно было отказаться, поскольку на ней зиждились все тепловые и термохимические расчеты, дававшие во многих случаях отличное совпадение с опытами. Только когда выросло и ок-

репло учение о неуничтожаемости энергии, обнаружилось, что калориметрическую аксиому можно и должно понимать не так, как ее понимали раньше.

В мемуаре С. Карно «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (Париж, 1824 г.) имеется нижеследующая, важная для хода рассуждений Карно ссылка на калориметрическую аксиому (стр. 37). «В наших доказательствах мы полагали, что если тело, испытав любые изменения и ряд превращений, возвращается в прежнее состояние в отношении плотности и температуры, то оно будет обладать тем же количеством теплоты, какое имело первоначально, т. е. другими словами, что поглощаемые и отдаваемые при различных превращениях количества тепла взаимно компенсируются». Поэтому производимую телом работу Карно принужден был объяснить *падением тепла* (теплорода) с высшего температурного уровня на низший. Карно пишет далее: «Это положение никогда не подвергалось сомнению; оно было сперва принято без рассуждений и затем подтверждено многочисленными калориметрическими измерениями. Отрицать его, значит, разрушить всю теорию тепла, основывающуюся на этом положении. Впрочем, заметим мимоходом, основные положения, на которые опирается теория тепла, требуют внимательного исследования. Некоторые данные опыта представляются необъяснимыми при современном состоянии теории».

Мы знаем, что под напором опытных данных калориметрическую аксиому в её второй части (что поглощаемые и отдаваемые при различных превращениях количества тепла взаимно компенсируются, когда тело возвращается в исходное состояние) пришлось весьма сильно сузить, ограничив ее только такими процессами, при которых не производится и не потребляется работа. Что же касается первой части этой аксиомы, где говорится о «тепле» (теплороде), содержащемся в теле, как о величине неуничтожаемой, то в свете закона сохранения энергии стало ясно, что здесь мы имеем дело не с «теплом» (теплородом), а с *внутренней энергией* тела, т. е. в основном с энергией движения и взаимодействия частиц тела (в состав внутренней энергии входит также лучистая энергия, заполняющая объем, занятый телом). Здесь важно отметить, что термин «внутренняя энергия» сделался общепринятым далеко не сразу. Во второй половине XIX в. разными авторами для обозначения внутренней энергии были предложены следующие термины:

Клаузиус (1850 г.): «Сумма действительной теплоты тела и внутренней работы».

Клаузиус (1864 г.): «Энергия тела».

Томсон (1851 г.): «Механическая энергия тела в данном состоянии».

Цейнер (1860 г.): «Внутренняя теплота тела».

Цейнер (1866 г.): «Внутренняя работа тела».

Кирхгоф (1858 г.): «Функция действия».

Пока термин «внутренняя энергия» не сделался общепринятым, многие авторы для обозначения этой величины пользовались, следуя Цейнеру, термином «внутренняя теплота тела». Таким образом, одно время (в шестидесятых, семидесятых, даже восьмидесятых годах) было широко принято объединять в слове «теплота» три понятия: во-первых, понятие получаемого или отдаваемого телом тепла; во-вторых, понятие внутренней энергии и, в-третьих, понятие теплового движения. Вследствие этого, например, в сочинениях Энгельса мы еще не встречаем термина «внутренняя энергия» и находим применение слова «теплота» в указанном смысле — как обозначение трех понятий, позже дифференцированных.

В «Диалектике природы», в статье «Основные формы движения» (Политиздат, 1969) Энгельс говорит о теплоте, иногда подразумевая сообщаемое количество тепла, иногда внутреннюю энергию и наряду с этим нередко пользуясь словом «теплота» для обозначения неупорядоченного теплового движения молекул. Мы встречаем у Энгельса такую фразу: «Механическое движение масс переходит в теплоту...» (стр. 58). Перед этим Энгельс

говорит о формах движения, поэтому ясно, что здесь речь идет о переходе механического молярного движения в тепловое движение. В другом месте Энгельс говорит: «...теплота есть одна из форм так называемой «энергии»» (стр. 57). Здесь словом «теплота» Энгельс пользуется для обозначения внутренней энергии. Когда Энгельс приступал к составлению записок, изданных под названием «Диалектика природы», термин «энергия» еще только завоевывал себе права гражданства. В это время многие авторы, имея в виду закон сохранения энергии, говорили о сохранении «силы». Таким образом, слово «сила», так же как и слово «теплота», имело тогда двойственный смысл. Вследствие этого мы встречаем у Энгельса, например, такую фразу: «...теплота есть отталкивательная «сила» и, следовательно, действует в направлении, *обратном* направлению тяжести и химического притяжения» (стр. 64). Чтобы современный читатель правильно понял смысл этой фразы, он должен прочесть ее так: «Внутренняя энергия тел есть *отталкивательная энергия* и, следовательно, действует в направлении, обратном направлению энергии тяжести и химического сродства». Во избежание недоразумений Энгельс пишет: «Подчеркнем здесь: притяжение и отталкивание рассматриваются нами тут не как так называемые «*силы*» , а как *простые формы движения*» (стр. 52).

В статье «Основные формы движения» Энгельс анализирует философский смысл закона сохранения энергии. Рассматривая энергию как меру изменения формы движения, он отмечает, что «...термин «энергия» отнюдь не дает правильного выражения всему отношению движения; ибо он охватывает, только одну сторону его — действие, но не противодействие» (стр. 60). Энгельс указывает, что механические (молярные) движения на земле вследствие необратимости (трения) замерли бы, если бы они не восстанавливались в итоге за счет солнечного излучения. На ряде аналогичных примеров Энгельс показывает, что существует определенная полярность (противоположность) в проявлении различных видов энергии. В связи с этим гельмгольцовское понятие «запаса рабочей силы» (энергию тяжести, химического сродства) Энгельс часто заменяет, расширяя его содержание понятием «притяжение», а кинетическую энергию и внутреннюю энергию тела — понятием отталкивания как основных форм движения. В этом смысле Энгельс пишет: «...процесс существования какой-нибудь солнечной системы представляется в виде взаимодействия притяжения и отталкивания, в котором притяжение получает постепенно все больший и больший перевес благодаря тому, что отталкивание излучается в форме теплоты в мировое пространство...» (стр. 54).

С указанной широкой точки зрения Энгельс и рассматривает внутреннюю энергию как особую форму отталкивания. «Теплота (внутренняя энергия — *К. П.*) представляет собой... некоторую форму отталкивания. Она приводит молекулы твердых тел в колебание и этим ослабляет связь отдельных молекул...; при продолжении притока теплоты она... увеличивает еще более... скорость (молекул — *К. П.*), отталкивая, таким образом, молекулы все дальше друг от друга» (стр. 56—57).

Хотя для пояснения широких понятий «притяжение» и «отталкивание» как простых форм движения Энгельс иногда как бы ставит знак равенства между терминами «отталкивание» и «энергия» и трактует «притяжение» как «силу», но современному читателю обязательно нужно помнить, что в сочинениях Энгельса термин «сила» (как и в первых работах Гельмгольца) еще сохраняет свою двойственность, служа нередко для обозначения энергии тяжести и химического сродства.

Мы ближе подойдем к точке зрения Энгельса на «притяжение» и «отталкивание», если свяжем эту проблему основных (простых) форм движения с вопросом о физическом смысле «абсолютных значений» энергии. Формально энергия есть величина разностная, т. е. величина, приобретающая определенное значение для какой-либо системы, когда указано начальное состоя-

ние этой системы. От выбора начального состояния, по отношению к которому вычисляется энергия, зависят и величина и знак энергии. Однако имеется немало оснований считать, что «нормальное» начальное состояние, с которым должны сопоставляться все остальные состояния, есть то состояние, по отношению к которому все без исключения остальные возможные состояния рассматриваемой системы имеют энергию одного знака. Например, для тяготеющих друг к другу тел нормальным начальным состоянием является с указанной точки зрения состояние расчлененности системы на отдельные, бесконечно удаленные друг от друга элементарные частицы. Переход к этому начальному состоянию из всех остальных возможных состояний системы тяготеющих тел связан с затратой работы, поэтому энергию тяготения с указанной точки зрения следует считать величиной существенно отрицательной. То же самое можно сказать и об энергии химического сродства (для веществ, способных самопроизвольно вступать в реакцию друг с другом). Для тепловых явлений нормальным начальным состоянием с указанной точки зрения следует считать состояние недеформированного кристалла при абсолютном нуле температуры. При переходе к нему из любого другого состояния может быть получена энергия; стало быть, внутренняя энергия, как и энергия сил отталкивания, есть величина существенно положительная.

Во всяком случае нет сомнения, что, говоря о простых формах движения — притяжении и отталкивании — и о полярности видов энергии, Энгельс обозначает словом «теплота» не получаемую или отдаваемую теплоту, но внутреннюю энергию тел. В некоторых случаях Энгельс сам отмечает непригодность существовавшей тогда терминологии в области тепловых процессов. Так, в «Анти-Дюринге» (Политиздат, 1969 г.) он пишет: «...камнем преткновения может служить разве лишь то, что физики продолжают называть теплоту, превращенную в другую форму молекулярной энергии, устарелым и уже не подходящим выражением «связанная» (скрытая— *К. П.*) теплота» (стр. 60).

Термин «скрытая теплота» поныне общепринят, хотя по поводу него, так же как и по поводу термина «полная теплота», уже Клаузиус писал: «Раньше, когда теплоту еще считали родом вещества и полагали, что она может существовать в двух состояниях, которые обозначали словами *свободное* и *скрытое*, было введено понятие, которое часто применялось в вычислениях и полносило имя полной теплоты тела.... Думали, что ...это количество теплоты ностью определяется состоянием тела... Но ...для этого количества теплоты справедливо то же, что и для ...работы, т. е. что она зависит не только от начального и конечного состояний тела, но и от того способа, с помощью которого тело этот переход совершило» («Механическая теория тепла», перевод в сборнике «Второе начало термодинамики», стр. 99—100). Основываясь на сказанном, Клаузиус отмечает, что в новой теории понятие полной теплоты неприемлемо, а вместо термина «скрытая теплота» предлагает термин «рабочая теплота» (Werkwärme).

Скрытой теплотой называют, как известно, теплоту, сообщаемую или отдаваемую изотермически. Так же как и изотермическая работа, скрытая теплота не зависит от пути процесса. Изотермическая работа равна изменению так называемой свободной энергии системы, скрытая теплота равна изменению связанной энергии. Внутреннюю энергию тела с точки зрения механики можно рассматривать в основном как сумму кинетической и потенциальной энергии частиц. Однако в термодинамике удобнее рассматривать внутреннюю энергию как сумму термодинамических составляющих энергии, т. е. как сумму свободной и связанной энергии (см. стр 90).

## 2.5. Статистическая интерпретация тепла

Изотермическая («скрытая») теплота, поскольку она не зависит от пути процесса и поскольку в связи с этим она может рассматриваться как вид энергии (связанная энергия), играет большую роль не только в термодинамике, но и в статистической механике. Здесь уместно отметить, что некоторые физики, работающие в области статистической механики, так привыкли иметь дело преимущественно с изотермической теплотой, что подчас готовы отождествить свойства изотермического тепла с теплотой вообще. Больцман (в 1871 г.) и позже Эренфест (в 1914 г.) показали, что изотермический элемент тепла статистически может быть интерпретирован следующим образом. Пусть $N_i$ есть число молекул тела, которые имеют энергию в пределах от $\varepsilon_i$ до $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$ ($N_i$ — число молекул, находящихся в $i$-й «фазовой» ячейке). Представим себе теперь, что рассматриваемое тело испытывает элементарно малое изменение состояния, заключающееся, в частности, в том, что энергия всех молекул, находящихся в какой-либо фазовой ячейке, например в $i$-й ячейке, меняется на некоторую элементарно малую величину, например для $i$-й ячейки на величину $d\varepsilon_i$ вследствие затраты работы на изменение какого-либо «силового», независимого от температуры параметра, определяющего при заданной температуре энергию тела. Тогда общее изменение энергии тела слагается из двух частей

$$dU = \sum N_i \cdot d\varepsilon_i + \sum \varepsilon_i \cdot dN_i. \tag{2.3}$$

Здесь знак $\Sigma$ указывает суммирование по всем фазовым ячейкам. Первый член в правой части уравнения (2.3) по ходу рассуждений Больцмана и Эренфеста означает элемент изотермической работы, производимой в связи с воздействием на какой-либо «силовой» параметр, определяющий наряду с температурой энергию тела. Но когда такое воздействие произведено, то может оказаться, что в новом состоянии наивероятнейшее распределение молекул по фазовым ячейкам характеризуется, при той же температуре, уже другими числами молекул, чем ранее существовавшие. Вследствие этого восстановление равновесия в новом состоянии будет сопровождаться некоторым перераспределением молекул, так что, например, в $i$-й ячейке число молекул изменится на $dN_i$, а стало быть, энергия, приходящаяся на долю этой ячейки, изменится на величину, определяемую вторым членом в (2.3). Поскольку первый член правой части (2.3) представляет собой элемент изотермической работы, то, следовательно, второй член означает элемент изотермического тепла.

В обстоятельной книге Герцфельда «Кинетическая теория материи» (русский перевод 1935 г., стр. 159—161) формула (2.3) освещена так, что у читателя создается ошибочное впечатление, будто она дает универсальные выражения для элементов тепла и работы, пригодные не только при изотермическом изменении состояния, но вообще при каком угодно изменении состояния. В действительности, например, при адиабатном процессе, когда $Q = 0$, сумма $\Sigma N_i d\varepsilon_i$ не равна нулю и, стало быть, не означает элемента тепла. При адиабатном процессе указанная сумма в простейших случаях определяет прирост молекулярно-кинетической энергии, но и это не всегда имеет место, так как, например, при воздействии на молекулярное поле перераспределение молекул по фазовым ячейкам приводит к изменению не только молекулярно-кинетической, но также и молекулярно-потенциальной энергии. Упомянутое освещение формулы (2.3) не приводит Герцфельда к ошибочным выводам потому, что в последующем он рассматривает только изотермические приложения формулы.

В некоторых фундаментальных руководствах по статистической механике встречаются еще более упрощенные трактовки понятия тепла, свидетельствующие о крайней небрежности авторов в пояснении основных термо-

динамических понятий. Так, например, в книге Бриллюэна «Квантовая статистика» (русский перевод 1934 г., стр. 92) читаем: «Количество теплоты со статистической точки зрения есть энергия неупорядоченного движения составных элементов тела (атомов, молекул)». Это отождествление теплоты и молекулярно-кинетической энергии основано на совершенно ошибочной мысли, что наибольшее количество тепла, которое может быть отдано телом при охлаждении, якобы равно энергии хаотического движения частиц тела. В действительности количество тепла, которое тело отдает при охлаждении, как известно, зависит в высокой мере от условий, в которых происходит охлаждение. Известно, что в зависимости от обстоятельств, в которые поставлено охлаждающееся тело, количество отданного телом тепла может быть больше или меньше содержащегося в теле запаса молекулярно-кинетической энергии. Например, при конденсации газа отдача тепла происходит главным образом за счет убыли молекулярно-потенциальной энергии тела, а не за счет уменьшения молекулярно-кинетической энергии.

Ясно, что в случае идеального газа (когда наибольшая теплота, которая может быть отдана газом, охлаждаемым при неизменном объеме, равна энергии движения частиц) отождествление тепла и молекулярно-кинетической энергии может при осторожном отношении к выкладкам не привести к каким-либо ошибкам; тем не менее и здесь такое отождествление остается принципиально не чем иным, как путаницей в понятиях. Книге Бриллюэна эта путаница в понятиях мало вредит, так как отмеченное отождествление тепла и молекулярно-кинетической энергии там использовано только в отношении идеальных газов, а случаи, где подобное отождествление неизбежно привело бы к абсурду, Бриллюэн не рассматривает.

### 2.6. Теплота и работа

На примере механики мы знаем, что уточнение основных понятий играет немаловажную роль в развитии наук. Уточнение понятия тепла насущно необходимо. Мы видели, что если о тепле говорят как о чем-то, что содержится в теле, то в этом сказывается все еще не изжитое в терминологии влияние теории теплорода. Мы видели, что длительное время словом «теплота» пользовались для обозначения теплового движения, внутренней энергии, а также и для обозначения молекулярно-кинетической энергии. Мы видели, что в статистике особые свойства изотермической («скрытой») теплоты, или так называемой «связанной энергии», нередко приписывают теплу вообще. От всех этих ошибочных представлений нужно отказаться и принять единственно правильное понимание тепла («теплового действия») как особой формы передачи энергии и количества тепла как энергии, передаваемой в этой особой форме. Я твердо убежден, что никакая другая точка зрения на тепло не может быть строго согласована с термодинамикой.

Надо прежде всего провести грань раздела между понятием «виды энергии», с одной стороны, и более родственными друг другу понятиями «теплота» и «работа» — с другой. Любой вид энергии является однозначной функцией состояния тела. *Энергия не зависит от пути перехода тела из одного состояния в другое.* Говорить о каких-то таких видах энергии, для которых существует зависимость от пути перехода («тепловая энергия»),— это бессмыслица и с физической и с математической точек зрения. Известно, что работа и теплота в высокой мере зависят от пути процесса. Зависимость от пути процесса не есть второстепенное свойство работы и тепла; напротив, это их основное неотъемлемое свойство. Благодаря ему *мысль о работе и тепле должна быть ассоциирована с представлением о процессе, сущность которого заключается в передаче энергии.* Работа и теплота представляют собой две, с точки зрения термодинамики, единственно возможные формы передачи энергии от одного тела к другому.

Всегда, когда выполняется работа, имеются по меньшей мере *два тела*: одно, которое развивает силы, совершающие работу, и другое, к которому эти силы приложены. Работа всегда производится за счет каких-либо запасов энергии одного тела и всегда *на что-либо затрачивается, т. е. вызывает какие-либо изменения*, в некотором другом теле. Первое тело, производящее работу, *отдает* энергию; второе тело, на которое работа направлена, *получает* энергию. Самый процесс работы есть, таким образом, процесс перехода энергии от одного тела к другому. Точно так же всегда, когда проявляется теплота, имеется тоже по меньшей мере два тела: одно, которое отдает энергию, и другое, которое получает энергию. Если мы говорим о теплоте, имея в виду всего лишь одно тело, помещенное в пустоте, то в этом случае роль второго тела, получающего энергию, играет вакуум.

Мы уже отмечали (см. стр. 40) качественное и принципиально важное различие понятий тепла и работы. Там же говорилось о несущественной для решения термодинамических задач механической классификации форм передачи энергии. Здесь отметим лишь, что в тяге трение может служить причиной передачи энергии частично в форме тепла. В случае удара макрофизических тел аналогичную роль играет несовершенная упругость тел. Передача энергии при хаотическом соударении молекул, конечно, целиком попадает под понятие тепла. Под конвекцией, в широком смысле этого слова, подразумевают перенос веществом любого вида энергии. Если конвекция каких-либо видов энергии (но только не внутренней энергии) производится перемещением тел, достаточно крупных, чтобы имелась возможность регулировать их движение, то этот процесс попадает под понятие работы. Например, перемещение наэлектризованного тела из одной системы наэлектризованных тел в другую, аналогичное перемещение намагниченного тела и т. д. Но если конвекция при отсутствии внешних сил протекает стихийно, как, например, в случае диффузии заряженных или намагниченных коллоидных частиц, то это есть перенос тепла. Внутренняя энергия тела является единственным видом энергии, имеющим статистическую основу, поэтому конвекция внутренней энергии всегда должна рассматриваться как перенос тепла. Радиоволны представляют собой пример передачи энергии в форме работы, производимой отправительной станцией и направленной на возбуждение электрических токов в антенне приемной станции. Кванты света представляют собой пример передачи энергии в форме тепла.

*Теплота и работа являются неравноценными формами передачи энергии.* Они неравноценны прежде всего потому, что работа может быть непосредственно направлена на пополнение запаса любого вида энергии (например, потенциальной энергии тяжести, электрической, магнитной энергии и т. д.), теплота же непосредственно, т. е. без промежуточного преобразования в работу, может быть направлена на пополнение запаса только внутренней энергии тел. Неравноценность теплоты и работы в указанном смысле является следствием самого определения этих понятий. Конечно, эта неравноценность тепла и работы была бы несущественна, если бы можно было без каких бы то ни было осложнений превращать теплоту в работу. Но по второму началу термодинамики некомпенсированный переход тепла в работу невозможен. Таким образом, принципиальная важность разграничения передачи энергии на две неравноценные друг другу формы — тепло и работу — и истинная роль этих понятий в термодинамике становятся ясными только на базе второго начала.

Известно, что в педагогическом отношении строгое изложение сущности второго начала термодинамики и ближайших следствий его — дело, далеко не легкое. Этих трудностей в изложении второго начала не существовало бы, если бы второе начало определяло, как это иногда думают, превращаемость одного вида энергии в другой. В действительности второе начало определенным образом ограничивает превращение одной формы передачи энергии — тепла — в другую форму передачи энергии — в работу. Вследствие этого

для разъяснения сущности второго начала всегда необходимо совокупно рассматривать по меньшей мере т р и  т е л а: первое, которое второму отдает энергию в форме тепла, и третье, которое от второго получает энергию в форме работы. Если же требуется, чтобы в конце процесса одно из этих тел (а именно второе, так называемое «рабочее тело») было возвращено к начальному состоянию, то, как известно, необходимо ввести в рассмотрение еще четвертое тело — холодильник. Что же касается того, на пополнение каких видов энергии пошла теплота (молекулярно-кинетической, молекулярно-потенциальной, энергии излучения), а также на пополнение каких видов энергии пошла работа, то для изложения второго начала и его ближайших следствий это не имеет значения.

При крайне поверхностном и легкомысленном отношении к вопросу может показаться, что определение тепла как формы передачи энергии противоречит взгляду, который на основе работ Энгельса принят в системе диалектического материализма. Конечно, это не так. Напротив, никакое другое понимание тепла не соответствует ближе диалектической точке зрения. При этом, конечно, должно учитываться все то, что было сказано выше о грамотном цитировании высказываний Энгельса о тепле в связи с тем, что Энгельс еще не пользовался термином «внутренняя энергия», который ныне общепринят. Что касается понятия работы, то понимание работы как формы передачи энергии прямо вытекает из статьи Энгельса о работе в «Диалектике природы» (Политиздат, 1969). В частности, в этой статье Энгельс говорит: «...работа — это изменение формы движения, рассматриваемое с его количественной стороны» (стр. 78 .

Поскольку в те годы статистическая интерпретация термодинамических величин еще не была доведена до такой полноты и ясности, как сейчас, то естественно, что мы немногое находим у Энгельса в пояснение тепла как такой формы передачи энергии, которая, в отличие от работы, слагается из статистической совокупности микрофизических процессов. И тем не менее достаточно вдуматься в содержание первых двух абзацев статьи Энгельса о теплоте в «Диалектике природы», чтобы заметить, как близко уже подходит Энгельс к этой точке зрения на тепло. Там, между прочим, сказано: «Как мы видели, существуют две формы, в которых исчезает механическое движение, живая сила. Первая — это его превращение в механическую, потенциальную энергию путем, например, поднятия какого-нибудь груза...

Вторая форма исчезновения механического движения имеет место при трении и ударе, отличающихся друг от друга только по степени... Трение — это хронический удар, удар — мгновенное трение. Исчезающее здесь механическое движение исчезает *как таковое*. Оно непосредственно невосстановимо из самого себя. Процесс непосредственно не обратим» (стр. 87). Мы имеем здесь ясное сопоставление работы с теплотой трения и неупругого удара и подчеркивание того, что особенностью «второй формы исчезновения механического движения» является необратимость, что и указывает на выделение этой «второй формы» по признаку, что здесь, в отличие от работы, важна совокупность микрофизических процессов. Конечно, не случайно Энгельс во главу заметки о тепле поставил эту мысль. Можно думать поэтому, что будь в те годы статистические основы термодинамики достаточно развиты, Энгельс сам сформулировал бы то определение тепла, которое я защищаю.

Кстати сказать, те, кто пожелал бы серьезно возражать против понимания тепла как особой формы передачи энергии, слагающейся из микрофизических процессов, наверно, не смогут предложить никакого другого определения тепла, согласуемого с основами термодинамики.

По-видимому, некоторых смущает то обстоятельство, что словом «работа» мы привыкли обозначать и процесс работы, и количество работы, тогда как под словом «теплота» мы привыкли подразумевать только количество

тепла, а самый процесс передачи энергии в форме тепла привыкли именовать другим словом — «теплообмен». В этом обстоятельстве мы опять сталкиваемся с досадным пережитком некогда господствовавшей теории теплорода. Уступая этой привычке, которую, впрочем, нет основания особо культивировать, вышеприведенное определение тепла можно перефразировать, например, так: процесс работы и «теплообмен» (лучше бы говорить «теплопроцесс») являются двумя единственно возможными, с точки зрения термодинамики, формами передачи энергии, а количество работы и количество тепла являются мерами энергии, передаваемой в указанных формах.

Обратимся теперь к вопросу о различии понятий *формы движения* и *виды энергии*. Вид энергии — это термин физики, понятие о формах движения — понятие более широкое, философское. Физика изучает наиболее простые, низшие формы движения; в физиологии, в биологии мы имеем дело с более сложными, «высшими» формами движения, в социальных науках — с еще более сложными формами движения. Но и в пределах физики понятие о различных физических формах движения является, мне кажется, вообще говоря, более широким, чем представление о видах энергии, что не исключает того, что в некоторых частных случаях эти понятия могут почти совпадать. Например, у Энгельса мы нередко встречаем почти как синонимы: «механическое молярное движение» и «механическая энергия».

Как правило, той или иной форме движения соответствует особый вид энергии, но тем не менее эти понятия неравнозначны. Возьмем хотя бы неупорядоченное молекулярное движение (тепловое движение). Ему соответствует особый вид энергии — внутренняя энергия. Однако нельзя ограничить характеристику теплового движения в каком-либо теле указанием величины одной лишь внутренней энергии этого тела. Во-первых, если рассматриваемое тело не является идеальным газом, то нужно указать отдельно величины составляющих внутренней энергии — молекулярно-кинетической и молекулярно-потенциальной энергии; во-вторых, что в особенности важно, нужно указать значение энтропии тела.

### 2.7. Классификация видов энергии

В любом курсе физики можно встретить множество рассуждений и пояснений, касающихся превращения одних видов энергии в другие. Тем не менее в нашей учебной и научной литературе далеко не всегда встретишь правильно построенную классификацию видов энергии. Дело в том, что когда строят одну классификацию видов энергии для всех наук, то такая классификация неизбежно оказывается сбивчивой и методически неверной. Вряд ли можно оспаривать, что в различных науках, вследствие неодинаковых целей и вследствие различных методов, следует по-разному классифицировать виды энергии.

Например, в *механике* важно различать следующие виды энергии: 1) энергию движения тел (сюда относятся: энергия поступательного движения, энергия вращательного движения, энергия колебательного движения); 2) энергию положения тел в поле сил (сюда относятся: потенциальная энергия в поле тяготения, в поле электрических сил, в поле магнитных сил); 3) энергию упругой деформации тел (деформация растяжения, сжатия, сдвига).

Иначе мы должны классифицировать энергию в *термодинамике*. Здесь мы различаем: 1) внешнюю энергию тел и 2) внутреннюю энергию тел. В понятие внешней энергии входят: а) энергия движения тела как целого, б) энергия положения тела в поле сил с той оговоркой, что термодинамическое состояние тела при перемещении в поле сил не изменяется. Если же термодинамическое состояние тела при перемещении тела в поле сил изменяется, то определенная часть энергии положения уже будет входить в состав внутренней энергии тела.

Внутреннюю энергию тела в термодинамике разбивают на две чисто термодинамические составляющие: на связанную энергию и на свободную энергию, причем мерой связанной энергии является теплота, отдаваемая в изотермическом процессе; мерой свободной энергии является работа, производимая телом при изотермическом процессе.

Наконец, иную, третью классификацию мы должны принять в *прикладной физике*. Здесь мы вправе различать: 1) механическую энергию, 2) потенциальную энергию тяжести, 3) внутреннюю энергию нагретых тел, 4) акустическую энергию, 5) лучистую энергию (подразделяя ее на энергию света, энергию теплового излучения, фотохимическую энергию, энергию рентгеновских лучей, энергию космических лучей), 6) электрическую энергию, подразделяя ее на энергию зарядов и тока, и 7) энергию магнитную.

Далее следовало бы указать классификацию видов энергии с точки зрения *теоретической физики*. В сравнении с другими эта классификация должна иметь большой философский интерес. Но вопрос не легок, и разрешение его, мне думается, неизбежно сопряжено с дискуссией по основным вопросам теоретической физики. Дело в том, что вследствие закона пропорциональности энергии и массы физико-теоретическая классификация видов энергии должна быть как-то сопряжена с классификацией «видов массы», т. е. должна учитывать возможные различия в *происхождении* массы элементарных частиц (протонов, электронов, позитронов, нейтронов, фотонов).

Наконец, практически важна *технико-экономическая классификация* видов энергии. В этой классификации с наибольшей ясностью должно быть отражено отношение человека к природе. Ее схема такова: 1) энергия солнечной радиации, 2) гидравлическая энергия (в широком смысле этого слова, включая сюда энергию прибоев), 3) энергия ветра, 4) энергия топлива, 5) механическая энергия, 6) внутренняя энергия пара и сжатых газов, 7) химическая энергия (в частности, энергия взрывчатых веществ), 8) электрическая энергия, 9) мускульная энергия людей и животных.

## 2.8. Внутренняя энергия

Что представляет собой внутренняя энергия тела? В слабо сжатых газах, где взаимодействие между молекулами проявляется лишь при соударении молекул, внутренняя энергия слагается главным образом из энергии *поступательного* и *вращательного* движения молекул, во-первых, и из внутриатомной энергии, во-вторых. Кинетическая энергия молекул и внутриатомная энергия от плотности газа почти не зависят и *являются функцией одной лишь температуры*. При одинаковой температуре средняя энергия поступательного движения молекул для всех газов (независимо от их химической природы) одинакова. Это замечание является следствием *закона равномерного распределения энергии по степеням свободы*, установленного Максвеллом в 1860 г.

Под *числом степеней свободы подразумевают число независимых движений* (или, что то же, *число координат*, которые определяют положение тела в пространстве). Каждый атом одноатомного газа (аргона, гелия и т. д.) имеет три степени свободы соответственно трем независимым движениям в направлении трех взаимно перпендикулярных координатных осей. Каждая молекула двухатомного газа (водорода, кислорода, азота и т. д.) имеет пять степеней свободы, так как, помимо трех поступательных движений, она может испытывать еще два вращательных движения вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. (Вращение двухатомной молекулы вокруг третьей продольной оси, на которой лежат оба атома, не должно приниматься в расчет. Формально оно не должно приниматься в расчет потому, что при вращении вокруг этой продольной оси, являющейся осью полной симметрии, положение молекулы в пространстве, определяемое геометрическим очертанием молекулы, не изменяется. С физической же точки зрения оно не

должно учитываться потому, что вследствие малого момента инерции энергия вращательного движения молекулы вокруг этой оси мала. По тем же причинам при определении числа степеней свободы атома одноатомного газа не принимают в расчет вращение атома.) Каждая молекула трехатомного и вообще многоатомного газа (двуокиси серы, паров воды и т. д.) имеет шесть степеней свободы: из них три степени свободы поступательного движения и три степени свободы вращательного движения. Но при высоких температурах в многоатомных молекулах происходят колебания атомов относительно положений равновесия, а при дальнейшем нагревании газа — распад (диссоциация) молекул на атомы. В связи с этим при высоких температурах подсчет числа степеней свободы усложняется.

Согласно закону Максвелла, каждая степень свободы движения молекулы (независимо от характера движения и химической природы вещества) в среднем обладает вполне определенной энергией $\varepsilon$, которая пропорциональна абсолютной температуре тела, причем коэффициентом пропорциональности служит половина постоянной Больцмана, которая представляет собой частное от деления универсальной газовой постоянной на число Авогадро:

$$\varepsilon = \frac{k}{2} T, \tag{2.4}$$

где

$$k = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}.$$

Пусть число степеней свободы одной молекулы есть $i$ (для одноатомного газа $i = 3$, для двухатомного $i = 5$ и для многоатомного $i = 6$). Если не учитывать внутриатомную энергию, то на основании сказанного внутренняя энергия одного моля газа

$$U = \frac{i}{2} RT. \tag{2.5}$$

Таким образом, по теории Максвелла *мольная теплоемкость газа при постоянном объеме не зависит от термодинамического состояния газа* (для одноатомного газа $C_v \approx 3$ *кал*, для двухатомного газа $C_v \approx 5$ *кал*, для многоатомного газа $C_v = 6$ *кал*). Дело осложняется, однако, постепенным возбуждением при повышении температуры внутримолекулярных колебаний атомных ядер. При высоких температурах становится необходимым учитывать еще температурное нарастание внутриатомной энергии («возбуждение» электронного состояния атомов) и термическую диссоциацию, в связи с чем зависимость внутренней энергии газа от температуры оказывается весьма сложной.

Для сжатых газов уже при давлении в несколько атмосфер возникает необходимость учитывать *энергию взаимодействия молекул*. По Ван-дер-Ваальсу, энергия взаимодействия молекул может быть принята равной $-a/v$. Но, как уже было отмечено, теория Ван-дер-Ваальса только качественно соответствует данным опыта; для более или менее точных расчетов она непригодна. Поправки, предложенные многими авторами, не привели к цели. Выражение для энергии взаимодействия молекул, которое может быть получено для некоторых газов из уравнения состояния Камерлинг-Оннеса, является крайне громоздким.

Несмотря на указанные трудности, классическая статистическая механика способна дать отчетливое представление о свойствах газообразного состояния вещества, за исключением *области крайне низких температур*, близких к абсолютному нулю.

Экспериментальные исследования школы Нернста в 1909—1911 гг. показали, что все многоатомные газы при крайне низких температурах ведут себя как одноатомные газы: их теплоемкость падает до 3 *кал*. При температуре, близкой к абсолютному нулю, теплоемкость газа становится исчезающе малой. Формальное объяснение этого факта дала квантовая статистика

Бозе — Эйнштейна и Ферми. С точки зрения квантовой статистики при низких температурах разреженные газы должны приходить в особое состояние, когда давление газа перестает зависеть от температуры, а теплоемкость обнаруживает зависимость от удельного объема; это так называемое *вырождение газа.*

В твердых телах молекулы (атомы) не могут совершать поступательного движения. Кроме того, для них (как и для жидкостей) существенное значение приобретает энергия взаимодействия частиц. Для описания колебательного движения должны быть заданы две координаты: одна из них определяет положение центра колебаний, другая — смещение колеблющейся точки. В соответствии с этим материальная точка, колеблющаяся по прямой, обладает двумя степенями свободы. Энергия одной степени свободы — это энергия потенциальная, энергия второй степени свободы — кинетическая.

В твердом теле каждый атом совершает, вообще говоря, самостоятельные колебательные движения. При этом колебания каждого атома в пространстве можно разложить по трем взаимно перпендикулярным направлениям. В соответствии с этим каждый атом твердого тела обладает шестью степенями свободы. Поэтому по теории Максвелла теплоемкость моля твердого тела $C_v$ должна быть неизменно равна примерно 6 *кал* и для химически сложных веществ теплоемкость одного моля твердого тела должна быть равна $6n$ *кал*, где $n$ есть число атомов в молекуле. При нормальной температуре мольная теплоемкость большинства одноатомных твердых тел действительно близка к 6 *кал*. Этот факт известен уже более 100 лет и носит название *правила Дюлонга и Пти.*

Для химических соединений существует правило, установленное эмпирически Нейманом (1831 г.) и позже тщательно проверенное Коппом: мольная теплоемкость химического соединения, взятого в твердом состоянии, равна сумме грамм-атомных теплоемкостей составляющих его элементов. Однако для приложимости правила Неймана — Коппа во многих случаях приходится считать грамм-атомную теплоемкость элемента отличной от 6 *кал.*

При низких температурах правила Дюлонга — Пти и Неймана — Коппа совершенно не оправдываются. При понижении температуры теплоемкость убывает и при температуре, близкой к абсолютному нулю, становится исчезающе малой. Это означает, что при низких температурах уже больше не существует пропорциональности между внутренней энергией твердого тела и абсолютной температурой. Следовательно, в области низких температур неверен принцип равномерного распределения энергии по степеням свободы или же происходит изменение (уменьшение) числа степеней свободы. Обе эти возможности приводят к одному и тому же результату — к необходимости коренного пересмотра классической статистической механики. Этот пересмотр применительно к проблеме твердого тела был произведен в 1907 г. Эйнштейном на основе развитой Планком теории квантов и позже многими авторами. Наибольшего успеха в отношении согласия теории с опытом достиг Дебай, установивший, в частности, что при крайне низких температурах внутренняя энергия твердого тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры.

Три истекших десятилетия были переломом, когда проблема твердого тела в особенности привлекала внимание физиков. Общее направление исследований заключалось в стремлении вычислить величину внутренней энергии тела, принимая в качестве основного аргумента, определяющего свойства тела, *собственную частоту колебаний атомов.* Было предложено множество формул, связывающих собственную частоту колебаний атомов с различными термодинамическими величинами. Среди них некоторые близко соответствуют истине, но, к сожалению, нет ни одной, про которую можно было бы с уверенностью сказать, что она вполне точна.

В области нормальных и высоких температур принцип равномерного распределения энергии по степеням свободы хорошо оправдывается. Теоретическое вычисление внутренней энергии твердых тел весьма усложняется тем, что при нагревании происходит расширение тела, центры колебаний атомов раздвигаются и в связи с этим, во-первых, возрастает молекулярно-потенциальная энергия тела (она возрастает в некоторой неизвестной нам зависимости от удельного объема) и, во-вторых, изменяется (убывает) квазиупругая сила колебаний.

При плавлении происходит резкое изменение числа степеней свободы и одновременно обычно значительно увеличивается удельный объем. Хотя температура в процессе плавления и остается постоянной, но нельзя утверждать, что при плавлении изменяется только одна молекулярно-потенциальная энергия. Напротив, есть все основания думать, что при плавлении изменяется также число степеней свободы, приходящихся на долю молекулярно-кинетической энергии.

О характере молекулярных движений в жидкостях нет общепризнанных воззрений. В этом отношении жидкости изучены хуже, чем газы и твердые тела. Некоторые закономерности установлены только для класса так называемых *нормальных* жидкостей, где поступательное и вращательное движения совершает отдельно каждая из молекул жидкости. По-видимому, большинство жидкостей принадлежит ко второму классу — к классу ассоциированных жидкостей, где наряду с независимыми молекулами существуют более или менее обширные комплексы молекул (чаще всего парные или тройные молекулы). Типичным представителем ассоциированных жидкостей является вода.

Атомные и молекулярные электрические взаимодействия, несмотря на быстрые движения электронов вокруг положительных ядер (а правильнее было бы сказать, что именно вследствие чрезвычайной быстроты этих движений), часто можно рассматривать как взаимодействия электростатические, причем, разумеется, приходится учитывать не какие-либо мгновенные положения электронов и ядер, а некоторое среднее по времени заполнение пространства электрическими зарядами. Про эту замену сложных электродинамических расчетов простым вычислением электростатических сил было бы рискованно сказать, что она достаточно обоснованна. Но в очень многих случаях эта замена электродинамики электростатикой блестяще оправдана согласием выводов теории с фактами.

Между атомами при малой удаленности их друг от друга возникает *сила отталкивания*, крайне быстро возрастающая при их сближении (во многих случаях сила взаимного отталкивания электронных оболочек изменяется обратно пропорционально десятой степени расстояния). Та же сила взаимного отталкивания электронных оболочек действует между ионами, препятствуя тяготеющим друг к другу разноименным ионам сблизиться до полного соприкосновения. Та же сила возникает при сближении нейтральных молекул и отбрасывает соударяющиеся молекулы друг от друга так, как если бы молекулы были подобны упругим шарам. Сила отталкивания в большей мере, чем какие бы то ни было силы притяжения, является атрибутом (т. е. неотъемлемым свойством) вещества. Можно вообразить существование идеального газа, атомы которого совершенно лишены сил притяжения, но невозможно представить себе вещество, атомы которого не были бы наделены силами отталкивания, проявляющимися хотя бы в моменты соударения.

Факты показывают, что нельзя провести отчетливую границу между *химическими* силами и *молекулярными*. Основной признак химических сил — их способность к насыщению — далеко не всегда резко выражен. Понятие валентности (например, при анализе таких явлений, как комплексообразование, абсорбционные реакции) приобретает все бóльшую и бóльшую условность. Имеется множество фактов, где проявления химических и молекуляр-

ных сил не отличимы друг от друга. Примером может служить процесс кристаллизации. Несомненно, что упорядоченное расположение атомов в кристалле обусловлено совокупным действием химических и молекулярных сил. Другим не менее показательным примером может служить ассоциация молекул в жидкостях. При химическом взаимодействии атомы испытывают более или менее глубокую деформацию: утрачивают или приобретают один или несколько электронов (*ионизация*), подвергаются переустройству в отношении среднего по времени распределения электронов вокруг ядра (*поляризация*), испытывают «возбуждение» электронной оболочки. Изменение *внутриатомной энергии*, связанное с ионизацией и поляризацией, входит в понятие *химической энергии*. Поскольку внутриатомная энергия обусловлена возбуждением электронной оболочки атомов, ее можно рассматривать как энергию оптических уровней атома.

В подавляющем большинстве тех процессов, изучение которых в данное время составляет традиционное содержание термодинамики, *внутриядерная энергия* атомов не изменяется, и поэтому обычно ее можно не учитывать. Но в термодинамике и в технике недалекого будущего внутриядерной энергии наверное суждено играть первенствующую роль [1]. Запасы внутриядерной энергии огромны. Мировые запасы всех видов энергии, вместе взятые,— ничто в сравнении с запасом внутриядерной энергии.

Итак, мы видим, что внутренняя энергия слагается из различных видов. В ее состав входят: 1) энергия поступательного и вращательного движения молекул и колебательного движения атомов; 2) энергия молекулярного притяжения и отталкивания; 3) внутримолекулярная химическая энергия; 4) внутриатомная энергия оптических уровней; 5) внутриядерная — радиоактивная энергия.

Приведенный перечень не полон. В состав внутренней энергии входит еще *гравитационная энергия*. Мы подразумеваем, конечно, не всю гравитационную энергию, присущую телу, а только ту ее часть, которая обусловлена внутренними силами — тяготением молекул тела друг к другу. Вес — это внешняя сила; потенциальная энергия веса связана с перемещением центра тяжести и подлежит учету при вычислении полной, а не внутренней энергии тела. При малом расстоянии между молекулами тела гравитационные силы ничтожно малы в сравнении с молекулярными силами электрического происхождения. Но при увеличении расстояния гравитационные силы убывают медленнее, чем молекулярные силы. Поэтому количественный учет внутренней гравитационной энергии может оказаться важным для целей термодинамики только в единственном случае, а именно в случае крайне разреженного и при этом крайне охлажденного газа (астрофизика может указать примеры такого состояния газа).

Наконец, принципиально чрезвычайно важной (но в количественном отношении тоже весьма малой) частью внутренней энергии является *лучистая энергия*, заполняющая с некоторой плотностью пространство, занятое телом. Лучистая энергия обеспечивает внутри тела тепловое равновесие между отдельными участками тела.

---

[1] Это соображение относится к моменту публикации «Лекций по термодинамике». (*Прим. ред.*)

*ГЛАВА ТРЕТЬЯ*

# ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКА

## ВТОРОЕ НАЧАЛО

### 3.1. Понятие о компенсации и шесть простейших формулировок второго начала

Обратимся теперь к анализу второго начала термодинамики. Его содержание труднее определить сжатой формулировкой, чем содержание первого начала. Не представится возможным рассмотреть здесь все предложенные формулировки второго начала,— их слишком много. Я ограничу свою задачу разбором 18 важнейших формулировок. Простейшая из них такова: *невозможен процесс, имеющий единственным своим результатом превращение тепла в работу.*

Чтобы правильно понять эту или какую-либо другую формулировку второго начала, нужно иметь в виду, что сложность второго начала термодинамики связана с рассмотрением превращения одной формы перехода энергии в другую форму перехода энергии. Стало быть, анализируя второй принцип термодинамики, мы должны иметь в виду уже по меньшей мере три тела: первое, которое отдает энергию в форме тепла (теплоисточник); второе, которое получает энергию в форме тепла и отдает энергию в форме работы (назовем это второе тело рабочим телом); третье, которое получает энергию в форме работы от рабочего тела. Таким образом, схема процесса, о котором идет речь, во втором начале может быть графически изображена так, как показано на рис. 5.

Смысл приведенной формулировки второго начала термодинамики заключается в том, что невозможен процесс превращения тепла $Q$ в работу $A$, если в итоге этого процесса состояние рабочего тела становится таким же, каковым было в начале процесса. Тем не менее, как известно, процесс превращения тепла в работу и в природе, и в технике происходит весьма часто. Было бы ошибочным сказать, что он имеет меньшую распространенность, чем процесс правращения работы в тепло. Напротив, превращение тепла в работу в природе встречается *столь же часто*, как и переход работы в теплоту. На поверхности земного шара ветры, дожди, реки, водопады производят непрестанно работу за счет теплоты, которую доставляет Солнце. Поэтому нельзя рассматривать процессы перехода работы в теплоту как правило, а процессы превращения тепла в работу как исключение. Выражаясь фигурально, природа имеет одинаковую склонность как к тем, так и к другим процессам. Но когда происходит преобразование работы в теплоту, дело может ограничиваться изменением термодинамического состояния одного лишь теплополучаю-

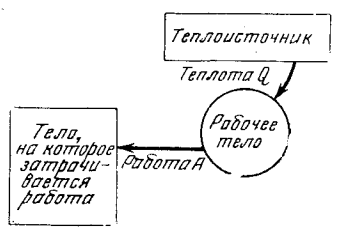



Рис. 5. Термодинамическая схема процесса, поясняющая одну из формулировок второго начала

щего тела (например, при нагревании путем трения); в противоположность этому всегда, когда происходит преобразование теплоты в работу, наряду с охлаждением теплоотдающего тела непременно происходит изменение термодинамического состояния еще одного или нескольких тел. В термодинамике это изменение термодинамического состояния рабочего тела или других привлекаемых к участию в процессе тел называется *компенсацией* превращения тепла в работу. Указанный термин позволяет выразить второе начало следующим утверждением (вторая формулировка): *невозможно превращение тепла в работу без компенсации.*

Мы вправе были бы различать компенсацию двух родов. Будем говорить, что происходит *компенсация первого рода*, если в итоге процесса, когда теплота $Q$ превращается в работу $A$, имеет место изменение термодинамического состояния рабочего тела. Пример — изотермическое расширение газа. Если газ идеальный, то при изотермическом расширении его внутренняя энергия остается, как известно, без изменения и вся сообщаемая газу теплота нацело превращается в работу. Компенсацией этого превращения тепла в работу здесь является увеличение объема газа. Если бы, не меняя температуры, мы хотели вернуть объем газа к исходному значению, мы должны были бы затратить на сжатие газа работу в том же количестве, в котором работа была получена, причем обратно выделилась бы теплота $Q$. В итоге никакого превращения тепла в работу не происходило бы.

Для анализа работы тепловых машин всех конструкций (паровых — поршневых, паровых турбин, двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин) является более важной *компенсация второго рода*, когда превращение $Q$ в $A$ компенсируется изменением состояния каких-либо новых тел, а состояние рабочего тела эпизодически возвращается к исходному. В качестве таких «дополнительных» тел в тепловых машинах обычно служат *холодильники.*

Тепловые машины производят работу за счет расширения рабочего тела. Чтобы вернуть рабочее тело в первоначальное состояние, его надо сжать, а для этого надо затратить работу. Если бы мы стали сжимать рабочее тело при той же температуре, при которой оно расширялось, то на это потребовалось бы затратить всю ту работу, которая была получена при расширении, и в результате никакого перехода тепла в работу не произошло бы. Чтобы работа, потребная на сжатие, оказалась меньше работы, полученной при расширении, необходимо, чтобы процесс сжатия, хотя бы в некоторой своей части, протекал при температуре более низкой. Значит, надо, сжимая рабочее тело, охлаждать его, т. е. надо, следовательно, вовлечь в процесс третье тело, служащее холодильником.

Таким образом, в случае компенсации второго рода только часть заимствованной у теплоисточника теплоты $Q$ превращается в работу: $A = Q - Q_0$, другая часть $(Q_0)$ переходит к холодильнику. Коэффициент полезного действия $\eta = \frac{Q - Q_0}{Q}$ в связи с этим всегда оказывается меньшим единицы. На рис. 6 показана принципиальная термодинамическая схема тепловой машины.

Клаузиус формулировал второе начало следующим образом: *теплота не может переходить от холодного к теплому телу сама собой, даровым процессом.* В этой третьей формулировке главный смысл утверждения скрыт в словах «даровым процессом». Здесь под этим понятием имеется в виду процесс, не сопровождающийся компенсацией первого или второго рода.

Томсон-Кельвин формулировал второе начало так (четвертая формулировка): *невозможно превратить в работу теплоту какого-либо тела, не произведя никакого другого действия, кроме охлаждения*

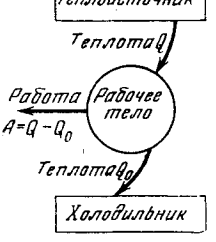



Рис. 6. Термодинамическая схема тепловой машины

*этого тела* Здесь также указывается на невозможность превращения тепла в работу без компенсации.

Оствальд предложил следующую (пятую) формулировку: *осуществление перпетуум-мобиле второго рода невозможно*. Вспомним, что двигатель, который был бы способен производить работу в количестве, большем по сравнению с тем количеством энергии, которое он поглощает извне, другими словами, двигатель, который сам бы рождал энергию, называется *перпетуум-мобиле первого рода*. Под *перпетуум-мобиле второго рода* подразумевают такой тепловой двигатель, который, повторяя произвольное число раз один и тот же процесс, был бы способен целиком превращать в работу все тепло, черпаемое им у какого-нибудь тела или тел, играющих роль источников тепла (не нуждаясь, таким образом, в других телах, служащих для «стока» теплоты, не превращенной в работу). Например, если бы можно было изобрести такую паровую машину, которая все тепло, заимствуемое у котла, полностью превращала бы в работу и не нуждалась бы, следовательно, ни в холодильнике, ни в каком-либо теле, заменяющем холодильник, то эта машина была бы перпетуум-мобиле второго рода (у паровых машин холодильником служит конденсатор или, в менее экономичных машинах, атмосферный воздух).

Обе эти машины с точки зрения нужд человека являются особо привлекательными. Будь построено перпетуум-мобиле первого рода, человечеству уже не надо было бы больше заботиться о топливе, химическая энергия которого преобразуется в двигателях внутреннего сгорания и в паровых машинах в энергию механическую, не надо было бы сооружать плотины на реках для гидросиловых установок. Будь построено перпетуум-мобиле второго рода, мы овладели бы неисчерпаемыми природными запасами внутренней энергии тел. Простой расчет показывает, что посредством перпетуум-мобиле второго рода мы могли бы, преобразуя заимствованную у воды океанов теплоту в работу, приводить в движение машины всех заводов, существующих во всех странах света, и только через 1700 лет заметили бы, что температура воды в океанах понизилась на одну сотую градуса.

Планк формулирует второе начало так (шестая формулировка): *невозможно построить периодически действующую машину, которая не производит ничего другого, кроме поднятия груза и охлаждения резервуара теплоты*. Это есть повторение формулировки Оствальда, в которой расшифрованы слова «перпетуум-мобиле второго рода».

### 3.2. Цикл Карно

Основатель термодинамики Сади Карно установил второе начало, изучая проблему возможного повышения коэффициента полезного действия тепловых машин.

По Карно, *наибольший коэффициент полезного действия тепловой машины не зависит от природы рабочего тела и вполне определяется предельными температурами, между которыми машина работает* (это в нашем обзоре — седьмая формулировка второго начала).

Приведенное утверждение можно рассматривать как следствие невозможности перпетуум-мобиле второго рода. Схема рассуждений такова. Вначале берем в качестве рабочего тела идеальный газ. Пользуясь уравнениями Клапейрона — Менделеева и Пуассона, подсчитываем коэффициент полезного действия тепловой машины, в которой идеальный газ в качестве рабочего тела совершает обратимый цикл, ограниченный двумя адиабатами и двумя изотермами (цикл Карно, рис. 7). Подсчет показывает, что коэффициент полезного действия равен разности температур теплоисточника и холодильника, деленной на абсолютную температуру теплоисточника. Выполним этот подсчет. Идеальный газ, содержащийся в цилиндре машины, расширяясь, выталкивает поршень и производит работу. При этом в первой изотермиче-

ской стади расширения (рис. 7, кривая *1—2*) теплоисточник отдает, а идеальный газ получает теплоту $Q$, равную работе расширения газа. Действительно, внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры; следовательно, поскольку температура неизменна, то и внутренняя энергия газа неизменна и, стало быть, по первому началу термодинамики теплота, изотермически сообщаемая газу, равна работе, которую производит газ; из уравнения $Q = \Delta U + A$, если $\Delta U = 0$, то $Q = A$.

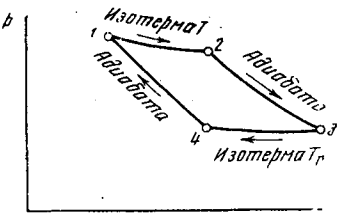



Рис. 7. Цикл Карно

Допустим в цилиндре содержится $\nu$ молей газа. По уравнению Клапейрона — Менделеева (1.7)

$$pv = \nu RT.$$

Расширяясь изотермически при температуре $T$ теплоисточника от объема $v_1$ до объема $v_2$, газ произведет работу, равную теплоте $Q$, которую газ забирает у теплоисточника:

$$Q = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{\nu RT}{v}\,dv = \nu RT \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{3.1}$$

Во второй адиабатной стадии расширения (рис. 7, кривая *2—3* ) работа производится за счет убыли внутренней энергии газа, т. е. за счет падения температуры газа от уровня теплоисточника ($T$) до уровня холодильника ($T_0$). При этом газ не получает и не отдает тепла. Затем идеальный газ сжимается изотермически от объема $v_3$ до объема $v_4$, определяемого пересечением изотермы холодильника с начальной адиабатой. На это сжатие газа (рис. 7, кривая *3—4*) должна быть затрачена работа, которая вследствие изотермичности процесса окажется целиком превращенной в теплоту $Q_0$, отдаваемую газом холодильнику:

$$Q_0 = \int_{v_4}^{v_3} p\,dv = \int_{v_4}^{v_3} \frac{\nu RT_0}{v}\,dv = \nu RT_0 \ln \frac{v_3}{v_4}. \tag{3.2}$$

Цикл завершается адиабатной стадией сжатия газа до исходного объема $v_1$, когда затрачиваемая работа идет на повышение температуры газа до первоначального значения, т. е. до уровня теплоисточника; при этом газ не получает и не отдает тепла.

За цикл газ получает теплоту $Q$ и отдает теплоту $Q_0$. Поскольку к концу цикла газ возвращен к своему исходному состоянию, то, стало быть, разность теплот $Q - Q_0$ превращена в работу $A$, произведенную газом как рабочим телом за один цикл. По определению, коэффициент полезного действия есть отношение этой работы к теплоте, полученной рабочим телом от теплоисточника, т. е.

$$\eta = \frac{A}{Q} = \frac{Q - Q_0}{Q}. \tag{3.3}$$

Заметим теперь, что по уравнению Пуассона (1.19) произведение $pv^\varkappa$ остается неизменным при равновесном адиабатном расширении или сжатии. Если в этом произведении заменить давление его выражением из уравнения $p = \nu RT/v$, то легко видеть, что закон Пуассона преобразуется к следующему виду:

$$Tv^{\varkappa-1} = \text{const}, \tag{3.4}$$

т. е. адиабата идеального газа характеризуется неизменностью произведения $Tv^{\varkappa-1}$.

Объемы $v_2$ и $v_3$ лежат на одной адиабате, причем объем $v_2$ соответствует температуре $T$, а объем $v_3$ — температуре $T_0$. Следовательно,

$$Tv_2^{\varkappa-1} = T_0 v_3^{\varkappa-1}.$$

Так как объемы $v_1$ и $v_4$ также лежат на одной адиабате и отвечают тем же температурам $T$ и $T_0$ ,то и для них можно написать аналогичное уравнение

$$Tv_1^{\varkappa-1} = T_0 v_4^{\varkappa-1}.$$

Разделив первое из этих уравнений на второе и извлекая из обоих полученных отношений корень степени $\varkappa - 1$, находим, что

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

Учитывая это обстоятельство, подставим (3.1) и (3.2) в (3.3) и, сократив числитель и знаменатель на равные величины

$$\nu R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{и} \quad \nu R \ln \frac{v_3}{v_4},$$

находим, что

$$\eta = \frac{T - T_0}{T}. \tag{3.3'}$$

т. е., как было сказано выше, *к.п.д. цикла Карно для машины, работающей на идеальном газе, равен отношению разности температур теплоисточника и холодильника к абсолютной температуре теплоисточника.*

Теперь мы должны обратиться к рассуждению о двух «сопряженных» друг с другом машинах Карно, из которых одна работает на идеальном газе, а другая — на произвольном веществе. Следуя Клаузиусу, мы покажем, что если к.п.д. у одной из этих машин был бы больше, чем у другой, то это привело бы к перпетуум-мобиле второго рода.

### 3.3. Рассуждение Клаузиуса о двух сопряженных машинах Карно

Итак, наряду с машиной, у которой рабочим телом является идеальный газ (первая машина), возьмем вторую машину, у которой рабочим телом является произвольное вещество, например какой-либо пар или жидкость. Обе машины имеют общий теплоисточник и холодильник. Пусть первая машина забирает у теплоисточника тепло $Q$, отдает холодильнику тепло $Q_0$, производит работу $A = Q - Q_0$ и имеет к.п.д.

$$\eta = \frac{Q - Q_0}{Q} = \frac{T - T_0}{T}.$$

Что касается второй машины, то пусть ее размеры позволяют подчинить режим ее работы тому условию, чтобы теплота $Q'$, забираемая второй машиной за каждый цикл у теплоисточника, была равна теплоте, забираемой у теплоисточника первой машиной: $Q' = Q$. Если при этом условии работа, производимая за один цикл второй машиной, равна работе, выполняемой за один цикл первой машиной ($A' = A$), то тогда, очевидно, равны и их к.п.д. ($\eta' = \eta$) и равны теплоты, отдаваемые машинами холодильнику ($Q_0' = Q_0$). Но допустим, что к.п.д. наших машин не равны, и, стало быть, не равны работы, производимые ими за один цикл, а также и теплоты, отдаваемые ими холодильнику. Например, допустим, что к.п.д. первой машины больше, чем второй: $\eta > \eta'$ и, следовательно, $A > A'$. Это означает, что первая машина превращает работу в бо́льшую, чем вторая машина, часть тепла, забираемого

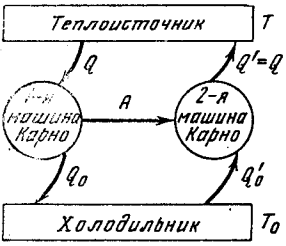



Рис. 8. Термодинамическая схема двух сопряженных машин Карно

у теплоисточника, и, следовательно, отдает холодильнику меньше тепла, чем вторая: $Q_0 < Q_0'$. Поступим так: направим работу, производимую первой машиной, на то, чтобы заставить рабочее тело второй машины описывать цикл Карно в обратном направлении (причем оно будет вследствие расширения при температуре $T_0$ забирать у холодильника тепло $Q_0$ и вследствие сжатия при $T$ отдавать теплоисточнику тепло $Q$). Иначе говоря, используем первую машину как двигатель и заставим вторую работать как холодильную машину, потребляющую на каждый цикл работу $A'$ и переносящую тепло $Q_0'$ от холодного тела к нагретому, причем это нагретое тело, являющееся для первой машины теплоисточником, получает сверх теплоты $Q_0$ еще теплоту за счет подводимой работы; всего за цикл оно получает тепло $Q' = Q$. На рис. 8 представлена схема двух сопряженных указанным образом машин Карно. Согласно сделанному нами допущению $A > A'$, и, стало быть, в итоге совокупность обеих машин за каждый цикл даст работу, равную положительной разности $A - A'$, а холодильник потеряет теплоту, эквивалентную этой работе $A - A'$ (действительно, от первой машины холодильник получает тепло $Q_0$, а второй отдает большее количество тепла $Q_0'$, т. е. в итоге холодильник теряет тепло $Q_0' - Q_0$; но $A = Q - Q_0$ и $A' = Q' - Q_0'$, и поскольку $Q = Q'$, то $Q_0' - Q_0 = A - A'$). Что же касается теплоисточника, то его состояние не изменяется, так как первой машине он отдает столько же тепла, сколько получает от второй. Таким образом, никакой компенсации превращения тепла в работу здесь нет, т. е. указанное сочетание двух машин Карно представляло бы собой перпетуум-мобиле второго рода. Мы пришли к противоречию со вторым началом термодинамики, что указывает на неправильность сделанного допущения о неравенстве к.п.д. рассмотренных машин. Строго говоря, мы убедились пока только в том, что к.п.д. первой машины, с идеальным газом в качестве рабочего тела, не может быть больше (как мы это сначала допустили), чем к.п.д. второй машины. Но не может ли он оказаться меньше, чем у второй машины? Допустим, что это так. Тогда машину с идеальным газом в качестве рабочего тела мы заставим работать как холодильную, а машину с произвольным рабочим телом используем как двигатель. Все приведенные рассуждения остаются в силе, только вторую машину мы будем теперь именовать первой, а машину, работающую на идеальном газе, второй. Мы опять придем к противоречию со вторым началом. Стало быть, *к.п.д. машины Карно с идеальным газом в качестве рабочего тела не может быть ни больше, ни меньше, чем к.п.д. аналогичной машины, работающей между теми же пределами температур, но имеющей в качестве рабочего тела не идеальный газ, а любое вещество.*

### 3.4. Коэффициент полезного действия любого обратимого цикла

Принцип Карно сыграл ведущую роль в развитии научных основ теплотехники. На основе этого принципа стало ясно, что для повышения к.п.д. тепловых машин важно идти по пути расширения температурных пределов, между которыми происходит цикл рабочего тела, тогда как замена одного

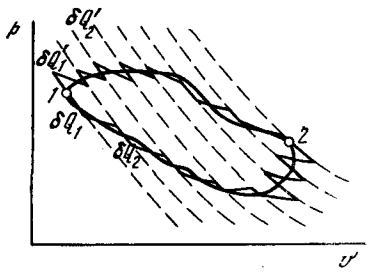



Рис. 9. Схема термодинамического цикла (к доказательству теоремы Карно)

рабочего вещества другим сама по себе не может дать никаких выгод. Вообще говоря, форма цикла сказывается на величине к.п.д. *При заданных температурных пределах цикл Карно в сравнении со всеми остальными циклами обратимых машин дает наибольший к.п.д.*

Эта важная теорема может быть доказана посредством следующего рассуждения. Прежде всего обратим внимание на одно следствие из выражения (3.3) для к.п.д. цикла Карно. А именно из соотношения

$$\eta = \frac{Q - Q_0}{Q} = \frac{T - T_0}{T}$$

получается, что

$$\frac{Q_0}{Q} = \frac{T_0}{T},$$

и, стало быть,

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0}, \tag{3.5}$$

т. е. *отношение изотермических теплот равновесного перехода с одной адиабаты на другую к абсолютной температуре, при которой этот переход производится, одинаково для всех изотерм* и, следовательно, зависит только от удаленности друг от друга рассматриваемых адиабат.

Для наглядности допустим, что некоторый интересующий нас цикл, описываемый рабочим телом машины, имеет, например, вид, изображенный на рис. 9. Рассечем этот цикл сетью адиабат, проведенных на таком расстоянии друг от друга, чтобы для всех смежных друг с другом адиабат имело место равенство

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{\delta Q_2}{T_2} = \frac{\delta Q_3}{T_3} = \ldots, \tag{3.6а}$$

где $\delta Q_1$, $\delta Q_2$, $\delta Q_3$, ...— теплоты изотермического перехода от одной адиабаты к соседней, а $T_1$, $T_2$, $T_3$, ...— абсолютные температуры, при которых этот переход производится. Если адиабаты проведены так, что равенство (3.6а) соблюдено для температур, которые характеризуют ход нижней половины цикла, то в силу соотношения (3.5) равенство, аналогичное (3.6а), окажется действительным и для отрезков изотерм, передающих ход верхней половины цикла:

$$\frac{\delta Q'_1}{T'_1} = \frac{\delta Q'_2}{T'_2} = \frac{\delta Q'_3}{T'_3} = \ldots, \tag{3.6б}$$

причем члены обеих строчек равенства (3.6а) и (3.6б) одинаковы:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{\delta Q'_1}{T'_1} \tag{3.6в}$$

(отношение сообщаемой телу теплоты к абсолютной температуре тела называют *приведенной теплотой*). На рис. 9 представлена схема расчленения не-

которого цикла на чередующиеся отрезки адиабат и изотерм. При бесконечно большом числе адиабат ломаные линии, построенные из отрезков адиабат и изотерм, могут быть приведены к сколь угодно близкому соответствию с любой формой цикла.

Теплоту $Q$, получаемую рабочим телом от теплоисточников различной температуры, можно рассматривать как сумму теплот изотермических переходов от одной адиабаты к смежной вдоль всей верхней половины цикла:

$$Q = \delta Q_1' + \delta Q_2' + \delta Q_3' + \ldots$$

Перепишем это равенство, умножив и разделив каждый член на абсолютную температуру, при которой производится переход на смежную адиабату:

$$Q = T_1' \frac{\delta Q_1'}{T_1'} + T_2' \frac{\delta Q_2'}{T_2'} + T_3' \frac{\delta Q_3'}{T_3'} + \ldots,$$

или, учитывая соотношение (3.6а)

$$Q = (T_1' + T_2' + T_3' + \ldots) \frac{\delta Q_1'}{T_1'}.$$

Аналогично теплоту $Q_0$, которую рабочее тело отдает холодильникам разной температуры, можно рассматривать как сумму теплот изотермических переходов от одной адиабаты к другой вдоль всей нижней половины цикла:

$$Q_0 = \delta Q_1 + \delta Q_2 + \delta Q_3 + \ldots$$

Придав этому равенству вид

$$Q_0 = T_1 \frac{\delta Q_1}{T_1} + T_2 \frac{\delta Q_2}{T_2} + T_3 \frac{\delta Q_3}{T_3} + \ldots$$

и учитывая соотношение (3.6б), получаем

$$Q_0 = (T_1 + T_2 + T_3 + \ldots) \frac{\delta Q_1}{T_1}.$$

Подставив найденные выражения для теплот $Q$ и $Q_0$ в формулу (3.3) и учтя (3.6в), после преобразования найдем

$$\eta = \frac{T_{\text{ср}}^{\text{теплоист}} - T_{\text{ср}}^{\text{хол}}}{T_{\text{ср}}^{\text{теплоист}}}, \qquad (3.3'')$$

где

$$T_{\text{ср}}^{\text{теплоист}} = \frac{1}{n}(T_1' + T_2' + \ldots + T_n')$$

— среднеарифметическая абсолютная температура $n$ отрезков изотерм, передающих ход верхней половины цикла, или, иначе говоря, средняя абсолютная температура теплоисточников. Аналогично

$$T_{\text{ср}}^{\text{хол}} = \frac{1}{n}(T_1 + T_2 + \ldots + T_n)$$

есть среднеарифметическая абсолютная температура $n$ отрезков изотерм, передающих ход нижней половины цикла, т. е. средняя абсолютная температура холодильников.

Уравнение (3.3″) является удобным обобщением уравнения Карно. Оно применимо к циклу любой формы вне зависимости от свойств рабочего тела. Уравнение (3.3″), в частности, показывает, что при заданных температурных пределах, между которыми осуществляется цикл, к.п.д. цикла тем больше

чем ближе средняя температура теплоисточников к температуре наиболее горячего из них и чем ближе средняя температура холодильников к температуре наиболее холодного из них (в этом случае отношение $T_{ср}^{теплоист}$ минимально и величина $\eta$ максимальна). Отсюда очевидно, что цикл Карно обладает наибольшим к.п.д., чем все остальные циклы (в тех же температурных пределах).

Здесь следует упомянуть, что форма некоторых циклов иногда позволяет одни и те же тела промежуточной температуры использовать в одной половине цикла как теплоисточники, а в другой половине цикла — как холодильники. Такая *регенерация* тепла повышает к.п.д. цикла и приближает цикл по его свойствам к циклу Карно.

### 3.5. Энтропия как сумма приведенных теплот. Аналитические формулировки второго начала

Обратимся снова к рис. 9. Верхнюю и нижнюю половины изображенного на этом рисунке цикла мы можем рассматривать как два пути перехода из состояния *1* в *2*. Теплота, которую нужно сообщить телу, чтобы перевести его из состояния *1* в *2* по одному из этих путей, например по верхней ветви цикла, не равна теплоте, которую потребовалось бы сообщить телу, чтобы перевести его из *1* в *2* по другому пути, например по нижней ветви цикла ($Q \neq Q_0$). Но, как уже было отмечено, теплоты изотермического перехода от одной адиабаты к смежной адиабате, разделенные на абсолютные температуры, при которых этот переход производится, равны друг другу для обеих ветвей цикла (3.6в), так что (как бы ни были проведены адиабаты) всегда для обеих сопоставляемых ветвей цикла будут иметь место соотношения

$$\frac{\delta Q_1'}{T_1'} = \frac{\delta Q_1}{T_1}, \qquad \frac{\delta Q_2'}{T_2'} = \frac{\delta Q_2}{T_2} \quad \text{и т. д.}$$

Отсюда следует, что величина суммы (или, в пределе, интеграла) приведенных теплот

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

не зависит от пути процесса, так как для обоих сопоставляемых путей перехода, выбранных, очевидно, произвольно, указанная сумма (в соответствии с числом адиабат, пересекающих оба пути перехода) содержит одинаковое число попарно равных друг другу членов.

Важно помнить, что в изложенных рассуждениях речь шла о равновесных (обратимых) процессах. Если тело проходит через ряд неравновесных состояний, то графически изобразить такой процесс нельзя. Понятно также, что в случае неравновесного (например, самопроизвольно протекающего) процесса нельзя безоговорочно вводить в рассмотрение, как это мы делали, осуществление того же процесса в обратной последовательности всех пройденных телом состояний.

Выведенную нами из принципа Карно теорему, что *для равновесных процессов сумма приведенных теплот не зависит от пути процесса*, можно было бы принять в качестве исходного положения как простейшую аналитическую формулировку второго начала (в нашем обзоре — восьмая формулировка).

По предложению Клаузиуса сумму приведенных теплот для любого равновесного перехода из состояния *1* в *2* называют энтропией $S$ тела в состоянии *2* по отношению к *1*:

$$S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \qquad (3.7)$$

Представление об энтропии позволяет сформулировать второе начало следующим образом (девятая формулировка): *энтропия является однозначной функцией состояния*. Этим устанавливается некоторая, правда весьма формальная, аналогия между содержанием второго начала и содержанием первого начала, которое определяет существование внутренней энергии как однозначной функции состояния.

В целях такой же аналогии иногда формулируют второе начало так (десятая формулировка): *элемент тепла при равновесном процессе, деленный на абсолютную температуру тела, является полным дифференциалом энтропии*. Первое начало, как известно, устанавливает, что сумма элементов сообщенного телу тепла и затраченной на него работы является полным дифференциалом энергии.

Здесь, быть может, полезно напомнить, что, если элементарное малое приращение функции стеснено какими-либо ограничительными условиями (например, требованием, чтобы один из аргументов рассматриваемой функции оставался постоянным), то мы имеем дело с *частным* дифференциалом (знак $\partial$). Если же элементарно малое превращение функции не стеснено никакими ограничительными условиями, то мы имеем дело с *полным* дифференциалом (знак $d$). Например, в уравнении первого начала (2.2)

$$\delta Q = dU + \delta A$$

$dU$ представляет собой полный дифференциал энергии. В уравнении второго начала

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{3.8}$$

$dS$ представляет собой полный дифференциал энтропии. В выражении элементарной работы расширения

$$\delta A = pdV$$

величина $dV$ есть полный дифференциал объема.

Элемент тепла $\delta Q$ и элемент работы $\delta A$ вообще не является дифференциалами, так как величины $Q$ и $A$ зависят от пути процесса и, следовательно, не являются функциями состояния. Однако при некоторых ограничительных условиях, например в случае изотермических процессов, зависимость тепла и работы от пути процесса отпадает и тогда элементы тепла и работы $\delta Q_t$ и $\delta A_t$ могут рассматриваться как частные дифференциалы.

В общем случае, когда тело может производить не только работу расширения, но еще какие-либо иные виды работы, элемент работы при равновесном процессе может быть представлен в виде суммы таких же произведений, какими выражается работа расширения или работа силы на пройденном пути:

$$\delta A = pdv + P_1 dq_1 + P_2 dq_2 + \ldots \tag{3.9}$$

Например, для разделения капли жидкости на более мелкие капли должна быть затрачена работа, направленная против сил поверхностного натяжения; элемент этой работы будет выражаться как произведение поверхностного натяжения $\sigma$ на дифференциально малое приращение площади поверхности: $\delta A = \sigma dq$. Если тело представляет собой проводник электричества, заряженный до потенциала $\varphi$, то для увеличения электрического заряда тела $e$ на величину $de$ надо затратить работу $\delta A = \varphi de$. Множители $P_1$, $P_2$, ... (например, давление, поверхностное натяжение, потенциал) носят название *факторов интенсивности работы*; их называют также *обобщенными силами*. Величины же $q_1$, $q_2$, ... (например, объем, площадь поверхности, заряд) называются *факторами экстенсивности работы*, или, иначе, *обобщенными координатами*.

Представление об энтропии позволяет выразить элемент тепла при равновесном процессе в виде произведения, аналогичного элементу работы:

$$\delta Q = TdS. \tag{3.8'}$$

Стало быть, можно сказать, что *абсолютная температура является фактором интенсивности теплоотдачи, а энтропия является фактором экстенсивности теплоотдачи* (одиннадцатая формулировка второго начала).

Сопоставляя уравнения первого (2.2) и второго начала (3.8) с общим выражением элемента работы (3.9), мы можем написать

$$dS = \frac{dU + pdv + P_1dq_1 + P_2dq_2 + \ldots}{T}. \tag{3.10}$$

Как уже упоминалось во введении (см. стр. 13), уравнение типа

$$\delta\sigma = Xdx + Ydy + Zdz + \ldots,$$

где $\delta\sigma$ не есть полный дифференциал, называют *голономным уравнением*, если при умножении на некоторую функцию $f(x, y, z)$ это уравнение обращается в выражение полного дифференциала. Но при большем, чем два, числе переменных далеко не каждое уравнение голономно.

С аналитической точки зрения второе начало содержит в себе следующее важное утверждение: *уравнение для элемента тепла в равновесных процессах*

$$\delta Q = dU + pdv + P_1dq_1 + P_2dq_2 + \ldots$$

*при любом числе независимых параметров состояния всегда голономно, причем интегрирующим делителем является абсолютная температура* (двенадцатая формулировка второго начала).

Интересной и весьма своеобразной аналитической формулировкой второго начала (тринадцатая формулировка) является аксиома Каратеодори об адиабатной недостижимости: *в произвольной близости каждого состояния системы тел имеются соседние состояния, которые недостижимы из первого состояния адиабатным путем.* Во введении я уже охарактеризовал вкратце метод Каратеодори. Напомню, что приведенная аксиома об адиабатной недостижимости математически гарантирует, что для всякой системы тел, находящейся в термодинамически равновесном состоянии, существует такая функция состояния (абсолютная температура), которая, если разделить на нее элемент тепла $\delta Q$, превращает этот разделенный на нее элемент тепла в полный дифференциал некоторой другой функции состояния (энтропии). Мы видим, таким образом, что аксиома об адиабатной недостижимости воспроизводит в своеобразном виде содержание вышеприведенной двенадцатой формулировки второго начала. К обсуждению некоторых вопросов, связанных с аксиомой об адиабатной недостижимости, нам еще придется вернуться.

### 3.6. О проблеме термодинамических неравенств

Рассмотренные аналитические формулировки второго начала, имея преимущества математической отчетливости, обладают, однако, тем существенным недостатком, что не охватывают всего содержания второго начала во всей его широте. А именно, почти все они относятся только к равновесным (обратимым) процессам и не определяют направления неравновесных (необратимых) процессов. Если в отношении равновесных процессов второе начало математически может быть выражено уравнением энтропии (3.8)

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T},$$

то в отношении процессов неравновесных содержание второго начала опреде-

ляется неравенством

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{неравн}}}{T}. \qquad (3.11)$$

Чтобы обосновать это неравенство и установить такие фундаментальные широчайшие следствия этого неравенства, как теорема о возрастании энтропии, «принцип положительной» («принцип максимальной») работы и критерии термодинамического равновесия, мы должны прежде всего уточнить само разделение процессов на обратимые и необратимые.

В классических и позднейших произведениях по термодинамике мы не находим не подчиненного статистике безупречно строгого обоснования термодинамических неравенств, за исключением, пожалуй, того хода рассуждений, который был разработан Планком. Гиббс в своих термодинамических сочинениях без доказательства просто постулировал критерии равновесия. Термодинамические неравенства давно безоговорочно приняты всеми не потому, что они были строго доказаны в термодинамике, но потому, что к ним как к главному и важнейшему выводу, в отношении которого не оставалось возможности сомневаться, привело статистическое истолкование второго начала. Что же касается чисто термодинамических выводов неравенств из невозможности перпетуум-мобиле второго рода или из других достаточно широких формулировок второго начала, то, за исключением упомянутого доказательства Планка, они подчас оказывались настолько нестрогими, что многие авторы склонны были усматривать в этой части термодинамики неисправимый логический изъян. Этим и объясняется, что в ряде солидных руководств, таких как термодинамика Буасса, отрицается возможность чисто термодинамического, не основанного на статистике, обоснования теоремы о возрастании энтропии.

Хотя доказательство, разработанное Планком (изложенное им в первой редакции в его известной книге «Термодинамика» и после работ Каратеодори — во второй редакции в статье, опубликованной в 1926 г.), оставляет у некоторых, в том числе и у меня, чувство неудовлетворенности своей громоздкостью и искусственностью построения, но, безусловно, большой заслугой Планка является то, что он, по-видимому, первый придал понятиям «обратимость» и «необратимость», которые постепенно сложились в предыдущем развитии термодинамики, ту определенность и философскую широту, от которых в значительной мере зависит успех логического развития второго начала.

Но наряду с представлением об обратимости и необратимости в предыдущем развитии термодинамики постепенно сложились еще понятия равновесности и неравновесности, квазистатичности и нестатичности процессов, стабильности и лабильности состояний, причем при ближайшем рассмотрении можно видеть, что и в отношении этих понятий пришло время подвести итог их постепенному оформлению и закрепить за некоторыми из них не вполне то содержание, к которому приучают нас недостаточно строгие руководства по термодинамике.

Излагая охарактеризованный круг вопросов, я буду лишен возможности ссылаться на авторитеты, хотя в понимании проблемы необратимости в общем я следую Планку. Сейчас ограничусь некоторыми определениями и кратким пояснением этих определений; более подробно те же понятия и некоторые, связанные с ними вопросы (в частности, обоснование нового определения равновесности процесса) будут рассмотрены в следующем разделе.

### 3.7. Обратимые и необратимые процессы

Часто понятие обратимости выводят из представления о равновесности или квазистатичности. Мне кажется, что это нерациональный подход к вопросу. Деление процессов на обратимые и необратимые вытекает непо-

средственно из содержания второго начала термодинамики. В таком духе оно и было дано Планком, но мне кажется, что нужно пойти дальше и более строго и определенно разграничить понятия обратимости и равновесности, так как обычное определение равновесности или квазистатичности процессов не дает возможности строго провести термодинамическое доказательство теоремы о возрастании энтропии в изолированной системе.

Из второго начала термодинамики (из невозможности некомпенсированного перехода тепла в работу) вытекает *невозможность* множества процессов, составной частью которых должен был бы явиться некомпенсированный переход тепла в работу. Таким образом, второе начало термодинамики побуждает нас разграничить многообразие мыслимых процессов, допускаемых первым началом, на две области: на область, которая слагается из процессов, *возможных* и действительно происходящих, и на область процессов, которые можно лишь воображать, но которые в силу законов природы *невозможно* реализовать. Это влечет за собой деление всех процессов, которые могут происходить в действительности, на два класса: процессы *обратимые* и процессы *необратимые*.

Термин «обратимый» и «необратимый», строго говоря, относятся к процессу, испытываемому изолированной системой в целом.

Если изолированная система испытывает некоторый процесс, который символически обозначим так:

$$1 \rightarrow 2$$

(из состояния *1* система переходит в состояние *2*), то может представиться два, и только два, случая. Во-первых, может оказаться, что осуществить обратный переход системы из *2* в *1*, не производя при этом никаких изменений в окружающих телах, невозможно вследствие того, что для этого надо было бы некомпенсированно превратить в работу некоторое количество тепла.

В этом случае испытанный изолированной системой процесс ($1 \rightarrow 2$) мы называем *необратимым*. Во-вторых может оказаться, что обратный переход системы из *2* в *1* возможен без каких бы то ни было изменений в окружающих телах. В этом случае испытанный изолированной системой процесс $1 \rightarrow 2$ мы называем *обратимым*.

Иначе говоря, любой процесс, переводящий изолированную систему из состояния *1* в состояние *2*, есть процесс *обратимый*, если процесс, имеющий единственным своим результатом возвращение системы из состояния *2* в *1*, *возможен*.

Любой процесс, переводящий изолированную систему из состояния *1* в состояние *2*, есть процесс *необратимый*, если процесс, имеющий единственным своим результатом возвращение системы из состояния *2* в *1*, *невозможен*. Здесь слова «единственным результатом» имеют смысл запрета каких бы то ни было изменений термодинамического состояния окружающих (не входящих в состав системы) тел.

Желая выяснить, обратим ли процесс $1 \rightarrow 2$ или необратим, и обсуждая с этой целью вопрос, возможно ли данную изолированную систему перевести обратно из состояния *2* в *1* без изменения в окружающих телах, надо иметь в виду, что никакие *энергетические* воздействия на систему, ни затрату работы, ни затрату тепла мы не имеем права осуществлять. Действительно, было бы бессмысленно пытаться вернуть систему из *2* в *1* посредством затраты (или отнятия) только работы или только тепла; это повлекло бы за собой изменение полной энергии системы, тогда как (по условию изолированности) состояния *2* и *1* изоэнергетичны. Следовательно, чтобы вернуть систему из *2* в *1*, надо одновременно с затратой работы отнимать от системы эквивалентное количество тепла или, сообщая тепло, отбирать работу. Но такого рода воздействие на систему запрещено, потому что, в чем бы конкретно оно ни заключалось, оно неизбежно связано с изменением состояния

тел (не входящих в систему), которые привлечены в качестве нагревателей или холодильников.

Таким образом, при обсуждении вопроса о возможности возвращения системы из *2* и *1* речь может идти только о такого рода воздействиях на систему, которые не связаны с затратой энергии и которые поэтому можно назвать воздействиями *конструктивными* (подобно задвиганию заслонок, отвертыванию крана, замыканию тока, устранению непроницаемых для тепла перегородок, сталкиванию тела, лежавшего на краю горизонтальной гладкой подставки, и т.д.).

Вышеприведенное определение необратимости — наиболее строгое. В то же время оно является наиболее рациональным и простым, что легко подтвердить анализом обычных примеров.

Первый пример — трение. При трении, какова бы ни была конкретная обстановка процесса, работа, направленная на преодоление сил трения, идет сначала на нагревание трущихся поверхностей, а затем благодаря теплоотдаче на нагревание глубже лежащих слоев — вещества трущихся тел и окружающих тел. Так как обратное некомпенсированное превращение тепла в работу невозможно, то всякий процесс, сопровождающийся трением, необратим.

Второй пример — теплоотдача при конечной разности температур. В этом случае, чтобы вернуть систему в исходное состояние без изменений в окружающих телах, надо было бы отнять теплоту у холодного тела, превратить ее некомпенсированно в работу, затратить полученную работу на увеличение внутренней энергии нагретого тела. Так как составной частью этого процесса должно было бы явиться некомпенсированное превращение тепла в работу, что невозможно, то и весь процесс в целом невозможен, а значит, процесс теплоотдачи при конечной разности температур необратим.

Третий пример — расширение газа в пустоту. В данном случае вопрос об обратимости сводится к тому, возможен ли процесс, единственный результат которого заключался бы в сжатии газа без изменения его внутренней энергии. На сжатие тела надо затратить работу; чтобы внутренняя энергия тела не увеличилась, надо отнять от него эквивалентное количество тепла; наконец, чтобы никаких изменений в окружающем мире не произошло, надо было бы эту отнятую у газа теплоту некомпенсированно превратить в работу, что невозможно. Значит, расширение газа в пустоту необратимо.

### 3.8. Равновесные и неравновесные процессы

Во введении в разделе о преимуществах статистики было отмечено, что термодинамическое содержание понятия равновесного состояния находится в некотором противоречии с выводами статистики. Абстрагируя (а именно, игнорируя флуктуации), в термодинамике считают, что тело находится в *равновесном состоянии, если все характеризующие его признаки (без влияния извне каких-либо процессов) во всех участках тела будут оставаться неизменными сколь угодно долго.*

В физике часто приходится рассматривать *стационарные состояния*. Понятие стационарности не совпадает с понятием равновесности. Понятие стационарности шире. Общим для этих понятий является требование, чтобы параметры, характеризующие состояние тела во всех его участках, оставались неизменными во времени. Если это требование соблюдено, мы уже имеем право назвать состояние стационарным. В частности, состояние называется стационарным тогда, когда эта неизменность параметров поддерживается протеканием какого-либо процесса, который извне воздействует на тело. Следовательно, легко может оказаться, что состояние является стационарным, но неравновесным. Например, кирпичная стена дома в случае установившейся холодной погоды может находиться в стационарном состоянии, если ее внутренняя поверхность получает в единицу времени такое же количест-

во теплоты, какое наружная отдает. Но это состояние стены неравновесно, так как распределение температуры здесь поддерживается процессом теплопередачи.

Одно и то же состояние тела может оказаться равновесным или же неравновесным в зависимости от того, взято ли данное тело изолированно или оно находится под действием внешних сил. Газ, заключенный в оболочку, может находиться в равновесном состоянии; то же состояние газа будет, конечно, неравновесным, если газ взять без оболочки, препятствующей ему расширяться. В поле тяжести плотность столба воздуха с высотой изменяется по барометрической формуле. Для того же столба воздуха, взятого изолированно, т. е. вне поля тяжести, это состояние с неодинаковой плотностью в разных слоях будет неравновесным.

Чтобы предусмотреть и устранить обычно возникающие трудности в доказательстве экстремальных теорем термодинамики, проанализируем и уточним понятие равновесного процесса. Сделаем соглашение называть процесс *равновесным*, если, во-первых, испытывая этот процесс, *система проходит через ряд весьма близких друг к другу равновесных состояний* и если, во-вторых, испытывая указанный процесс, *система производит наибольшую работу*, которую она способна произвести, проходя через заданный ряд состояний. Здесь мы говорили о «производстве работы» в алгебраическом смысле; может оказаться, что процесс по необходимости связан с затратой работы; чтобы он был равновесен, необходимо, чтобы затрата работы была минимальна.

Если система проходит через ряд бесконечно близких друг к другу равновесных состояний, то отсюда еще не следует, что процесс непременно равновесен; может оказаться, что, проходя через указанный ряд состояний, система производит при этом не наибольшую работу, которую она способна произвести, но работу, значительно меньшую. Учитывая, что в термодинамической диаграмме такой процесс подобно равновесному (и в противоположность неравновесному) можно изобразить графически (проведя линию через те бесконечно близкие друг к другу равновесные состояние, через которые последовательно проходит система), мы будем называть такие процессы *псевдоравновесными*.

Чтобы на примере конкретизировать это новое понятие, представим себе, что некоторое тело (скажем, газ) заключено в термически непроницаемый цилиндр с подвижным невесомым поршнем, который удерживается в покое штифтами, вставленными в стенки цилиндра. Представим себе, что в стенках цилиндра над поршнем имеются расположенные друг против друга два ряда тонких штифтов, которые слегка выступают из стенок, но легко могут быть вдвинуты вглубь. Допустим, что число этих штифтов чрезвычайно велико и что они расположены друг от друга на элементарно малом расстоянии. Введем в глубь стенок нижнюю пару штифтов, удерживающих поршень. Сила, которая уравновешивала давление газа, исчезнет, газ начнет расширяться, но едва он успеет расшириться на элементарно малый объем, немного оттеснив при этом поршень, как расширение окажется уже приостановленным, так как дальнейшему продвижению поршня помешает смежная пара штифтов. Через некоторое время вдвинем в глубь стенок следующую пару штифтов, удерживающих поршень. Снова произойдет элементарно малое расширение и т. д. В указанном процессе газ не выполняет никакой работы; вместе с тем легко представить себе условия, при которых газ, проходя через тот же ряд состояний, выполнил бы определенную работу (за счет подводимой к нему теплоты). Поэтому описанный процесс (при бесконечной близости штифтов друг к другу) представляет собой процесс псевдоравновесный. Чтобы данный процесс был равновесным, очевидно, нужно было бы удерживать поршень не штифтами, а грузом, и постепенно разгружать поршень, подводя в то же время к газу тепло в количестве, эквивалентном работе, производимой газом.

Нетрудно видеть, что равновесный процесс обратим, тогда как псевдоравновесный необратим. Действительно, в случае равновесного процесса в состав системы входит некое второе тело, отдающее тепло; если повторять все операции в обратном порядке, то это же самое второе тело получит обратно ранее отданную им теплоту, и в результате оно одновременно с газом вернется в исходное состояние. В случае же псевдоравновесного процесса система состоит из одного лишь газа, а мы знаем, что невозможно осуществить процесс, единственный результат которого заключался бы в уменьшении объема газа. Следовательно, описанный псевдоравновесный процесс расширения необратим и притом необратим в точно такой же мере, как и совершенно неравновесный процесс расширения газа в пустоту.

Конечно, в аспекте излагаемых соображений не может быть уменьшена роль двух общепризнанных условий, которые надо соблюдать, чтобы обеспечить равновесность процесса.

Первое условие заключается в том, что запрещается резко, скачком, изменять производимые воздействия; например, запрещается резко изменять давление, температуру среды и т. д. В силу этого условия равновесный процесс по необходимости должен слагаться из бесчисленного множества элементарных ступеней («ступени нагревания», «ступени охлаждения», «ступени давления»). В примере псевдоравновесного процесса, разобранного выше, это условие не было соблюдено, так как там при каждом вталкивании штифтов давление, оказываемое на газ, внезапно полностью устранялось.

Второе условие состоит в том, что процесс должен протекать в высшей степени медленно. Это условие является обязательным потому, что для каждой элементарной ступени процесса, переводящей систему из равновесного состояния в смежное, тоже равновесное состояние, требуется конечный промежуток времени; число же отдельных ступеней процесса бесконечно велико, и поэтому общая длительность процесса бесконечно велика.

### 3.9. Обоснование термодинамических неравенств

Пусть система переходит из состояния *1* в некоторое смежное состояние *2*. Если этот переход равновесен, то приращение энтропии может быть вычислено по уравнению (3.8)

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}.$$

Предусматривая необходимость исключить «псевдоравновесные» процессы, я выше мотивировал следующее определение: процесс является равновесным, если, испытывая этот процесс, система, во-первых, проходит через последовательный ряд равновесных состояний и, если, во-вторых, система производит при этом наибольшую работу, которую она способна произвести, проходя через заданный ряд равновесных состояний, т. е. $A_{\text{равн}} > A_{\text{неравн}}$. Как уже было сказано, «производство работы» здесь следует понимать в алгебраическом смысле; это значит, что процесс, который по необходимости связан с затратой работы, равновесен, когда затрата работы минимальна. А так как в этом случае $A$ есть величина отрицательная, то, следовательно, и $A_{\text{равн}} > A_{\text{неравн}}$. Согласно первому началу термодинамики как для равновесных, так и для неравновесных процессов (2.2)

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

А так как приращение внутренней энергии $dU$ определяется только исходным и конечным состояниями системы и не зависит от того, как протекал процесс, то, сопоставляя равновесный и неравновесный переходы системы из *1* в *2*, на основании неравенства $\delta A_{\text{равн}} > \delta A_{\text{неравн}}$ можно утверждать, что незави-

симо от того, поглощается или выделяется при указанном переходе тепло, всегда алгебраически

$$\delta Q_{\text{равн}} > \delta Q_{\text{неравн}}.$$

Следовательно, всегда соблюдается неравенство (3.11).

Легко показать, что оно усиливается вследствие соглашения: подразумевать в этом неравенстве под величиной $T$ не температуру системы (при неравновесном теплообмене эта величина может стать из-за градиента неопределенной), а температуру тех тел, от которых система получает или которым она отдает тепло. Когда система получает тепло ($\delta Q_{\text{неравн}} > 0$), то указанное неравенство усиливается потому, что в знаменателе правой части оказывается завышенная температура нагревателя; когда система отдает тепло ($\delta Q_{\text{неравн}} < 0$), то в знаменателе правой части оказывается заниженная температура холодильника, что по абсолютной величине увеличивает, но алгебраически опять-таки уменьшает правую часть неравенства.

Приведенный ход рассуждений был прост вследствие сделанного выше определения понятия равновесности процесса. По форме это определение не идентично установленному Каратеодори определению квазистатического процесса. Однако если обратиться к выражению элементарной работы (3.9) и рассматривать его не только как некоторое отвлеченное уравнение Пфаффа, но как уравнение, имеющее вполне определенный физический смысл, то окажется затруднительным возражать против того понимания равновесности (или квазистатичности), на котором я настаиваю. К обсуждению этого вопроса мы вернемся в дальнейшем (см. стр. 97), после того как будут рассмотрены важные для его разрешения понятия о стабильных и лабильных равновесиях.

### 3.10. Уравнение и неравенство Клаузиуса

Обратимся снова к представлению об энтропии как о сумме приведенных теплот равновесного процесса. Возьмем какое угодно тело и подвергнем его некоторой такой серии равновесных механических и термических воздействий, чтобы, пройдя ряд равновесных состояний, тело оказалось возвращенным в исходное состояние. Как было доказано, энтропия является однозначной функцией состояния; это означает, что в конце цикла энтропия приобретает первоначальное значение; следовательно, интеграл по циклу от энтропии равен нулю

$$\oint dS = 0.$$

Иначе говоря, *алгебраическая сумма приведенных теплот для любого равновесного термодинамического цикла равна нулю*:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T} = 0 \qquad (3.12)$$

(уравнение Клаузиуса).

Рассмотрим теперь цикл, составленный полностью или хотя бы частично из неравновесных процессов. Очевидно, что и в этом случае интеграл по циклу от энтропии равен нулю, так как в конце цикла энтропия тела как однозначная функция состояния приобретает первоначальное значение. Для каждого неравновесного участка цикла по установленному выше неравенству

$$\frac{\delta Q_{\text{неравн}}}{T} < dS.$$

Суммируя это неравенство для всех участков цикла и учитывая, что сумма правых частей равна нулю, находим, что

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{неравн}}}{T} < 0. \qquad (3.13)$$

Мы видим, таким образом, что *для любого неравновесного цикла сумма приведенных теплот всегда есть величина отрицательная* (неравенство Клаузиуса). Уравнение и неравенство Клаузиуса в совокупности представляют собой в нашем обзоре четырнадцатую формулировку второго начала, сыгравшую немаловажную роль в историческом развитии аналитических методов термодинамики.

Для правильного понимания уравнения и неравенства Клаузиуса важно иметь в виду, что для «приведенной работы» имеют место аналогичные соотношения. Назовем приведенной работой отношение элемента работы к обобщенной силе $\delta A/P$. Очевидно, что в случае равновесного процесса элемент приведенной работы равен дифференциалу обобщенной координаты $dq = \frac{\delta A_{\text{равн}}}{P}$. Поскольку к концу цикла обобщенная координата как функция состояния приобретает первоначальное значение и, значит, $\oint dq = 0$, то, очевидно, что и

$$\oint \frac{\delta A_{\text{равн}}}{P} = 0, \tag{3.14}$$

т. е. алгебраическая сумма приведенных работ каждого вида для любого равновесного цикла равна нулю (аналог уравнения Клаузиуса).

В случае неравновесного процесса алгебраически

$$\delta A_{\text{неравн}} < \delta A_{\text{равн}},$$

и, следовательно,

$$\frac{\delta A_{\text{неравн}}}{P} < dq,$$

причем здесь $P$ означает равновесное значение обобщенной силы. Просуммировав последнее неравенство для цикла, получим

$$\oint \frac{\delta A_{\text{неравн}}}{P} < 0, \tag{3.15}$$

т. е. алгебраическая сумма приведенных работ каждого вида для любого неравновесного цикла меньше нуля (аналог неравенства Клаузиуса).

Обычно в нашем распоряжении всегда имеются более или менее легкие способы непосредственного измерения различных обобщенных сил (интенсивностей) и обобщенных координат (экстенсивностей). Но если бы для какого-либо фактора экстенсивности работы $q$ непосредственное измерение оказалось почему-либо затруднительным, то мы могли бы вычислить этот фактор как сумму приведенных работ

$$q_2 - q_1 = \int_1^2 \frac{\delta A_{\text{равн}}}{P}.$$

Например, могло бы оказаться, что нас интересует величина поверхности, возникающей при диспергировании жидкости, и что почему-либо непосредственное измерение этой поверхности трудно осуществимо, тогда как работа равновесного диспергирования и поверхностное натяжение, допустим, известны. В этом случае нам пришлось бы для вычисления поверхности прибегнуть к вышенаписанной формуле, где под $P$ нужно было бы понимать поверхностное натяжение.

Энтропия представляет собой величину, имеющую статистическую основу, и не поддается непосредственному измерению. Естественно поэтому,

что вычисление энтропии поневоле приходится проводить по формуле

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}, \qquad (3.16)$$

тогда как аналогичные формулы для других факторов экстенсивности редко находят себе применение.

### 3.11. Теорема о возрастании энтропии

Докажем следующую теорему: *когда все процессы, протекающие в адиабатно-изолированной системе, равновесны, то энтропия такой системы остается неизменной; если же хотя бы один из этих процессов неравновесен, то энтропия системы возрастает.* Иначе эту теорему можно сформулировать так: энтропия изолированной системы или остается неизменной, если процесс, испытываемый системой, обратим, или же возрастает, если процесс необратим.

Мысленно разобьем заданную систему на такие отдельные пространственные участки, чтобы каждый из них был физически однороден и характеризовался в каждый данный момент определенным значением температуры. Если отдельные части системы находятся в неравновесном состоянии, то эти части придется разбить на большое число малых участков. Мы будем предполагать, однако, что все выделенные таким образом участки еще достаточно велики, чтобы к ним можно было прилагать законы термодинамики. Каждый такой участок нам придется рассматривать как отдельное тело. В связи с этим в ближайших абзацах мы будем говорить о телах, подразумевая под телами упомянутые участки.

Как известно, под энтропией системы подразумевают сумму энтропий всех тел, входящих в состав системы.

Пусть система переходит из некоторого состояния *1* в некоторое с м е ж н о е состояние *2*. Все тела (участки) системы разделим на две категории: тела, которые при переходе системы $1 \to 2$ отдают тепло, и тела, которые получают тепло. Тела, входящие в состав системы, но не участвующие в теплообмене ($\delta Q = 0$), можно по произволу отнести к любой из двух указанных категорий. Теплополучающие тела обозначим $A'$, $A''$, $A'''$, ..., $A^n$, теплоотдающие $A_1$, $A_2$, $A_3$, ..., $A_n$. Так как по условию система адиабатно изолирована, то вся теплота, получаемая телами первой категории, переходит к ним от тел второй категории. Какое-либо тело $A'$ может получать тепло одновременно от нескольких тел:

$$\delta Q^i = \delta Q_1^i + \delta Q_2^i + \ldots + \delta Q_m^i. \qquad (3.17)$$

Здесь $\delta Q_1^i$ означает тепло, получаемое телом $A^i$ от первого теплоотдающего тела $A_1$; $\delta Q_2^i$ — тепло, получаемое тем же телом $A^i$, от второго теплоотдающего тела $A_2$, и т. д. Мы пишем, что $\delta Q^i$ есть сумма $m$ слагаемых ($m$ — число теплоотдающих тел); понятно, что многие из этих слагаемых могут быть равны нулю.

Приращение энтропии любого тела из категории теплополучающих, например тела $A^i$, определяется уравнением

$$dS^i \geqslant \frac{\delta Q_1^i + \delta Q_2^i + \ldots + \delta Q_m^i}{T^i}, \qquad (3.18)$$

где $T^i$ — абсолютная температура данного тела; знак равенства относится к случаю, когда по отношению к данному телу $A^i$ процесс равновесен; знак неравенства относится к случаю, когда по отношению к данному телу процесс

неравновесен. В обоих случаях, не изменяя смысла этого уравнения, мы можем переписать его в следующем виде:

$$dS^i \geqslant \frac{\delta Q_1^i}{T_1} + \frac{\delta Q_2^i}{T_2} + \ldots + \frac{\delta Q_m^i}{T_m}. \tag{3.18a}$$

Здесь $T_1$, $T_2$, ..., $T_m$ — температуры теплоотдающих тел. Действительно, если процесс в отношении тела $A^i$ равновесен, то температура тел, отдающих тепло телу $A^i$, такова же, как и температура тела $A^i$; все те члены правой части, которые не равны нулю, сохраняют после указанной замены прежнюю величину (члены же, которые были равны нулю, останутся равными нулю), и равенство не нарушится. Если процесс неравновесен, то произведенная замена усилит неравенство и все неравные нулю члены правой части (они все положительны) будут теперь иметь в знаменателе температуру, более высокую, чем $T^i$).

Алгебраическое приращение (арифметически — убыль) энтропии любого тела из категории теплоотдающих, например тела $A_k$, определяется уравнением

$$dS_k \geqslant \frac{\delta Q_k}{T_k}. \tag{3.19}$$

Так как система по условию адиабатно изолирована, то очевидно, что теплота $\delta Q_k$, которую тело $A_k$ отдает теплополучающим телам, равна по величине и противоположна по знаку сумме теплот, получаемых телами $A'$, $A''$, ..., $A^n$ от тела $A_k$:

$$\delta Q_k = -(\delta Q_k' + \delta Q_k'' + \ldots + \delta Q_k^n). \tag{3.20}$$

Мы пишем, что $\delta Q_k$ есть сумма $n$ слагаемых ($n$ — число теплополучающих тел), но понятно, что многие из этих слагаемых могут быть равны нулю. Итак,

$$dS_k \geqslant -\frac{\delta Q_k' + \delta Q_k'' + \ldots + \delta Q_k^n}{T_k}. \tag{3.19a}$$

Приращение энтропии системы равно алгебраической сумме приращений энтропий всех тел (участков) системы:

$$dS = dS' + dS'' + \ldots + dS^i + \ldots + dS^n + dS_1 + dS_2 + \ldots + dS_k + \\ + \ldots + dS_m. \tag{3.21}$$

Подставим (3.18а) и (3.19а) в правую часть (3.21). Тогда получим

$$dS \geqslant \left(\frac{\delta Q_1'}{T_1} + \ldots + \frac{\delta Q_m'}{T_m}\right) + \left(\frac{\delta Q_1''}{T_1} + \ldots + \frac{\delta Q_m''}{T_m}\right) + \ldots + \\ + \left(\frac{\delta Q_1^n}{T_1} + \ldots + \frac{\delta Q_m^n}{T_m}\right) - \frac{\delta Q_1' + \ldots + \delta Q_1^n}{T_1} - \frac{\delta Q_2' + \ldots + \delta Q_2''}{T_2} - \\ - \ldots - \frac{\delta Q_m' + \ldots + \delta Q'^n_m}{T_m}. \tag{3.22}$$

Нетрудно видеть, что *правая часть этого выражения равна нулю*. Следовательно, *для изолированной системы всегда*

$$dS \geqslant 0. \tag{3.23}$$

По смыслу вывода знак равенства относится к случаю, когда все процессы, протекающие внутри системы, равновесны; знак неравенства относится к случаю, когда хотя бы один из этих процессов неравновесен.

### *3.12. Два признака необратимости процесса*

Анализируя понятия обратимых и необратимых процессов, мы путем некоторых общих, но еще недостаточно убедительных рассуждений, подтвержденных примерами, показали, что *неравновесность процесса является признаком и причиной его необратимости.* Теперь мы имеем возможность строго д о к а з а т ь это утверждение. Вспомним прежде всего, что понятия обратимого и необратимого процессов относятся к абсолютно изолированной системе.

Пусть система переходит из состояния *1* в состояние *2*. Если хотя бы один из процессов, протекающих при этом внутри системы, неравновесен, то, как мы только что убедились,

$$S_2 - S_1 > 0.$$

Следовательно, для возвращения системы в исходное состояние *1* без каких бы то ни было изменений в окружающем мире требуется, чтобы произошел процесс, сопровождающийся уменьшением энтропии изолированной системы от значения $S_2$ до значения $S_1$. Но такой процесс, как было доказано, невозможен (так как для изолированной системы всегда $dS \geqslant 0$) . Следовательно, процесс $1 \rightarrow 2$ необратим, и *необратим он только потому, что он был неравновесен.*

Вышеприведенное формально-термодинамическое рассуждение так же, как и известное молекулярно-кинетическое рассмотрение, показывает, что причиной необратимости процесса служит неравновесность процесса хотя бы в одной из его стадий. Таким образом, для необратимости процесса имеются два признака. Первым признаком является неравновесность процесса. Если в какой-либо своей части в какой-либо момент времени процесс, испытываемый системой, был неравновесен, то в таком случае процесс в целом окажется необратимым. Здесь мы судим о том, обратим или необратим процесс, по динамической характеристике протекания процесса. Вторым признаком служит возрастание энтропии: если энтропия изолированной системы увеличилась, значит, процесс был необратимый. В этом случае мы о необратимости процесса судим по сопоставлению конечного и начального состояний.

### 3.13. Второе начало в трактовке Клаузиуса

Совокупность вышеустановленных понятий и теорема о возрастании энтропии полностью раскрывают содержание глубокой трактовки второго начала, высказанной Клаузиусом: *энтропия всякой изолированной системы стремится к максимуму* (в нашем обзоре это — пятнадцатая формулировка второго начала). Пока система еще не достигла состояния термодинамического равновесия, в ней возможно самопроизвольное течение процессов, которые остаются неуравновешенными и влекут за собой увеличение энтропии. Когда система приходит в такое состояние, что ее энтропия оказывается максимальной и дальнейшее увеличение энтропии становится, таким образом, невозможным, то это свидетельствует о том, что самопроизвольно никакие процессы в системе больше возникнуть и протекать не могут, а это означает, что система пришла к состоянию термодинамического равновесия.

Здесь следует заметить, что по вине самого Клаузиуса, который расширил вышеприведенную формулировку второго начала до утверждения, что «энтропия мира стремится к максимуму», спекулятивная философия не замедлила выдвинуть доктрину так называемой тепловой смерти мира. Эта ложная доктрина тепловой смерти мира многократно служила предметом научных дискуссий. Относящиеся сюда вопросы мы рассмотрим в первом разделе гл. V.

### 3.14. Второе начало в трактовке Больцмана

Прогресс термодинамики в XIX в. оказал большое влияние на развитие молекулярной физики. Основой молекулярной физики является статистическая механика. Исторически статистическая механика возникла из настойчивых попыток глубже понять смысл второго начала, что и было достигнуто трудами Максвелла, Гиббса, Больцмана и Смолуховского — четырех корифеев статистической механики. Оказалось, что, точно отображая картину молекулярных процессов, можно указать величину, зависящую от положения частиц в пространстве и от их скоростей, величину, вычисляемую на основе законов механики и теории вероятности и, главное, определяющую изменение состояния термодинамической системы точно так же, как определяется изменение состояния системы энтропией, т. е. при необратимых процессах в изолированной системе возрастающую, а при процессах обратимых остающуюся без изменения. Как известно, эта величина получила название *термодинамической вероятности* $W$ состояния тела.

Классическая $H$-теорема Больцмана раскрыла (для идеального газа) функциональную связь этой величины с энтропией:

$$S = k \ln W. \tag{3.24}$$

Позже Планк указал, что тот же результат может быть получен методом функционального анализа. Оказалось, что в этом соотношении, которое определяет энтропию как величину, пропорциональную логарифму термодинамической вероятности, коэффициентом пропорциональности $k$ для всех тел является одна и та же величина, так называемая *универсальная больцмановская константа* $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град*. Известно, что больцмановская константа простейшим образом связана с универсальной газовой постоянной $R$, а именно она равна универсальной газовой постоянной $R$, деленной на число Авогадро:

$$k = \frac{R}{N_A}.$$

Классическая статистика и квантовая статистика различаются исходными принципами в подсчете термодинамической вероятности. Помимо того, в статистике может быть произведено расчленение по методике на два направления: собственно статистику, когда термодинамическая вероятность определяется посредством анализа многомерного «фазового пространства» и движения точки, изображающей в фазовом пространстве состояние системы (методы ансамблей Гиббса), и комбинаторную статистику, когда ограничиваются изучением шестимерного «пространства координат и импульсов», в котором точка изображает состояние отдельной молекулы рассматриваемого тела (метод Больцмана).

Для современной термодинамики выводы статистики важны не только в умозрительном отношении; статистический метод вычисления энтропии и других термодинамических величин (внутренней энергии, теплоемкости, свободной энергии) сделался важнейшим методом изучения термодинамических свойств тел и решения прикладных задач, в частности расчета химических реакций.

Статистическому смыслу второго начала будет посвящена гл. V. Главное ее содержание — обзор и пояснение формул, определяющих термодинамическую вероятность, и изложение практически применяемых статистических приемов расчета энтропии. Здесь же мы ограничимся пока упоминанием замечательного, высказанного Больцманом, статистического выражения второго начала (в нашем обзоре — шестнадцатая формулировка второго начала): *природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным*. Если учесть функциональную связь термодинамической вероятности с энтропией и вспомнить положение Клаузиуса, что энтропия всякой

изолированной системы стремится к максимуму, то приведенная формулировка Больцмана становится самоочевидной. Но понятно, что принципиально важным и поучительным является как раз обратный строй рассуждений, позволяющий предугадать свойства энтропии из молекулярно-кинетического рассмотрения системы и вывести невозможность перпетуум-мобиле второго рода из логически ясного положения Больцмана.

### 3.15. Принцип положительной работы

Статистическое понимание второго начала не оставляет сомнения в возможности его применения как принципа, определяющего направление самопроизвольных процессов, например, самопроизвольно протекающих химических реакций. Бертело первый пытался установить общий принцип определения направления химических реакций. Более широкое признание получила та формулировка второго начала (в нашем обзоре семнадцатая), которую в целях расширения и уточнения принципа Бертело предложил Нернст : *каждый процесс, происходящий в природе сам собой, может совершить положительную работу; в природе могут происходить только такие процессы, при которых может быть получена положительная работа.*

Это утверждение обычно называют принципом максимальной работы, хотя правильнее было бы называть его принципом положительной работы. Предвосхищая один из выводов этой главы (см. стр. 101), я упомяну здесь, пока без пояснений, ту формулировку принципа положительной работы, которая, как мне кажется, является и более строгой и более удобной для вывода следствий из этого принципа (в нашем обзоре — это восемнадцатая формулировка второго начала): *изолированная система проходит в самопроизвольном развитии такой ряд состояний, что если бы система была проведена через этот ряд состояний квазиравновесно, то на любом элементе процесса система производила бы в арифметическом смысле работу, поглощая эквивалентное количество тепла.*

Позже я покажу, что второе начало, высказанное в форме принципа положительной работы, так просто приводит к теории термодинамических потенциалов (без постулирования критериев равновесия, как это принужден был делать Гиббс), что уже одно это побуждает при изложении вопросов химической термодинамики уделить принципу положительной работы серьезное внимание.

## ЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕОРЕМЫ О СУЩЕСТВОВАНИИ ЭНТРОПИИ И АБСОЛЮТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уже во введении, говоря, о современном состоянии термодинамики, я вкратце охарактеризовал существующие методы логического развития второго начала, в том числе и метод, предложенный мною. Не буду повторять сказанное там, но еще раз остановлюсь на причинах, оправдывающих изыскание и защиту нового по форме решения этой старой проблемы. Многие физики придерживаются мнения, что вопросы, связанные с уточнением логического развития термодинамики, якобы утратили свою актуальность. Такое мнение нельзя признать правильным.

В области термодинамики, как это часто бывает в науке, прогресс специальных теорий и их приложений значительно опередил необходимую работу над логическими основами. Наряду с этим новейшая физика привела к усложнению некоторых связанных с термодинамикой вопросов, которые раньше казались простыми. Например, теория вырождения идеального газа сделала неприемлемым тот обычный и, бесспорно, самый простой и наглядный метод развития второго начала, который был изложен в предыдущем

разделе. Действительно, там мы определили энтропию как сумму приведенных теплот, т. е. использовали для определения энтропии абсолютную температуру, которую молчаливо считали известной, как величину, пропорциональную энергии идеального газа. Но по теории вырождения идеального газа, которая хотя еще и не доказана экспериментально, но пользуется широким признанием, энергия идеального газа при весьма низких температурах вовсе не пропорциональна абсолютной температуре.

Недоработанность логических основ термодинамики сказывается: в сложности строгого обоснования понятий энтропии и абсолютной температуры; в постулировании критериев равновесия вместо их доказательства; в отсутствии отчетливого чисто термодинамического, а не статистического вывода неравенств; в наличии некоторых существенных неточностей, касающихся формулировки и использования таких важных принципов, как принцип максимальной работы (принцип положительной работы) или, например, принцип Ле Шателье и, пожалуй, еще во многом другом.

Но задача заключается не только в уточнении вывода фундаментальных теорем и законов термодинамики. Вероятно, все, кому часто приходится применять уравнения термодинамики к исследованию разнообразных технических и химических проблем, будут согласны со мной, что на практике успеху использования термодинамики вредит неясность, недостаточная определенность многих термодинамических понятий, включая самые «ходовые» из них, например такие, как фаза, компонент, вариантность, максимальная работа и т. д. Когда применение уравнений термодинамики сводится к использованию готовых, стандартных методов расчета, то упомянутый недостаток, конечно, мало заметен (поэтому-то некоторые физики его и вовсе не замечают), но каждый раз, когда исследуемый вопрос, хотя бы и весьма простой, требует нового подхода, сейчас же обнаруживаются трудности, происходящие от недостаточной определенности многих термодинамических понятий.

Естественно, что термодинамика, имея дело с широчайшим кругом явлений, должна располагать богатейшим арсеналом вспомогательных понятий. Термодинамический метод близок к математическому; поэтому в термодинамике, не менее чем в любой чисто математической дисциплине, должно уделяться большое внимание доведению всех вспомогательных понятий до совершенной отчетливости. Главным образом, вследствие недодуманности этих понятий в работах, касающихся термодинамических расчетов, содержится множество подчас весьма грубых ошибок.

Итак, мне кажется, следует считать бесспорным, что во-первых, задача усовершенствования логических основ термодинамики далеко не ограничивается строгим обоснованием энтропии и абсолютной температуры, выводом критериев равновесия и т. д., но охватывает гораздо более широкий круг вопросов, связанных с уточнением многих вспомогательных понятий; во-вторых, что упомянутая задача заслуживает пристального внимания со стороны физиков.

### 3.16. О термодинамической аксиоматике

В 1909 г. Каратеодори опубликовал оригинальную систему термодинамической аксиоматики. Вкратце идеи Каратеодори уже изложены во введении. Напомним кое-что из сказанного там. Каратеодори расчленяет второе начало на аксиомы и вводит представление об абсолютной температуре как об интегрирующем делителе уравнения для элемента теплоты. Энтропия вводится как функция, полный дифференциал которой определяется тем же уравнением, после того как оно разделено на абсолютную температуру. В такой постановке проблема сводится к доказательству, что уравнение для элемента тепла в «квазистатическом» процессе всегда голономно (т. е. всегда имеет интегрирующий делитель). Для простейшего случая, когда тело производит лишь работу расширения, свойство голономности устанавливает-

ся известной теоремой Коши; но в более общем случае требуется специальное предположение, которое было высказано Каратеодори в форме аксиомы об адиабатной недостижимости.

В статье, опубликованной в 1926 г., М. Планк, хотя и высказывается против «бесполезных и искусственных осложнений», к которым приводит предложенное Каратеодори расчленение второго начала на аксиомы, но частью принимает установленный Каратеодори метод определения абсолютной температуры и энтропии и, не отдаляясь от этого метода, дает изложение второго начала, исходя из невозможности перпетуум-мобиле второго рода. Т. А. Афанасьева-Эренфест, в противоположность Планку, выступила в защиту дальнейшего (в сравнении с Каратеодори) расчленения второго начала на аксиомы. Она высказывает при этом идею, что термодинамика квазистатических процессов должна строиться без каких-либо ссылок на нестатические процессы. Поскольку эта точка зрения не была проведена в аксиоматике Каратеодори, Т. А. Афанасьева-Эренфест подвергает аксиоматику Каратеодори критике и устанавливает четыре аксиомы, составляющие в совокупности «второе начало для квазистатических процессов».

При ознакомлении с этими попытками уточнения логических основ термодинамики обращает на себя внимание своеобразная завуалированность излагаемых авторами мыслей; может создаться впечатление, что предмет настолько труден, что не поддается простому и ясному изложению. Однако правильнее признать, что причиной этой досадной завуалированности изложения является несвойственный предмету дух формально-математической трактовки вопросов, внесенный в термодинамику работами Каратеодори и Борна и поддержанный статьями Т. А. Афанасьевой-Эренфест. Хотя эти работы содержат немало важных указаний, но их общее направление (аксиоматическое расчленение второго начала) и их стиль (господство отвлеченной математической эстетики в ущерб физическому подходу к определению термодинамических величин) не соответствуют, как мне кажется, тем требованиям, которые должны быть предъявлены к изложению основ термодинамики.

Конечно, для математически тренированного ума трудности предмета могут быть в некоторой мере смягчены, если изложение переведено на язык математических символов. Но вряд ли этот путь рационален при выводе основных положений термодинамики. Здесь для доказательства теорем, на которых основано представление об энтропии и абсолютной температуре, приходится пользоваться уравнениями, уже содержащими символы этих еще только подлежащих определению величин. Подобное применение аналитических методов не только не облегчает, но, напротив, затрудняет усвоение физической сути дела. Замена логических построений математическими операциями неуместна и вредна, если эта замена влечет за собой выхолащивание физического смысла; а это имеет место, когда в уравнения вводят величины, про которые не было раньше сказано, что собственно следует физически под ними понимать.

Работы Каратеодори затрагивают в сущности только одну часть проблемы уточнения логических основ термодинамики (главным образом определение энтропии и абсолютной температуры). Но если в этой части проблемы стать на точку зрения Каратеодори, то, будучи последовательным, нужно было бы и в других вопросах логического развития термодинамики идти по пути формальной аксиоматики. Этот путь раньше был чужд термодинамике, и я думаю, что он останется неприемлем для всех, кто работу над логическими основами термодинамики подчиняет цели сделать термодинамику, в ее самом строгом изложении, наукой по возможности простой, в которой все изучаемые величины определены по возможности конкретно, чтобы был ясен их физический смысл и чтобы в итоге важные тонкости термодинамики не оставались достоянием одних только специалистов по математической физике, но были понятны каждому инженеру-исследователю, имеющему дело с

термодинамикой, и могли быть, таким образом, приняты во внимание на практике при расчете машин и химико-технологических процессов.

Я всецело разделяю отрицательный взгляд Планка на предложение Каратеодори заменить физически ясные формулировки второго начала довольно абстрактной аксиомой об адиабатной недостижимости, ценной только в том отношении, что она прозрачно обеспечивает голономность уравнения для элемента тепла.

Что касается определений абсолютной температуры и энтропии, предложенных Каратеодори (напомню, что, по Каратеодори, абсолютная температура есть зависящий только от эмпирической температуры множитель в выражении интегрирующего делителя уравнения квазистатического элемента тепла), то я не знаю, какова должна быть привычка к абстрактному мышлению, чтобы руководствуясь определениями такого рода, можно было уяснить себе физический смысл определяемой величины. В физике многие величины определяются как коэффициенты, т. е., казалось бы, хотя и элементарно, но все же чисто математически; однако понятие коэффициента просто связано с процессом измерения, который всегда можно представить себе совершенно наглядно, чем и обеспечивается легкость понимания физического смысла определяемой величины. То же можно сказать и про величины, определяемые как производные (быстрота изменения), и про величины, определяемые как интегралы (наглядный процесс суммирования), и т. д. Но как свести один из множителей в выражении интегрирующего делителя к некоторому процессу, который можно было бы представить себе наглядно? Не думаю, чтобы кто-либо мог это сделать.

Как уже было упомянуто выше, термодинамическая аксиоматика, начатая Каратеодори, получила свое дальнейшее развитие в работах Т. А. Афанасьевой-Эренфест. Главная идея исследований Т. А. Афанасьевой-Эренфест заключается в том, что поскольку формально понятия энтропии и абсолютной температуры могут быть установлены из рассмотрения одних только квазистатических (равновесных) процессов, то обоснование термодинамики следует расчленить на две логически независимые части: обоснование термодинамики квазистатических процессов и термодинамики нестатических процессов.

Я позволю себе здесь весьма решительно высказать сомнение в какой бы то ни было полезности этого защищаемого Т. А. Афанасьевой-Эренфест аксиоматического разграничения термодинамики на две области: на термодинамику квазистатических и нестатических процессов.

Т. А. Афанасьева-Эренфест ссылается на «неясность», которую она усматривает в том, что «одно и то же начало (второе начало) представляется в двух совершенно различных обликах: 1) как утверждение существования интегрирующего множителя для $\delta Q$ и 2) как утверждение о неуклонном возрастании энтропии при реальных адиабатических процессах». Проведя подробное обсуждение вопроса, Т. А. Афанасьева-Эренфест приходит к выводу, что если отказаться от второго начала, то для построения термодинамики квазистатических процессов нужно исходить из четырех аксиом, а для нестатических процессов нужно присоединить еще две аксиомы. Я думаю, что в любой дисциплине, которая построена дедуктивно, можно указать немалое число примеров, когда из одного какого-либо принципа выводятся утверждения, между которыми трудно или даже невозможно установить логическую связь, если отказаться рассматривать эти утверждения как следствие общего исходного принципа. Поступая подобным образом, можно измыслить множество «неясностей», разбор которых будет представлять собой совершенно бесполезное усложнение науки.

Статистическое обоснование термодинамики с полной очевидностью показало, что существование энтропии является следствием необратимости реальных процессов. Мне кажется, что критика этого утверждения может иметь место только вследствие недоразумения. Например, часто забывают о

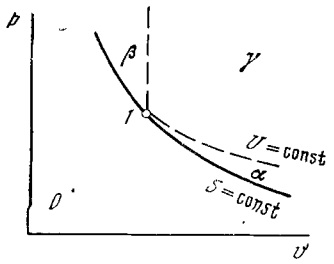



Рис. 10. К доказательству полной адиабатной недостижимости

роли, которую de facto играет в термодинамике постулат самоненарушимости равновесных состояний, постулат, удобный для развития термодинамического метода, но ведущий к искусственному изъятию из термодинамики флуктуационных изменений состояний. Это нельзя расценивать как ограничение второго начала. Область приложений второго начала ограничена лишь постольку, поскольку понятие тепла не может быть приложимо к отдельным элементарным частицам вещества. Необратимость есть первое и неизбежное следствие второго начала, поэтому Планк, конечно, глубоко прав, утверждая, что с необратимостью «стоит и падает» вся термодинамика.

В аспекте идей Каратеодори тот же факт надлежало бы выразить следующим образом: *энтропия есть мера адиабатной недостижимости*. Можно или нельзя сузить аксиому Каратеодори настолько, чтобы в ней речь шла только о квазистатических процессах,— хотя это обстоятельство и является решающим для взглядов Т. А. Афанасьевой-Эренфест — в действительности это несущественно. Можно, например, формально изложить магнитостатику, не упоминая о законах электродинамики, тем не менее все магнитные явления суть явления электродинамические. Точно так же можно определить энтропию, рассматривая только одни обратимые процессы, тем не менее энтропия есть мера необратимости.

Представим себе, что для некоторого тела, нормального в отношении термодинамических свойств, на диаграмме ($p$, $v$) через какое-то состояние *1* проведена адиабата, отрезок изохоры (кверху) и отрезок (вправо) линии уровня внутренней энергии (рис. 10). Любого состояния в области $\alpha$ между адиабатой и линией уровня энергии можно достигнуть из *1* посредством неравновесного расширения; всякого состояния в области $\beta$ между адиабатой и изохорой можно достигнуть посредством неравновесного адиабатного сжатия; наконец, все состояния в области $\gamma$ между изохорой и линией уровня энергии достижимы из *1* сочетанием неравновесного адиабатного расширения и неравновесного адиабатного сжатия. Любое из состояний, лежащих влево от адиабаты, например *0*, недостижимо посредством адиабатного процесса. Энтропия $S$ в состоянии *1* по отношению к *0* есть мера этой полной адиабатной недостижимости *0* из *1*. Для перехода из *1* в *0* нужно отнять у тела некоторое минимальное количество тепла; поскольку этот минимум достигается при равновесном (квазистатическом) переходе, постольку энтропию можно определить, исходя из рассмотрения одних только равновесных процессов. Если бы можно было отнятое у тела тепло превратить в работу без компенсации, то, включив механизм этого превращения в рассматриваемую систему, мы пришли бы к выводу, что всякое состояние *0* всегда адиабатно достижимо из любого другого состояния *1*. Отсюда ясно, что полная адиабатная недостижимость является следствием второго начала.

Этому фундаментальному факту полной адиабатной недостижимости переходов влево от адиабаты подчинен факт относительной (квазистатической) адиабатной недостижимости переходов и влево и вправо от адиабаты. Взяв одну лишь относительную (квазистатическую) адиабатную недостижимость, Т. А. Афанасьева-Эренфест возводит этот подчиненный факт в аксиому (аксиома I); далее, в качестве аксиомы она принимает равенство Клаузиуса

$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ (аксиома III) и постулирует положительный знак абсолютной температуры (аксиома IV). (Я не упоминаю здесь аксиомы II, которая представляется мне тавтологией в отношении понятий теплового равновесия и температуры). Такая совокупность аксиом позволяет обосновать второе начало для квазистатических процессов.

Неожиданной и странной является эта идея — изолировать второе начало от неравновесных процессов, т. е. сохранить риторическую видимость второго начала, выбросив из него его главное содержание. Конечно, нет ничего удивительного в том, что при таком «обескровливании» второго начала различные его классические формулировки утрачивают свою адекватность. Т. А. Афанасьева-Эренфест сопоставляет две суженные формулировки второго начала (невозможность перпетуум-мобиле второго рода для одних квазистатических процессов и аналогично суженный принцип Клаузиуса); она находит, что аксиома о знаке абсолютной температуры нужна для обоснования второй из этих формулировок и не нужна для обоснования первой.

Очевидно, что и некоторые другие формулировки второго начала можно аналогично перефразировать применительно к одним лишь квазистатическим процессам и более или менее произвольно расчленить их на аксиомы, но сомнительно, чтобы исследования такого рода могли представлять какой бы то ни было интерес для прогресса термодинамики.

В связи с затронутыми вопросами следует упомянуть исследования Н. Н. Шиллера, которые хотя и не оказали непосредственного влияния на развитие термодинамики, но содержали идеи, получившие развитие в методе Каратеодори. Так, например, в § 20 и 21 статьи «Происхождение и развитие понятий о температуре и тепле» Шиллер определяет абсолютную температуру как интегрирующий делитель выражения для $\delta Q$.

Поскольку исследования Шиллера утратили актуальность, нет нужды останавливаться на их критическом разборе, но все же уместно установить свое отношение к ним. Мне представляется, что эти исследования не достигают цели, которую преследовал автор. В них роковую роль играют две важные ошибки: 1) неверная предпосылка о процессах, сопровождающихся изменением температуры при неизменности всех остальных параметров состояния; она приводит Шиллера к путанице в отношении понятия теплового равновесия; 2) неправильный подход к установлению понятия обратимости процессов, а именно отождествление этого понятия с равновесностью, поэтому Шиллер упускает из виду истинную связь этого понятия со вторым началом.

Не разделяя того строя мыслей, который представлен в работах Шиллера, Каратеодори, Борна и Т. А. Афанасьевой-Эренфест, я сделал попытку изыскать другой метод логического развития термодинамики, затронув при этом более широкий круг вопросов, на который я указал в начале этого раздела.

Об обратимости и равновесности процессов и термодинамическом обосновании неравенств я говорил в предыдущем разделе; ниже изложено экстремальное определение энтропии и определение абсолютной температуры. В следующем разделе дан более подробный анализ понятия равновесности в связи с изысканием строгой формулировки принципов, указывающих направление неравновесных процессов (принципа максимальной работы и принципа положительной работы). В других главах, в особенности в гл. VI, я продолжу изложение защищаемых мною взглядов.

### 3.17. Теорема о существовании энтропии

Мне кажется, что существенные преимущества имеет следующее экстремальное определение энтропии: *энтропия $S$ какого-либо тела в состоянии 1 по отношению к состоянию 0 есть минимальное количество тепла, которое*

*надо отнять (в арифметическом смысле) от тела, чтобы равновесно перевести его из данного состояния 1 в 0, отнимая тепло при температурах не ниже некоторого универсального (т. е. всех тел одинакового) температурного уровня* $T_0$.

Мы увидим, что фигурирующий в этом определении энтропии температурный уровень должен играть роль *абсолютной температурной единицы*. Если мы хотим в качестве температурной единицы сохранить градус Цельсия, то следует считать, что упомянутый температурный уровень лежит на один градус Цельсия выше абсолютного нуля.

Из такого экстремального определения энтропии непосредственно следует, что энтропия является функцией состояния, так как всякая экстремально определенная величина становится не зависящей от пути процесса. Однако, чтобы вышеприведенное определение энтропии было законным, надо предварительно доказать существование минимума. С этой целью мы докажем следующую теорему.

Если требуется перевести тело из заданного состояния *1* в какое-либо состояние *0*, для достижения которого необходимо отнять у тела некоторое количество тепла; если требуется осуществить этот переход, имея холодильники, температура которых не ниже некоторой заданной температуры $t_{min}$; и если требуется при этом избрать такой путь перехода, чтобы телом было отдано (в арифметическом смысле) *наименьшее количество тепла, то процесс* надо провести так: сначала адиабатно и равновесно до тех пор, пока температура тела не станет равной $t_{min}$, затем, отнимая тепло, изотермически до тех пор, пока не представится возможным перейти к третьей стадии процесса, которая подобно первой должна протекать адиабатно и равновесно и должна привести, наконец, тело в состояние *0*.

Чтобы в последующем нам не пришлось каждый раз снова описывать три указанные стадии этого процесса, мы назовем весь этот процесс, слагающийся из трех стадий, *процессом Карно*. Итак, требуется доказать, что *наименьшая отдача (в арифметическом смысле) тепла обеспечивается процессом Карно, изотермическая стадия которого протекает при наинизшей дозволенной условиями опыта температуре.*

Для доказательства этой теоремы попробуем допустить противное. Допустим, следовательно, что существует такой процесс *a*, удовлетворяющий поставленным условиям, при котором тело отдает количество тепла $Q_a$, меньшее, чем количество теплоты $Q_{Карно}$, которое оно отдает в процессе Карно. В процессе Карно вся теплота $Q_{Карно}$, отдаваемая телом, переходит к холодильникам, имеющим наинизшую дозволенную условиями опыта температуру $t_{min}$. Значит, в процессе, который мы обозначили символом *a* и который предполагаем отличным от процесса Карно, либо вся, либо же часть отдаваемой телом теплоты переходит к тепловоспринимающим телам, температура которых выше $t_{min}$. Осуществим процесс *a*, затем вернем тело в исходное состояние посредством обратного процесса Карно; тело выполнит цикл $1 \xrightarrow[a]{} 0 \xrightarrow[\text{Карно}]{} 1$. Каков результат этого цикла?

От холодильников с температурой $t_{min}$, которые при обратном процессе Карно были использованы как нагреватели, тело получило количество тепла $Q_{Карно}$. Количество тепла $Q_a$ отдано холодильникам, из которых некоторые могут иметь температуру $t_{min}$, но другие имеют температуру выше $t_{min}$. Следовательно, налицо переход тепла от тел, менее нагретых, к телам, более нагретым. Помимо того, произведена работа, эквивалентная разности между полученной и отданной телом теплотой ($Q_{Карно} - Q_a$). Двигатель, работающий по подобному циклу, представлял бы собой перпетуум-мобиле второго рода. Следовательно, предположение, что высказанная выше теорема неверна, отпадает, т. е. теорема доказана.

Вышеприведенное рассуждение доказывает теорему о минимальной теплоотдаче в самом общем случае — при любом числе параметров, определяю-

щих состояние тела, причем очевидно, что под «телом» можно подразумевать также термодинамическую систему тел.

Если состояние тела характеризуется двумя независимыми параметрами $x, y$, (например, $p$ и $v$), то все стадии процесса Карно определены однозначно, и, следовательно, однозначно определено количество тепла, отнимаемое в изотермической стадии этого процесса. Однако если состояние тела или системы характеризуется не двумя, а тремя или еще бо́льшим числом независимых параметров, то обычно представляется возможным указать множество различных изотермических процессов, переводящих тело из одного заданного состояния в другое. Если например, состояние системы характеризуется тремя независимыми параметрами $x$, $y$, $z$, то при неизменном значении температуры $t$ различные изотермические состояния тела могут быть изображены фигуративными точками в плоскости $(x, y)$, а различные изотермические (равновесные) процессы, переводящие тело из состояния *1* в состояние *2*, будут тогда изображены посредством линий разнообразной формы, проведенных в плоскости $(x, y)$ и соединяющих точки *1* и *2*. Следовательно, приведенное выше доказательство теоремы о минимальной теплоотдаче нуждается в дополнении, а именно нужно еще доказать, что все варианты изотермической стадии процесса Карно равнозначны в отношении отнимаемого количества тепла, т. е. нужно доказать, что при всех равновесных изотермических процессах, переводящих систему из некоторого состояния *1* в состояние *2*, сообщаемая системе (или отнимаемая) теплота одинакова.

Допустим, что это не так. Допустим, что среди изотермических процессов, переводящих систему из состояния *1* в *2*, имеются два равновесных процесса ($a$ и $b$), для осуществления которых требуется сообщить системе неравные количества тепла. Пусть процесс $a$ требует большей затраты тепла, чем процесс $b$. Переведем систему из *1* в *2* по пути $a$ и затем возвратим ее в исходное состояние *1* по пути $b$. Чтобы вернуть систему из *2* в *1* посредством осуществленного в обратном направлении процесса $b$, надо, очевидно, отнять у системы как раз то количество тепла, которое надлежало бы сообщить системе в прямом процессе $1 \xrightarrow[b]{} 2$, т. е. надо отнять теплоту, которая по сделанному условию меньше теплоты, затраченной на осуществление первой части цикла $1 \xrightarrow[a]{} 2$. Эта положительная разность теплот $(Q_a - Q_b)$ должна оказаться превращенной в работу. Заметим, что вследствие изотермичности цикла система будет забирать тепло у среды, с которой система неизменно находится в тепловом равновесии, и отдавать ей тепло. Мы видим, что если бы существовала допущенная нами для процессов $a$ и $b$ разность теплот, то описанный цикл позволял бы некомпенсированно превращать теплоту, заимствованную системой у среды, в работу. Значит, $Q_a = Q_b$. Таким образом, делается очевидным, что сколь бы велико ни было число независимых параметров, характеризующих состояние системы, это не вносит никаких осложнений в формулировку теоремы о минимальной теплоотдаче.

Почему экстремальное определение энтропии мы должны были связать с представлением о некотором универсальном температурном уровне $T_0$?. На этот вопрос нетрудно ответить. Желая определить энтропию как некоторый минимум тепла, мы тем самым предрешаем, что энтропия будет измеряться нами в единицах энергии, например в калориях. Однако истинная размерность энтропии есть энергия, деленная на абсолютную температуру; это обстоятельство и проявляется в сопряженности экстремального определения энтропии с представлением о некотором универсальном температурном уровне $T_0$. Любую температуру мы можем раз навсегда избрать в качестве указанного температурного уровня $T_0$, но, как будет показано ниже, температура $T_0$ должна быть в дальнейшем принята за единицу абсолютной температурной шкалы ($T_0 = 1$ абсолютному градусу). Если мы не желаем вводить новый (абсолютный) градус и связанную с ним новую единицу энергии

(абсолютную калорию), то нам предстоит сделать соглашение, что температурный уровень $T_0$ лежит на 1° выше абсолютного нуля.

Конечно, можно поступить и иначе. Можно, например, вовсе не пользоваться калорией как единицей энергии, т. е., иными словами, отождествить абсолютную калорию, скажем, с джоулем и отсюда определить абсолютный градус, как то приращение температуры, которое имеет место, когда 1 *г* воды при стандартных условиях сообщают один джоуль тепла. В этом случае числовые значения энтропии (а также и теплоемкостей) останутся без изменения, но все температурные данные приобретут по абсолютной шкале значения, в 4,184 раз бо́льшие. Подобное соглашение было бы адекватно выбору $T_0 = 0{,}239°$ С выше абсолютного нуля.

Важно заметить, что выбрав какую-либо температуру в качестве температурного уровня, упоминаемого в определении энтропии, мы не вносим этим никаких ограничений в те состояния, которые могут быть нами рассматриваемы. Мы только соглашаемся не пользоваться в наших рассуждениях холодильниками с температурой, меньше $T_0$; что же касается изучаемого тела, энтропией которого мы интересуемся, то его температура может быть больше или меньше, чем $T_0$. В обоих случаях доказательство теоремы о минимальной отдаче, приведенное выше, сохраняет силу. Действительно, там сказано, что начальная стадия процесса Карно есть адиабата, по которой изучаемое тело переводят из начального состояния к температуре $T_0$; но нужно ли для этого адиабатно понижать температуру или, наоборот, адиабатно повышать температуру (например, адиабатно сжимать тело),— этот вопрос преднамеренно был оставлен открытым. Следовательно, экстремальное определение энтропии пригодно для всех состояний любой системы тел, причем система может иметь сколь угодно высокую или сколь угодно низкую температуру.

### 3.18. Связанная энергия и абсолютная температура

Условимся понимать под *связанной энергией G наименьшее количество тепла, которое надо отнять (в арифметическом смысле) у тела, чтобы равновесно перевести его из рассматриваемого состояния 1 в 0, отнимая тепло при температурах не ниже температуры рассматриваемого состояния 1.* Это определение, с одной стороны, подчеркивает глубокую аналогию связанной энергии с энтропией, но, с другой — указывает и на принципиально важное различие этих величин, заключающееся в том, что связанная энергия таким же образом сопряжена с температурным состоянием тела, как энтропия сопряжена с некоторым универсальным температурным уровнем, играющим роль единицы температурной шкалы. Поскольку в теореме о минимальной теплоотдаче не было сделано никаких ограничений о низшей температуре холодильников, так что в частном случае мы могли бы принять ее равной температуре рассматриваемого тела, то очевидно, что из упомянутой теоремы вытекает не только существование энтропии, но также и существование связанной энергии как функции состояния.

Представлением о связанной энергии можно воспользоваться для дальнейшего логического развития термодинамики в двух направлениях: во-первых, теперь легко показать, что внутренняя энергия всегда может быть представлена как сумма двух термодинамических величин — связанной энергии и свободной энергии; во-вторых, сопоставляя связанную энергию с энтропией, можно совершенно строго обосновать понятие абсолютной температуры. Действительно, из теоремы о минимальной теплоотдаче и из сделанного выше определения связанной энергии мы видим, что связанная энергия $G$ измеряется теплотой, отдаваемой телом при равновесном изотермическом переходе из рассматриваемого состояния *1* на адиабату, проведенную через некоторое стандартное состояние *0*. Поскольку при указанном переходе по изотерме и адиабате от *1* к *0* остальная часть внутренней энергии $U$

будет отдана не в форме тепла, то, стало быть, она будет отдана в форме работы; назвав эту часть внутренней энергии *свободной энергией* и обозначив ее $F$, имеем

$$U = F + G. \tag{3.25}$$

В развитом мною методе мне кажется ценным то, что определения энтропии и связанной энергии предшествуют и обособлены от понятия абсолютной температуры. Абсолютную температуру я определяю следующим образом: *степень отклонения термодинамического состояния тела от теплового равновесия с пространством, не содержащим ни вещества, ни лучистой энергии, измеряемая отношением связанной энергии тела к его энтропии, есть абсолютная температура*:

$$T = \frac{G}{S}. \tag{3.26}$$

Понятно, что это определение не может быть дано без обоснования. Предварительно необходимо (и достаточно) доказать важную теорему: для всех изотермических состояний всех тел отношение связанной энергии к энтропии имеет одно и то же значение, всегда положительное, возрастающее при повышении температуры.

Когда эта теорема доказана, то становится очевидным: 1) что отношение связанной энергии к энтропии есть мера температуры; 2) что температурная шкала, построенная по числовым значениям отношения $G/S$, универсальна, т. е. тождественна для всех «термометрических» тел; 3) что наинизшая возможная в природе температура есть 0° абс.; 4) что упоминаемый в экстремальном определении энтропии температурный уровень $T_0$ есть 1° абс., так как по определению связанной энергии при температуре $T_0$ имеем $G_0 = S$.

Чтобы проще было следить за ходом доказательства высказанной выше теоремы, разобьем ее на три утверждения, обоснованию которых будет предшествовать лемма.

Л е м м а. Если при некоторой температуре $t_0$ теплоты $Q_0$ и $Q_0'$ изотермических процессов в системах A и A′ одинаковы, то будут одинаковы теплоты $Q$ и $Q'$ аналогичных изотермических процессов при любой температуре $t$, поскольку начальные и конечные состояния систем A и A′ остаются на зафиксированных адиабатах.

1-е у т в е р ж д е н и е. Для изотермических состояний одного каколибо тела (или системы) отношение связанной энергии к энтропии имеет одинаковое, всегда положительное значение, не зависящее от выбора начального состояния, к которому обе эти величины отнесены.

2-е у т в е р ж д е н и е. Для всех термодинамических систем, находящихся в тепловом равновесии друг с другом, отношение связанной энергии к энтропии имеет одинаковое, всегда положительное значение.

3-е у т в е р ж д е н и е. Отношение связанной энергии к энтропии возрастает при повышении температуры.

Ход доказательства я связываю в некоторых местах с графическими представлениями, но так, чтобы они не нарушали общности рассмотрения и служили только для символического обозначения изучаемых процессов.

Д о к а з а т е л ь с т в о л е м м ы. Чтобы доказать справедливость сформулированной выше леммы, заставим систему A описать между зафиксированными адиабатами и изотермами $t$ и $t_0$ цикл Карно (рис. 11):

$$1 \xrightarrow[t=\text{const}]{} 2 \xrightarrow[\text{адиаб}]{} 3 \xrightarrow[t_0=\text{const}]{} 4 \xrightarrow[\text{адиаб}]{} 1.$$

Для этого нужно сообщить системе A теплоту $Q$ при температуре $t$ и отнять теплоту $Q_0$ при $t_0$. В качестве теплоотдающего и теплополучающего тела используем систему A′. Когда эта система A′ отдаст системе A теплоту $Q' - Q$, нам придется посредством равновесного адиабатного процесса изменить

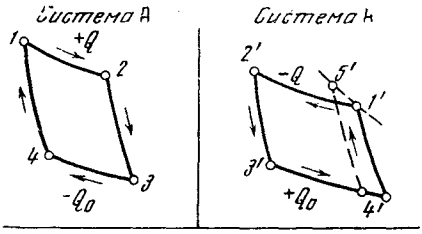



Рис. 11. К доказательству леммы о равенстве теплот аналогичных изотермических процессов

температуру системы A′ до $t_0$. После того как система A′ получит при температуре $t_0$ теплоту $Q_0' = Q_0$, мы адиабатно вернем систему A′ к ее исходному значению внутренней энергии. Таким образом, система A′ испытывает следующие изменения состояния:

$$1' \xrightarrow[t=\text{const}]{} 2' \xrightarrow[\text{адиаб}]{} 3' \xrightarrow[t_0=\text{const}]{} 4' \xrightarrow[\text{адиаб}]{} 5'.$$

При этом о конечном состоянии $5'$ пока мы можем сказать только то, что оно лежит на одном уровне энергии с исходным состоянием $1'$. Лемма верна и доказана, если состояния $5'$ и $1'$ совпадают; в противном случае она неверна. Допустим последнее. Тогда могут быть два случая:

1. Для осуществления изоэнергетического процесса $5' \to 1'$ (завершающего цикл системы A′) нужно сообщить системе A′ некоторое количество тепла $q$, причем система A′ произведет работу $L = q$.

2. На осуществление процесса $5' \to 1'$ нужно затратить работу $L$, причем система A′ отдаст теплоту $q = L$. Если бы имел место первый случай, то циклы систем A и A′ в совокупности отвечали бы перпетуум-мобиле второго рода, так как единственным их результатом было бы превращение тепла $q$ в работу $L = q$. Если бы имел место второй случай, то, проводя все процессы над A и A′ в обратном направлении, мы опять-таки получили бы реализацию перпетуум-мобиле второго рода. Значит, состояния $5'$ и $1'$ совпадают и, следовательно, наша лемма доказана.

Доказательство первого утверждения. Из экстремального определения энтропии и связанной энергии и из теоремы о минимальной теплоотдаче явствует, что энтропия $S$ равна теплоте, отдаваемой телом при переходе по изотерме универсального температурного уровня $T_0$ от адиабаты, проходящей через рассматриваемое состояние *1*, к адиабате, проведенной через то «начальное» («стандартное») состояние *0*, с которым решено сопоставлять все остальные состояния тела. Аналогично связанная энергия $G$ равна теплоте, отдаваемой телом при переходе из *1* на начальную адиабату по изотерме $t$, на которой лежит рассматриваемое состояние *1*. Для любой системы, каковы бы ни были состояния *1* и *0*, знаки $S$ и $G$ всегда одинаковы. Действительно, если оказалось бы, что одна из этих величин отрицательна, тогда как другая положительна, то это означало бы, что имеется возможность построить такой цикл Карно (из отрезков изотерм $T_0$ и $t$ и адиабат, проходящих через *1* и *0*), обходя который в одном направлении система только получила бы тепло на обеих изотермах. Очевидно, что подобный цикл соответствовал бы перпетуум-мобиле второго рода.

Итак, сопоставим отношения $G/S$ для ряда изотермических состояний некоторого тела (или системы). В фигуративной диаграмме проведем изотерму $t$, объединяющую данный ряд состояний, и вторую изотерму $T_0$, где $T_0$ есть упоминаемый в определении энтропии температурный уровень. Проведем через точку, изображающую некоторое начальное состояние *0*, адиабату (рис. 12). Для всех состояний, лежащих на этой адиабате, связанная энергия и энтропия, как это следует из самого определения этих величин, равны нулю. Для определенности допустим, что в фигуративной диаграмме

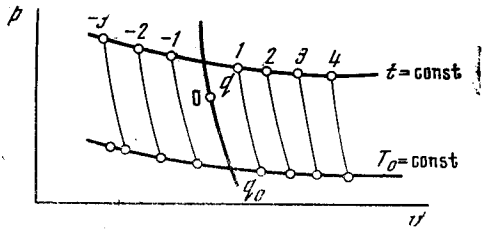



Рис. 12. К доказательству независимости отношения связанной энергии к энтропии от выбора начального состояния систем

переход от начальной адиабаты к состояниям, расположенным правее, связан с затратой тепла. Выберем малое (сколь угодно малое) количество тепла $q_0$ и пересечем изотермы $T_0$ и $t$ семейством адиабат, проведенных так, чтобы теплота перехода по нижней изотерме $T_0$ от любой из этих адиабат к смежной была численно равна выбранной величине $q_0$; точки пересечения этих адиабат с верхней изотермой $t$ обозначим символами натурального ряда чисел: вправо — со знаком плюс (+ 1, + 2, + 3 и т. д.), влево — со знаком минус (—1, —2, —3 и т. д.). В ряду изотермических состояний (0, 1, 2, 3 и т. д.) при переходе от одного состояния к следующему вправо энтропия возрастает на одну и ту же величину

$$\Delta S_{01} = \Delta S_{12} = \Delta S_{23} = \ldots = q_0;$$

влево — убывает на ту же величину. По доказанной выше лемме ряду равных изотермических теплот $q_0$ соответствует на другой изотерме $t$ ряд равных по величине теплот $q$. Следовательно,

$$\Delta G_{01} = \Delta G_{12} = \Delta G_{23} = \ldots = q.$$

В аналогичном ряду состояний влево связанная энергия каждый раз убывает на ту же величину.

Выберем любое из состояний. Пусть положение выбранного состояния определяется положительным или отрицательным числом $n$. Очевидно, что энтропия тела, взятого в этом состоянии, $S = nq_0$; связанная энергия $G = nq$. Следовательно, частное от деления связанной энергии на энтропию всегда положительно и не зависит от $n$, т. е. не зависит ни от положения заданного состояния на изотерме, ни от выбора начального состояния, к которому обе эти величины отнесены:

$$\text{при } t = \text{const} \qquad \frac{G}{S} = \text{const и всегда} > 0.$$

Поскольку $q_0$ могло быть избрано сколь угодно малым, рассмотренный ряд изотермических состояний можно считать сколь угодно тесным.

Доказательство второго утверждения. Пусть даны два каких угодно тела $A$ и $A'$ в состояниях $1$ и $1'$ при температуре $t$. Выберем определенным образом, а именно непременно из числа изотермических состояний при температуре $t$ начальное состояние 0 тела $A$ и условимся для всех остальных состояний $A$ относить связанную энергию и энтропию к этому начальному состоянию (рис. 13) Пусть энтропия тела $A$ в состоянии $1$ по отношению к $0$ равна $S$, а связанная энергия равна $G$. В качестве начального состояния $0'$ второго тела $A'$ выберем также одно из состояний, лежащих на изотерме $t$, а именно такое, чтобы по отношению к этому состоянию энтропия $S'$ второго тела в состоянии $1'$ была, как и для тела $A$, равна величине $S$:

$$S' = S.$$

Таким образом, все четыре состояния ($0$ и $1$ ; $0'$ и $1'$) изотермичны. Проведем через все эти состояния адиабаты и построим изотермы $T_0$. Теплоты

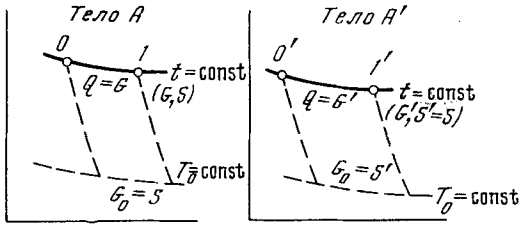



Рис. 13. К доказательству о положительном значении и постоянстве отношения связанной энергии к энтропии для всех термодинамических систем, находящихся в тепловом равновесии друг с другом

перехода по изотермам $T_0$ ($S$ и $S'$) для обоих тел одинаковы; следовательно, по доказанной выше лемме одинаковы также теплоты перехода с одной адиабаты на другую и по изотермам $t$, т. е. $G' = G$; значит, отношение $G/S$ равно отношению $G'/S'$. Мы определенным образом выбрали начальные состояния тел $A$ и $A'$. Но, как было доказано в предыдущем параграфе, отношение связанной энергии к энтропии не зависит от выбора начального состояния и одинаково для всех изотермических состояний тела $A$. То же можно сказать и про тело $A'$. Поэтому, обнаружив равенство $G/S = G'/S'$ применительно к двум нарочито выбранным начальным состояниям тела $A$ и $A'$, мы вправе считать строго доказанным, что для всех изотермических состояний этих тел при любом выборе начальных состояний отношение связанной энергии к энтропии одинаково и всегда является величиной положительной.

Доказательство третьего утверждения. Пусть дано какое-либо тело $A$ в состоянии *1* при температуре $t_1$; пусть связанная энергия тела в этом состоянии по отношению к *0* равна положительной величине $G_1$, а энтропия равна $S_1$. Подвергнем тело $A$ такому равновесному адиабатному процессу $1 \rightarrow 2$, который сопровождается повышением температуры: $S_2 = S_1$, $t_2 > t_1$ (рис. 14). Докажем, что $G_2$ больше, чем $G_1$.

С этой целью переведем тело изотермически при температуре $t_2$ из *2* на начальную адиабату, проходящую через точку *0*. При этом тело $A$ отдает теплоту $G_2$. Далее, равновесно и адиабатно понизим температуру тела до $t_1$ и затем изотермически при $t_1$ вернем тело в исходное состояние *1*, при этом тело $A$ получит теплоту $G_1$. Если $G_2$ меньше, чем $G_1$, то в результате описанного цикла мы имели бы превращение тепла ($G_1 - G_2$), заимствованного у холодильника, в работу, т. е. имели бы перпетуум-мобиле второго рода. Если $G_2$ равно $G_1$, то единственным результатом описанного цикла был бы перенос тепла $G_1 = G_2$ от холодильника к нагревателю, что опять-таки невозможно.

Таким образом, доказано, что $G_2$ больше, чем $G_1$; а так как состояния *2* и *1* лежат на одной адиабате ($S_2 = S_1$), то, следовательно, $G_2/S_2$ больше, чем $G_1/S_1$. Несущественно, что мы выбрали состояния *2* и *1* так, чтобы они лежали на одной адиабате. Действительно, поскольку отношение $G_2/S_2$ одинаково для всех состояний на изотерме $t_2$, и $G_1/S_1$ одинаково для всех состояний на изотерме $t_1$, то значит, доказано, что отношение $G/S$ всегда монотонно возрастает при повышении температуры.

Таким образом доказательство теоремы об абсолютной температуре можно считать завершенным.

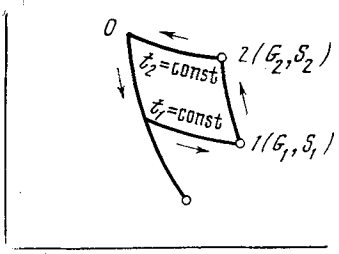



Рис. 14. К доказательству возрастания отношения связанной энергии к энтропии при повышении температуры системы

### 3.19. Теорема об элементе тепла

Теперь наша цель — показать, что определения термодинамических величин и понятий, предложенные выше, приводят к уравнениям, которые адекватны классическим уравнениям термодинамики. Достаточно, разумеется, доказать эту адекватность в отношении основных уравнений и основных неравенств термодинамики.

По теореме об абсолютной температуре $G = TS$. Дифференцируя это соотношение при постоянной температуре, имеем

$$(dG)_t = T\,(dS)_t.$$

Но из сопоставления определения связанной энергии и теоремы о минимальной теплоотдаче следует, что изотермический прирост связанной энергии равен сообщенному системе количеству тепла

$$(dG)_t = (\delta Q)_t.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\delta Q}{dS}\right)_t = T. \tag{3.27}$$

Очевидно, что это соотношение можно трактовать как частный случай обычной аналитической формулировки второго начала (3.8):

$$\frac{\delta Q}{dS} = T.$$

Однако ниже будет доказано, что уравнение (3.27), являясь как бы частным случаем уравнения (3.8), в то же время в действительности адекватно ему. Суть дела заключается в следующем.

Если даны две какие-либо функции параметров состояния, а именно $\xi\,(p, v, x_1, \ldots)$ и $\eta\,(p, v, x_1, \ldots)$, то, как известно, величина $(\delta Q/d\eta)_\xi$, вообще говоря, существенно зависит от вида функции $\xi$, и следовательно, в общем случае эта величина не является адекватной величине $\delta Q/d\eta$. Например, когда $\eta$ есть температура, то первая из указанных величин представляет собой теплоемкость при $\xi = \text{const}$; нам привычен факт, что теплоемкости $C_p$, $C_v$, $C_x$ для одного и того же состояния суть величины различные. При двух независимых параметрах состояния $p$ и $v$

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_\xi = f\left(p, v, \frac{dp}{dv}\right),$$

где

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{\partial\xi/dv}{\partial\xi/\partial p}.$$

Это означает, что различны те элементы тепла $\delta Q_{01}$, $\delta Q_{02}$, $\delta Q_{03}$, ..., которые нужно сообщить телу, имеющему температуру $t$, чтобы перевести тело из состояния $0$ в одно из смежных состояний ($1, 2, 3, \ldots$), лежащих на изотерме $t + dt$. В этом смысле $\delta Q$ зависит от направления перехода на смежную изотерму. То же справедливо для перехода на смежную изобару, изохору и т. д. и вообще во всех случаях, кроме случая, когда функция $\eta$ есть энтропия.

Докажем следующую *теорему об элементе тепла: для всех бесконечно малых изменений состояния, представляющих собой равновесный переход из какого-либо состояния на смежную адиабату, элементы тепла одинаковы.*

В бесконечной близости к данному состоянию $0$, когда энтропия тела есть $S$, произвольно выберем состояния $1, 2, 3, \ldots$, лежащие на адиабате $S +$

$+ dS = \text{const}$. Пусть $U$ есть энергия, $p$ — давление, $v$—объем, $x, y,\ldots$—обобщенные координаты, $X, Y,\ldots$ — обобщенные силы.

Для переходов $0 \to 1$ и $0 \to 2$ по первому началу термодинамики имеем:

$$\delta Q_{01} = dU_{01} + pdv_{01} + Xdx_{01} + Ydy_{01} + \ldots,$$

$$\delta Q_{02} = dU_{02} + pdv_{02} + Xdx_{02} + Ydy_{02} + \ldots$$

Следовательно,

$$\delta Q_{02} - \delta Q_{01} = (dU_{02} - dU_{01}) + p(dv_{02} - dv_{01}) + X(dx_{02} - dx_{01}) + \ldots$$

Но величины $U$, $v$, $x$, $y$ суть однозначные функции состояния. Значит, изменение каждой из этих величин для цикла $0 \to 1 \to 2 \to 0$ равно нулю. Поэтому

$$dU_{02} - dU_{01} = dU_{12},$$

$$dv_{02} - dv_{01} = dv_{12},$$

$$dx_{02} - dx_{01} = dx_{12}$$

и т. д. Подставляя эти соотношения в предыдущее уравнение, получаем

$$\delta Q_{02} - \delta Q_{01} = dU_{12} + pdv_{12} + Xdx_{12} + \ldots$$

Сопоставляя это уравнение с выражением первого начала для адиабатного перехода $1 \to 2$

$$\delta Q_{12} = 0 = dU_{12} + pdv_{12} + Xdx_{12} + \ldots,$$

видим, что

$$\delta Q_{02} = \delta Q_{01}.$$

Таким образом, теорема доказана. При переходе на смежную адиабату $\delta Q$ не зависит от направления перехода. Иначе говоря, величина $(\delta Q/\partial S)$ адекватна величине $\delta Q/dS$ при любом $\xi$, следовательно, и при $\xi = t$. Отсюда адекватны также уравнения (3.27) и (3.8). И, следовательно, доказано, что предложенные мной определения энтропии и абсолютной температуры строго отвечают тому содержанию, которое вложено в эти понятия классической термодинамикой.

## ЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА. ПРИНЦИПЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ НАПРАВЛЕНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

### 3.20. Квазистатические процессы

В данном выше (см. стр. 74) определении равновесности процесса взамен обычного условия — бесконечно малого изменения параметров — содержится требование, чтобы система совершала наибольшую работу. Таким образом, термин «равновесный процесс» в том смысле, как я его употребляю, в указанном отношении нов. Однако хотя по определению я не вкладываю в понятие равновесности процесса то содержание, которое по предложению Каратеодори вложено в понятие квазистатического процесса, но, как мы увидим, вследствие статистического смысла второго начала оба эти понятия оказываются адекватными.

*Квазистатический процесс* часто определяют как такой процесс, когда объем и вообще *все обобщенные координаты системы* $q_1$, $q_2$,.. *для каждого элемента процесса изменяются на бесконечно малую величину*. Однако такое определение не является полным и не гарантирует того, что квизистатический процесс является обратимым. Нужно, чтобы не только все обобщенные

координаты менялись на бесконечно малую величину для каждого элемента процесса, но чтобы давление и вообще все обобщенные силы системы $P_1$, $P_2$,... также изменялись непрерывно. Если это дополнительное условие не наложено, то может оказаться, что квазистатический процесс не даст той работы, которая для элемента процесса выражается уравнением (3.9)

$$\delta A = pdv + P_1 dq_1 + P_2 dq_2 + \ldots$$

Может даже оказаться, что хотя обобщенные координаты изменяются каждый раз на бесконечно малую величину, но система вообще не совершает никакой работы. Я уже приводил пример такого, как я его называю, псевдоравновесного процесса (см. стр. 74).

Еще раз рассмотрим этот, как мне кажется, весьма поучительный пример. Мы представляем, что газ заключен в цилиндр; на его внутренних стенках на элементарно близком расстоянии друг от друга имеется ряд штифтиков, задерживающих движение поршня. Эти штифтики при желании могут быть задвинуты внутрь пазов, сделанных в стенках цилиндра. Если бы газ испытывал равновесный процесс расширения, то точка, изображающая состояние тела в диаграмме ($p$, $v$), перемещалась бы по изотерме и газ производил работу, равную подводимой теплоте. Такой процесс квазистатичен и обратим. Но можно провести газ через те же состояния на изотерме, не получив никакой работы. Для этого вдвинем в пазы первую пару штифтиков, удерживающих поршень. Тогда (если поршень невесом) давление, развиваемое газом, больше не будет ничем уравновешено, газ испытывает элементарно малое расширение, не преодолевая никакой силы, и придет к смежному состоянию на изотерме. (Температура не изменится, поскольку внутренняя энергия газа $U$ есть функция одной температуры, а процесс адиабатен и происходит без совершения и затраты работы, т. е. при $U = \text{const}$.) Через некоторое время вдвинем в пазы следующую пару штифтиков и т. д. Очевидно, этот процесс расширения газа без производства работы является процессом необратимым. Изменение состояния газа при таком псевдоравновесном процессе характеризуется ломаной линией, спадающей при каждом бесконечно малом этапе расширения к оси абсцисс. Действительно, давление на газ падает до нуля в момент, когда штифтики введены в пазы и вслед за тем снова возрастает до нормальной величины, как только поршень передвинется до следующей пары штифтиков. Чтобы псевдоравновесный процесс был исключен из категории квазистатических процессов, очевидно, *нужно при определении квазистатического процесса потребовать, чтобы не только обобщенные координаты, но и все вообще параметры, в частности обобщенные силы, изменялись непрерывно.*

### 3.21. Термодинамическая неравновесность лабильных состояний

Чтобы доказать, что равновесный процесс в моем определении адекватен процессу квазистатическому, предварительно нужно показать, что так называемое лабильное (неустойчивое) равновесие системы не является состоянием термодинамически равновесным. Обычное расчленение равновесий на устойчивые и неустойчивые, как известно, легко может быть выражено математически. А именно, равновесие устойчиво (стабильно), если производная от обобщенной силы по той обобщенной координате, которую эта сила стремится увеличить, взятая при неизменности других обобщенных координат, представляет собой величину отрицательную или, в крайнем случае, равную нулю:

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial q_i}\right)_{q_{j\neq i}} \leqslant 0. \qquad (3.28)$$

Иначе говоря, *равновесие устойчиво (стабильно), если знаки изменения координаты и силы противоположны для всех сил, стремящихся увеличить сопряженые с ними координаты.* Если это условие не соблюдено, но тем не менее равновесие существует, то такое равновесие является лабильным.

Мне кажется, что имеется глубокое содержание в утверждении, что *лабильное равновесие не является термодинамическим равновесием.*

Что мы понимаем под термодинамическим равновесием? Об этом уже была речь ранее. Напомню, что по принятому нами определению система находится в термодинамическом равновесии, когда она сколь угодно долго пребывает при неизменном значении всех параметров состояния, причем эта неизменность параметров не вызывается протеканием какого-либо процесса, воздействующего на систему извне, например процесса теплопередачи, диффузии и т. д. Руководствуясь постулатом о самоненарушимости равновесных состояний, мы утверждаем, что если некоторый промежуток времени система пребывала в равновесии, то это равновесие самопроизвольно никогда не нарушится.

Говоря о постулате самоненарушимости равновесных состояний, я уже отметил, что он находится в противоречии со статистическим пониманием энтропии и учением о флуктуациях. Статистика устанавливает, что любая величина, характеризующая состояние системы, рано или поздно претерпевает более или менее значительные флуктуационные изменения, являющиеся следствием молекулярных движений.

Как и раньше, будем считать, что любая обобщенная сила $P_i$ стремится увеличить сопряженную с ней координату $q_i$: это так называемые «прямые» координаты. Если бы в числе рассматриваемых встретилась «инверсированная» координата, которую сопряженная с ней сила стремится уменьшить, то мы могли бы заменить эту координату «прямой», например равной ей по величине, но противоположной по знаку или же равной разности между некоторой константой и инверсированной координатой. Пусть рассматриваемая нами система поставлена в такие условия, что все внешние силовые воздействия на нее поддерживаются неизменными; например, обобщенная сила $P_1$ уравновешена на значении $P_1' = \text{const}$, сила $P_2$ уравновешена на значении $P_2' = \text{const}$ и т. д.

Допустим, что координата $q_1$ испытала самопроизвольное флуктуационное положительное приращение: $\partial q_1 > 0$. Если при этом сила $P_1$ получает положительное приращение $\partial P_1 > 0$ (а оно будет таким при лабильном равновесии), то внешнее воздействие $P_1' = \text{const}$ будет превзойдено $|P_1 + \partial P_1| > |P_1'|$ и, следовательно, система будет испытывать дальнейшее возрастание координаты $q_1$, т. е. отойдет от состояния равновесия. Чтобы этого не случилось, положительному приращению координаты $\partial q_1 > 0$ должно соответствовать отрицательное приращение силы $\partial P_1 < 0$; тогда новое значение обобщенной силы окажется меньше, чем внешнее воздействие, вследствие этого координата $q_1$ начнет убывать и вернется к первоначальному значению.

Легко видеть, что аналогичный результат получается и для случая отрицательного изменения координаты. Действительно, если $q_1$ уменьшилось, а $P_1$ в соответствии с критерием устойчивости увеличилось, то развиваемая системой сила $|P_1 + \partial P_1|$ превысит внешнее воздействие, вследствие этого координата $q_1$ станет увеличиваться и, следовательно, первоначально возникшее спонтанное уменьшение координаты окажется устраненным. Для лабильного состояния, когда одновременно $\partial q_1 < 0$ и $\partial P_1 < 0$, внешнее воздействие превысит новое значение силы $|P_1 + \partial P_1|$; поэтому координата $q_1$ будет убывать и система еще дальше отойдет от состояния равновесия. Таким образом, в случае лабильного состояния всякое самопроизвольно возникшее в системе флуктуационное изменение координаты влечет за собой удаление системы от первоначального равновесия.

Итак, с одной стороны, чтобы иметь право пользоваться постулатом самоненарушимости равновесных состояний (а для построения термодинамики это необходимо) и, с другой стороны, учитывая, что в действительности самопроизвольные флуктуационные изменения координат неизбежны, мы, очевидно, должны считать, что лабильные состояния не являются состояниями термодинамического равновесия. Ясно, что в этом утверждении в скрытой форме отражено статистическое понимание термодинамики. Поэтому нет ничего удивительного, что, пользуясь указанным утверждением, можно доказать, что квазистатический процесс дает наибольшую работу, откуда непосредственно следуют предложенное мной определение равновесности процесса и тот простой способ вывода термодинамических неравенств, который был изложен в начале этой главы.

### 3.22. Максимальная работа как условие равновесности процесса

Сопоставим два смежных состояния системы и рассмотрим переход из одного состояния в другое, сначала посредством квазистатического, потом посредством какого-либо нестатического процесса, и сравним работу, производимую системой и в этих двух случаях. Для простоты проведем это сопоставление только в отношении одной из обобщенных сил, развиваемых системой, причем, как и раньше, будем считать, что координата, сопряженная с этой силой, является «прямой», т. е. сила $P_1$ стремится увеличить координату $q_1$. Это не нарушает общности рассмотрения, так как инверсированные координаты, как уже говорилось, всегда могут быть заменены прямыми, и все выводы, касающиеся работы рассматриваемой силы, справедливы и для работы других сил системы.

Допустим, что переход к смежному состоянию системы связан с ростом координаты $q_1$. Тогда, поскольку лабильные состояния исключены из числа состояний, проходимых системой при квазистатическом процессе, то по критерии стабильности сила $P_1$ имеет в смежном состоянии величину, меньшую чем в исходном (при $\partial q_1 > 0$ $\partial P < 0$). Следовательно, нестатический переход к рассматриваемому смежному состоянию вызывается более или менее резким снижением внешнего воздействия, которое в исходном состоянии уравновешивало силу $P_1$, и происходит при таком эффективном (среднем) значении этой силы, которое меньше исходного:

$$P_{1\text{эфф}} < P_1. \tag{3.29}$$

Отсюда, умножив обе части (3.29) на положительную величину $dq_1$, заключаем, что работа, производимая системой при нестатическом переходе, всегда меньше работы квазистатического перехода в то же смежное состояние:

$$\delta A_{\text{неравн}} < \delta A_{\text{равн}}. \tag{3.30}$$

Если переход в смежное состояние сопряжен не с приращением, а с убылью координаты $q_1$, то по критерию стабильности это смежное состояние характеризуется бо́льшей величиной рассматриваемой силы, чем исходное состояние (при $\partial q_1 < 0$ $\partial P_1 > 0$). В этом случае нестатический переход к смежному состоянию вызывается и происходит, когда внешнее воздействие более или менее значительно превышает равновесное значение силы $P_1$:

$$P_{1\text{эфф}} > P_1. \tag{3.29'}$$

Умножив обе части этого неравенства на отрицательную величину $q_1$, отчего знак неравенства переменится на обратный, видим, что и в этом случае алгебраически

$$\delta A_{\text{неравн}} < \delta A_{\text{равн}}. \tag{3.30'}$$

Объединяя оба рассмотренных случая, мы вправе утверждать, что *при квазистатическом переходе системы в смежное состояние система производит работу, бо́льшую, чем при любом нестатическом смещении в то же состояние*; при этом о производстве работы мы говорим, конечно, в алгебраическом смысле, т. е., если требуется затрата работы, то квазистатический процесс наиболее выгоден, так как сопряжен с меньшей затратой работы.

### 3.23. Принцип максимальной работы и принцип положительной работы в формулировках Бертело и Нернста

Теперь, пользуясь установленными понятиями, перейдем к рассмотрению принципа, или, вернее, двух тесно связанных друг с другом принципов, сыгравших довольно большую роль в историческом развитии химической термодинамики и являющихся, как будет показано в одной из следующих глав, более рациональной основой теории потенциалов, чем постулаты Гиббса. Я имею в виду принцип максимальной работы и близкий к нему по содержанию принцип положительной работы. Подготовительной ступенью к ним исторически послужил принцип Бертело, согласно которому самопроизвольными процессами являются процессы экзотермические и согласно которому тенденция к осуществлению данного процесса в системе тем более велика, чем больше количество выделяемого в процессе тепла.

По Бертело, это положение должно было служить исходной предпосылкой для учения о химическом сродстве. Принцип Бертело в той формулировке, в которой его защищал Бертело и в которой я его привел, как известно, не верен. Тем не менее большой материал термохимии послужил Бертело для обоснования приведенного принципа и, несмотря на неправильность этого принципа, казалось, подтверждал его. Это объясняется тем, что в основе рассуждений, приводящих к принципу Бертело, лежит, вообще говоря, верная идея, но выводы, сделанные Бертело, ошибочны.

Будем исходить из положения, что в изолированной системе самопроизвольно может возникнуть только такой процесс, который приводит к возрастанию энтропии. Можно сказать, что тенденция к протеканию того или иного процесса в изолированной системе тем более велика, чем больше при этом возрастает энтропия. Например, если в изолированной системе имеется возможность протекания сразу нескольких химических реакций, то осуществившейся или доминирующей окажется та реакция, которая приведет к наибольшему возрастанию энтропии.

Но что может служить мерой роста энтропии системы? Часто такой мерой служит повышение температуры. Конечно, повышение температуры не является единственной мерой возрастания энтропии. При неизменной температуре энтропия может возрастать вследствие возрастания объема, занятого веществом, как это имеет место, например, при изотермическом расширении газа. Энтропия может изменяться в связи с изменением концентрации веществ, входящих в систему. Но среди факторов, определяющих рост энтропии, повышение температуры часто является главнейшим фактором, в особенности, если объем системы по условиям опыта неизменен. Когда в изолированной системе, имеющей неизменный объем, может протекать несколько реакций, то обычно та реакция, которая дает наибольшее повышение температуры, приводит к наибольшему возрастанию энтропии системы. Стало быть, тенденция к самопроизвольному протеканию той или иной реакции тем более велика, чем большее повышение температуры дает эта реакция, протекая в изолированной системе при неизменном объеме. Очевидно, что при прочих равных условиях (в частности, при одинаковых теплоемкостях), чем выше могла бы подняться температура изолированной системы, тем большее количество тепла могла бы отдать эта система, если бы она была помещена в термостат. Поэтому-то и оказывается, что часто тенденция к самопроизволь-

ному протеканию реакции тем более велика, чем большее количество тепла выделяется при этой реакции.

Естественно поэтому, что принцип Бертело, вообще говоря, довольно хорошо оправдывается, когда речь идет о реакциях, протекающих в неизменном объеме, когда при этом различные факторы, влияющие независимо от температуры на энтропию, по возможности исключены и когда сравнивают системы с примерно одинаковыми удельными теплоемкостями. Но обращаясь к процессам типа испарения, растворения, кристаллизации и к реакциям, тепловые эффекты которых близки по величине к теплотам фазовых превращений, осложняющих ход реакций, мы сразу наталкиваемся на множество исключений из принципа Бертело. Это понятно, так как в данном случае главенствующее влияние на энтропию химической системы оказывают как раз те факторы (например, изменение объема и изменение концентраций компонентов), которые, желая обосновать принцип Бертело, мы принуждены были игнорировать.

Нернст предложил следующую формулировку принципа положительной работы («Теоретическая химия», 5-е изд., 1907): в природе сами собой могут происходить только такие процессы, при которых может быть получена положительная работа. Здесь содержание принципа положительной работы передано уже в более точном виде, но все же еще не безупречно, так как возможны различные толкования приведенного утверждения и, в частности, такие, которые могут привести к неправильным результатам. Ниже будет показано, в каких коррективах нуждается процитированное утверждение Нернста и как оно может быть выведено из теоремы возрастания энтропии или непосредственно из основного, термодинамического, неравенства.

### 3.24. Принцип максимальной работы и принцип положительной работы для термостатных процессов

Мне кажется, что нельзя указать безупречно строгую формулировку принципа положительной работы, так же как и весьма близкого к нему по содержанию принципа максимальной работы, не расчленив каждый из них на два самостоятельных положения, из которых первое относится к системе, сопряженной с термостатом, второе — к адиабатной системе. Проще эта задача разрешается для системы, сопряженной с термостатом.

Назовем изучаемую систему *основной системой* и представим себе, что она расположена внутри обширного термостата, имеющего весьма большую массу сравнительно с массой основной системы. Пусть в основной системе самопроизвольно возникает какой-либо процесс, например химическая реакция; этот процесс влечет за собой переход основной системы к неравновесному состоянию и создает тенденцию к повышению или понижению температуры; но благодаря тому, что обеспечен теплообмен между основной системой и термостатом, температура будет выравниваться с температурой термостата, причем, поскольку масса термостата весьма велика, то, какой бы процесс ни произошел в основной системе, температуру термостата мы вправе считать неизменной. Условимся процессы такого рода называть *термостатными*. В названии мы предусматриваем существенное отличие такого процесса от изотермического; в случае термостатного процесса не накладывается никаких ограничений на протекание процесса в смысле его равновесности или неравновесности; процесс этот может оказаться во всех стадиях неравновесным и благодаря температурным градиентам может сопровождаться местными повышениями или понижениями температуры в отдельных участках основной системы, но очевидно, что со временем вся основная система приобретет ту же температуру, которую она имела вначале и которую имеет термостат.

Расширенную систему, т. е. совокупность основной системы и термостата, мы представляем себе как систему адиабатно-изолированную, т. е. считаем, что расширенная система отделена от окружающих тел теплонепроницаемой перегородкой, но допускаем возможность, что основная система производит или потребляет на себя какую-то работу, которую, для случая самопроизвольного перехода системы из начального состояния *1* в конечное состояние *2*, мы обозначим через $A_{\text{факт}}$ в отличие от $A_{\text{равн}}$, означающего работу, которую система производит при равновесном изотермическом переходе из *1* в *2*. Поскольку расширенная система является адиабатно-изолированной, то очевидно, что $A_{\text{факт}} = -(U_2 - U_1)$; энтропия системы вследствие неравновесности самопроизвольного процесса увеличивается: $S_2 - S_1 > 0$. Для наглядности мы можем представить себе, что конечное состояние *2* отличается от исходного *1* тем, что в состоянии *2* существует равновесие между продуктами реакции и остатками исходных веществ, тогда как в начальном состоянии *1* имелись одни лишь исходные вещества. Между этими двумя состояниями наряду с только что рассмотренным самопроизвольным процессом мы можем осуществить равновесный изотермический переход, для чего потребуется сообщить нашей расширенной системе теплоту $Q_{\text{равн}} = T(S_2 - S_1)$, так что теперь эту расширенную систему уже не придется считать адиабатно-изолированной. Очевидно, что

$$(U_2 - U_1) + A_{\text{равн}} = Q_{\text{равн}} = T(S_2 - S_1) > 0.$$

Сопоставляя это соотношение с уравнением самопроизвольного процесса

$$(U_2 - U_1) + A_{\text{факт}} = Q_{\text{факт}} = 0,$$

находим, что

$$A_{\text{равн}} - A_{\text{факт}} > 0. \tag{3.31}$$

Итак, мы видим, что *система, сопряженная с достаточно большим термостатом, при любом самопроизвольном переходе из одного состояния в другое производит только часть той работы, которую она может произвести при аналогичном переходе, осуществляемом равновесно-изотермически* (принцип максимальной работы).

Если к условию, что система сопряжена с весьма большим термостатом, присоединить условие, что самопроизвольное развитие системы не осложнено затратой на систему работы ($A_{\text{факт}} \geqslant 0$), то только что высказанную формулировку принципа максимальной работы можно перефразировать так: *если развитие системы, сопряженной с достаточно большим термостатом, не осложнено затратой на систему работы, то в ней самопроизвольно идут только такие процессы, которые, будучи проведены равновесно-изотермически, дали бы положительную работу* (принцип положительной работы).

### 3.25. Квазиравновесные процессы

Вместо того чтобы рассматривать самопроизвольный переход системы из начального состояния в конечное состояние равновесия, мы могли бы проанализировать отдельный элемент этого процесса. Мы так и поступим теперь, но, чтобы не загромождать изложение, не будем повторять с указанным изменением рассуждений, касающихся системы, сопряженной с термостатом, а обратимся к адиабатно-изолированной системе.

При самопроизвольном развитии система проходит через ряд неравновесных состояний. Анализируя элемент такого процесса, мы для общности должны считать, что из некоторого неравновесного состояния *1* (которое, вообще говоря, физически неоднородно, например в отношении температуры и плотности, а может быть, неоднородно и в отношении химического состава) система самопроизвольно переходит в смежное бесконечно близкое

тоже неравновесное состояние $1'$. Очевидно, что мы не можем сопоставить этот самопроизвольный переход с элементом равновесного процесса, так как в последнем случае все проходимые системой состояния являются равновесными. С другой стороны, чтобы иметь возможность применять в подобных весьма важных случаях уравнения термодинамики, переход системы из одного неравновесного состояния в другое неравновесное состояние мы непременно должны каким-то образом свести к совокупности равновесных процессов. Введем новое принципиально важное понятие о *квазиравновесном* процессе. Представлением о квазиравновесном процессе в скрытом виде нам уже пришлось пользоваться при обосновании теоремы о возрастании энтропии.

Мы должны представить себе, что система, находящаяся в каком-либо неравновесном состоянии (и в связи с этим физически или химически неоднородная), разбита на весьма большое число элементарно малых участков, настолько малых, что неоднородностью в пределах каждого участка можно пренебречь, но с молекулярной точки зрения еще достаточно больших, чтобы понятия температуры и тепла сохраняли для этих участков свой смысл. Иначе говоря, мы как бы заменяем рассматриваемую систему совокупностью большого числа весьма малых тел, находящихся в равновесных состояниях и подобранных таким образом, чтобы каждое из них возможно ближе подходило к состоянию соответствующего участка изучаемой неравновесной системы. Если бы мы термически изолировали друг от друга все эти «элементарные тела» (участки системы), то, таким образом, любое неравновесное состояние могло бы быть представлено нами как бесконечно близкое к нему равновесное состояние совокупности указанных элементарных тел. Равновесный процесс для такой совокупности элементарных тел, разобщенных в отношении тепла и работы, мы будем называть квазиравновесным процессом системы, которую эта совокупность элементарных тел заменяет.

### 3.26. Принцип максимальной и принцип положительной работы для адиабатных процессов

Будем следить за самопроизвольным или же вынужденным неравновесным развитием некоторой системы, подчиненной только тому требованию, что эта система является адиабатно-изолированной. Для общности положим, что в данный момент времени система находится в термодинамическом неравновесном состоянии $1$, и в последующий момент времени она переходит в смежное неравновесное состояние $1'$. Наша задача состоит в том, чтобы установить направление этого самопроизвольного или же вынужденного неравновесного развития $1 \to 1'$. Для этого мы должны воспользоваться основным термодинамическим неравенством (см. стр. 76)

$$\delta Q_{\text{равн}} > \delta Q_{\text{нерав}} = dU + \delta A .$$

Поскольку в различных участках системы температуры, так же как и другие параметры, могут быть неодинаковыми, то, как уже было пояснено выше, мы разобьем всю систему на множество ячеек, настолько малых, чтобы являлось допустимым с некоторым приближением пренебречь неоднородностями внутри каждой ячейки; эти ячейки должны быть, однако, достаточно большими сравнительно с размерами молекул, чтобы термодинамические понятия для них сохраняли свой смысл. Когда система в целом самопроизвольно переходит из состояния $1$ в смежное состояние $1'$, то каждая из ее ячеек, например некоторая ячейка $i$, переходит, вообще говоря, неравновесно из состояния $i$ в $i'$. При этом $i$-я ячейка получает теплоту $q_{i\,\text{неравн}}$, испытывает изменение энергии $dUi$ и производит работу $\delta a_{i\,\text{факт}}$. Тот же переход $i$-й ячейки из состояния $i$ в $i'$ можно было бы осуществить рав-

новесно, для чего потребовалось бы сообщить этой ячейке тепло $\delta q_{i\,\text{равн}}$, причем ячейка, испытав то же самое изменение энергии $dU_i$, произвела бы работу $\delta a_{i\,\text{равн}}$.

Применим основное термодинамическое неравенство к каждой ячейке:

$$dU_i + \delta a_{i\,\text{равн}} = \delta q_{i\,\text{равн}} > \delta q_{i\,\text{неравн}} = dU_i + \delta a_{i\,\text{факт}}.$$

Проведем такое же сопоставление для всех других ячеек и, выписав одно под другим аналогичные соотношения для всех ячеек, просуммируем их. Поскольку в каждом соотношении правая часть меньше левой,то и сумма всех правых частей меньше суммы левых частей. Ясно, что сумма $\sum \delta a_{i\,\text{факт}}$ равна работе $\delta A$, фактически произведенной системой при переходе системы из состояния *1* в *1'*. Сумма изменений энергии ячеек $\sum dU_i$ равна изменению энергии системы $dU$. Сумма теплот, полученных ячейками, равна теплоте, фактически полученной системой $\delta Q_{\text{факт}}$, а так как по условию система адиабатно изолирована, то $\delta Q_{\text{факт}}$ и упомянутая сумма равны нулю.

Величина $\sum \delta q_{i\,\text{равн}}$ представляет собой сумму теплот, которые были бы получены всеми ячейками системы, если бы мы перевели каждую из них из состояния $i$ в состояние $i'$ равновесно; следовательно, по сделанному выше определению указанная сумма есть элемент тепла квазиравновесного перехода системы из состояния *1* в *1'*:

$$\sum \delta q_{i\,\text{равн}} = \delta Q_{\text{квазиравн}}.$$

Аналогично

$$\sum \delta a_{i\,\text{равн}} = \delta A_{\text{квазиравн}}.$$

Что касается суммы энергий, то так как она от характера процесса не зависит, то это будет та же самая величина $dU$, которая стоит в левой части суммарного неравенства.

Итак, получаем

$$dU + \delta A_{\text{квазиравн}} = \delta Q_{\text{квазиравн}} > \delta Q_{\text{факт}} = dU + \delta A_{\text{факт}},$$

т. е. принципиально важное обобщение основного термодинамического неравенства для сопоставления элемента неравновесного процесса с элементом квазиравновесного процесса. Поскольку по условию адиабатности

$$\delta Q_{\text{факт}} = 0, \text{ то } dU = -\delta A_{\text{факт}}$$

и, стало быть,

$$\delta Q_{\text{квазиравн}} = \delta (A_{\text{квазиравн}} - A_{\text{факт}}) > 0. \qquad (3.32)$$

Мы приходим, таким образом, к следующему утверждению: *адиабатно-изолированная система в самопроизвольном или в вынужденном неравновесном развитии проходит такой ряд состояний, что если бы провели систему через этот ряд состояний квазиравновесно, то на любом элементе процесса система производила бы работу, бо́льшую, чем в случае самопроизвольного или же вынужденного неравновесного перехода* (принцип максимальной работы).

Если неравновесное развитие системы вызвано затратой работы, то величина $A_{\text{факт}}$ является отрицательной, и хотя величина $A_{\text{квазиравн}}$ больше, чем $A_{\text{факт}}$, но все же может оказаться, что и величина $A_{\text{квазиравн}}$ есть величина отрицательная.

Обратимся теперь к случаю изолированной системы. По смыслу вывода очевидно, что высказанное положение справедливо не только для адиабатно изолированной системы, но также и для абсолютно изолированной системы. Теперь, однако, не только $\delta Q_{\text{факт}} = 0$, но и $\delta A_{\text{факт}} = 0$, и энергия системы остается неизменной ($U = \text{const}$). Стало быть, для изолированной системы

$$\delta Q_{\text{квазиравн}} = \delta A_{\text{квазиравн}} > 0. \tag{3.33}$$

Отсюда следует, что *изолированная система проходит в самопроизвольном развитии такой ряд состояний, что если бы система была проведена через этот ряд состояний квазиравновесно, то на любом элементе процесса система производила бы (в арифметическом смысле) работу, поглощая эквивалентное количество тепла* (принцип положительной работы).

*ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ*

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ НИМИ

## 4.1 Некоторые частные производные от $p$, $v$, $T$, $U$ и $S$

Обратимся теперь к выводу формул, связывающих друг с другом термодинамические величины: теплоемкости, скрытые теплоты, термические коэффициенты. Все эти формулы представляют собой соотношения между частными производными от термических функций и параметров состояния. Число этих формул велико, но методика их вывода крайне проста. Почти все они получаются применением двух весьма простых математических теорем: теоремы о произведении частных производных и теоремы о приравнивании накрест взятых производных. Хотя эти теоремы общеизвестны, но, чтобы освежить их в памяти, воспроизведем их здесь.

Теорема о произведении частных производных гласит, что если три величины $x$, $y$, $z$ связаны функциональной зависимостью

$$f(x, y, z) = 0,$$

то между частными производными от этих величин существует соотношение [1]

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \tag{4.1}$$

Нетрудно убедиться в справедливости соотношения (4.1.) Поскольку $x$, $y$, $z$ связаны функциональной зависимостью, то любую из этих величин можно считать функцией двух других. Будем, например, рассматривать величину $x$ как функцию $y$ и $z$; тогда мы можем написать, что

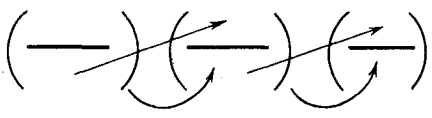
$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz.$$

Рассматривая это выражение при $x = \text{const}$, мы должны левую часть положить равной нулю и знаки полных дифференциалов $dy$ и $dz$ заменить знаками частных дифференциалов $\partial y_x$ и $\partial z_x$; разделив уравнение на $\partial z_x$ и умножив на $(\partial z/\partial x)_y$, получаем соотношение (4.1).

Теорема о приравнивании накрест взятых производных гласит, что когда мы имеем выражение полного

---

[1] Это соотношение легко запомнить, если обратить внимание на то, как оно построено; схематически левая часть записанного уравнения может быть представлена так:



В качестве первого сомножителя можно взять любую производную; передвигая буквы, стоящие под знаками дифференциалов в направлении стрелок, легко установить начертание второго и третьего сомножителей. Так, например, если в качестве первого сомножителя выбрана производная $(\partial z/\partial y)_x$, то интересующее нас соотношение будет иметь вид

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1.$$

дифференциала]

$$dz = Xdx + Ydy,$$

где каждый из коэффициентов $X$ и $Y$ представляет собой функцию двух аргументов $x$ и $y$:

$$X = f_1(x, y) \quad \text{и} \quad Y = f_2(x, y),$$

то частная производная от коэффициента при $dx$, взятая по $y$ при $x = \text{const}$, равна частной производной от коэффициента при $dy$, взятой по $x$ при $y = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y. \tag{4.2}$$

Действительно, напишем выражение полного дифференциала $dz$ в следующем виде:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$

Сопоставляя это выражение с написанным выше, видим, что

$$X = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{и} \quad Y = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y\, \partial x} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y}.$$

Учитывая, что мы имеем право изменять порядок дифференцирования, видим, что правые части этих уравнений равны; следовательно, равны и их левые части.

Пояснение смысла простейших термодинамических величин и вывод простейших уравнений термодинамики содер жатся в любом курсе физики и во всех элементарных учебниках термодинамики. Тем не менее в целях связности и полноты изложения, пожалуй, уместно уделить некоторое место даже общеизвестным сведениям.

Со школьной скамьи для нас становятся привычными такие величины, как коэффициент теплового расширения, сжимаемость, теплоемкость, скрытая теплота и т. д. В данном случае нам важно связать представление об этих величинах с частными производными от термодинамических параметров и выяснить соотношения, существующие между этими величинами. В данном и ближайших разделах мы прежде всего рассмотрим случай, когда изучаемое тело способно производить работу только за счет расширения. Начнем с обзора величин, чаще всего фигурирующих в расчетах.

*Изобарным коэффициентом расширения* (или коэффициентом объемного термического расширения $\alpha$) обычно называют величину

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_p, \tag{4.3}$$

где $v_0$ — объем, занимаемый телом при 0°С и при том же неизменном давлении $p$, при котором осуществляется расширение. Аналогично *изохорным коэффициентом термического увеличения давления* (или просто *изохорным коэффициентом давления* $\gamma$) называют величину

$$\gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_v, \tag{4.4}$$

где $p_0$ — давление, которое имеет тело при 0° С, занимая тот же неизменный объем $v$. Коэффициент расширения указывает относительное приращение объема, вызываемое нагреванием тела на один градус при постоянном дав-

лении, а коэффициент давления указывает, насколько относительно надо увеличить давление, чтобы, нагревая тело на один градус, сохранить объем тела неизменным.

Чаще всего лабораторно определяют *средние* коэффициенты расширения и давления для более или менее значительного интервала температур:

$$\alpha_{ср} = \frac{1}{v_0}\left(\frac{v_2 - v_1}{T_2 - T_1}\right)_p, \tag{4.3'}$$

$$\gamma_{ср} = \frac{1}{p_0}\left(\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1}\right)_v. \tag{4.4'}$$

Средние коэффициенты удобны для приближенных расчетов, так как с их помощью легко вычислить объем и давление тела для промежуточных температур:

$$v \approx v_0(1 - \alpha_{ср}^{-} t) \quad \text{при} \quad p = \text{const},$$

$$p \approx p_0(1 + \gamma_{ср} t) \quad \text{при} \quad v = \text{const}.$$

Эти формулы были бы точными, если бы *истинные* коэффициенты расширения и давления

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

не зависели от температуры. Но, как известно, только для идеальных газов коэффициенты $\alpha$ и $\gamma$ (согласно закону Гей-Люсака) неизменны; для всех реальных тел они, подобно остальным термодинамическим величинам, являются более или менее сложными функциями параметров, характеризующих состояние тела; поэтому и средние коэффициенты, конечно, неодинаковы для разных интервалов температур. Лабораторное изучение истинных коэффициентов расширения и давления требует большой точности опытов, и поэтому оно выполнено для меньшего числа тел, чем определение средних коэффициентов. Непосредственно из опыта находят зависимость объема и давления от температуры; когда эта зависимость дана в форме таблиц, то значения $\alpha$ и $\gamma$ могут быть найдены переходом от конечных разностей к производным.

Для целей термодинамики определение коэффициентов расширения и давления, принятое в физике, в одном отношении неудобно. А именно, то обстоятельство, что в определении этих величин фигурируют значения объема и давления, присущие телу при 0° С, приводит к ничем не оправдываемому усложнению термодинамических формул. В свое время представление о коэффициентах расширения и давления было введено в связи с учением о газах, а для идеальных газов величины $\alpha$ и $\gamma$, определенные указанным выше образом, являются (как легко убедиться, высчитав их по уравнению Клапейрона — Менделеева) постоянными величинами

$$\alpha = \gamma = \frac{1}{T} = \frac{1}{273{,}15},$$

где $T = 0°$ С. Однако нет смысла усложнять начертание многих термодинамических формул только для того, чтобы сохранить всего лишь одно простое соотношение, справедливое для идеальных газов.

Поэтому мы сделаем соглашение — подразумевать под *термодинамическими* коэффициентами расширения и давления величины, определяемые так:

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \tag{4.3''}$$

$$\gamma = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{4.4''}$$

По уравнению Клапейрона — Менделеева получаем, что для идеального газа

$$\alpha = \gamma = \frac{1}{T}.$$

Почти все величины, анализируемые теорией упругости, — модуль всестороннего сжатия, модуль линейного растяжения (модуль Юнга), модуль сдвига, коэффициент Пуассона и др.,— при желании могут быть и должны быть внедрены в термодинамику при исследовании некоторых специальных вопросов. Но для решения большинства термодинамических задач достаточно ввести в рассмотрение всего лишь одну из них, а именно — модуль всестороннего сжатия и всестороннего растяжения или, что то же, просто *модуль упругости.*

Под изотермическим модулем упругости $P_T$ подразумевают отношение элементарно малого приращения давления $dp$ к относительному уменьшению объема, которое вызывается этим приращением давления, причем считают, что сжатие производится изотермически:

$$P_T = -\left(\frac{dp}{dv/v}\right)_T, \tag{4.5}$$

или, следовательно,

$$P_T = -v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \tag{4.5'}$$

Размерность модуля упругости совпадает с размерностью давления; поэтому модуль упругости выражают в тех же единицах, что и давление. Часто вместо модуля упругости рассматривают величину, обратную ему,— *сжимаемость* $1/P_T$.

Между коэффициентами $\alpha$ и $\gamma$ и модулем упругости $P_T$ существует простое соотношение, позволяющее вычислить любую из этих трех величин, если известно значение двух других. Действительно, поскольку параметры $p$, $v$ и $T$ связаны уравнением состояния, то по теореме о произведении трех частных производных

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

или

$$\gamma_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \alpha P_T. \tag{4.6}$$

Экспериментально определяют обычно только $\alpha$ и $P_T$, а $\gamma$ вычисляют по формуле (4.6). Эта формула часто применяется в термодинамических преобразованиях; она служит и для решения задач, где требуется определить, насколько нужно увеличить давление, чтобы при нагревании сохранить объем тела неизменным. По аналогии с коэффициентами расширения и давления иногда вводят в рассмотрение адиабатные коэффициенты расширения и давления

$$\alpha_S = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S \quad \text{и} \quad \gamma_S = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S.$$

Кроме некоторого внешнего сходства в начертании формул, являющихся определением величин $\alpha$ и $\alpha_S$, $\gamma$ и $\gamma_S$, между этими величинами нет ничего общего. Например, коэффициент расширения $\alpha$, как правило, представляет собой величину положительную; если он отрицателен, то мы говорим, что тело аномально в отношении термодинамических свойств. Что же касается коэффициента $\alpha_S$, то он почти всегда представляет собой величину отрицатель-

ную (изоэнтропийное возрастание температуры происходит при сжатии, а не при расширении). Для приложений термодинамики величины $\alpha_S$ и $\gamma_S$ не являются важными. Поэтому нет смысла обременять ими формулы термодинамики, тем более, что между ними и другими величинами легко может быть установлена простая связь.

Наряду с обыкновенным (изотермическим) модулем упругости часто рассматривают так называемый *адиабатный модуль упругости*

$$P_S = -v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S. \tag{4.7}$$

Между изотермическим и адиабатным модулями упругости существует глубокая аналогия. Как будет показано ниже, величины $P_T$ и $P_S$ почти пропорциональны друг другу (коэффициентом пропорциональности служит отношение $C_p/C_v$, которое сравнительно мало изменяется при изменении термодинамического состояния тела). Для приложений термодинамики адиабатный модуль упругости представляет собой не менее важную величину, чем изотермический модуль упругости.

Во многих случаях можно ограничиться рассмотрением двух *теплоемкостей* тела — теплоемкости при постоянном давлении $C_p$ и теплоемкости при постоянном объеме $C_v$:

$$C_p = \frac{\delta Q}{\partial T}\Big|_p, \tag{4.8}$$

$$C_v = \frac{\delta Q}{\partial T}\Big|_v. \tag{4.9}$$

Вся теплота, сообщаемая телу при постоянном объеме, идет на увеличение внутренней энергии тела; поэтому теплоемкость при постоянном объеме прямо показывает, как возрастает внутренняя энергия тела при повышении его температуры на один градус. Теплота, сообщаемая телу при постоянном давлении, только в некоторой своей части идет на увеличение внутренней энергии; другая ее часть превращается в работу расширения, направленную на преодоление внешнего давления. Поэтому в отношении физического смысла теплоемкость при постоянном давлении является более сложной величиной, чем теплоемкость при постоянном объеме. Но она легче поддается измерению и может быть измерена более точно и поэтому чаще применяется в расчетах.

Если тело способно производить работу только за счет расширения, то по первому началу (2.2)

$$\delta Q = dU + pdv;$$

разделив обе части уравнения на $dT$ и рассматривая полученное выражение сначала при $p = \text{const}$, потом при $v = \text{const}$, получаем:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \tag{4.8'}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v. \tag{4.9'}$$

Если наряду с теплоемкостями $C_p$ и $C_v$ нас интересует теплоемкость $C_x$, определяемая условием, что при нагревании остается неизменным некоторый параметр состояния $x$, то аналогично находим

$$C_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x.$$

Связь теплоемкостей с частными производными от энтропии по температуре вытекает из уравнения второго начала (3.8)

$$\delta Q = TdS.$$

Рассматривая это уравнение сначала при $p = \text{const}$ и потом при $v = \text{const}$, получаем

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \tag{4.8''}$$

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \tag{4.9''}$$

и аналогично

$$C_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x.$$

*Скрытой теплотой*, как известно, называют вообще теплоту, поглощаемую или выделяемую телом без изменения температуры тела. Для характеристики качественных изменений вещества служат скрытые теплоты: плавления, испарения, аллотропного превращения, изотермических реакций, растворения и т. д. Для характеристики термодинамических свойств физически однородного тела служат *скрытая теплота расширения* $l$ и *скрытая теплота давления* $h$:

$$l = \frac{\delta Q}{\partial v}\Big|_T, \tag{4.10}$$

$$h = \frac{\delta Q}{\partial p}\Big|_T. \tag{4.11}$$

Допуская обычную в подобных пояснениях неточность, можно сказать, что скрытая теплота расширения представляет собой то количество тепла, которое необходимо сообщить телу, чтобы при неизменной температуре увеличить объем тела на единицу объема. Скрытая теплота давления есть то количество тепла, которое надо сообщить телу (в действительности же обычно — отнять у тела, так как в большинстве случаев $h$ отрицательна), чтобы при увеличении давления на единицу давления температура тела осталась неизменной.

Разделив уравнение первого начала термодинамики (2.2) почленно на $dv$ или $dp$ и положив $T = \text{const}$, находим:

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p, \tag{4.10'}$$

$$h = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{4.11'}$$

Таким образом, скрытые теплоты $l$ и $h$ могут быть представлены каждая в виде двух членов: первый член определяет ту часть скрытой теплоты, которая идет на увеличение внутренней энергии тела (так называемая «внутренняя» скрытая теплота); второй член определяет ту часть скрытой теплоты, которая на каждой ступени единичного увеличения объема или давления превращается при изотермическом процессе в работу (так называемая «внешняя» скрытая теплота).

Из уравнения второго начала, разделив его на $dv$ или $dp$ и рассматривая при $T = \text{const}$, получаем:

$$l = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T, \tag{4.10''}$$

$$h = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \tag{4.11''}$$

Выше были упомянуты скрытые теплоты качественных изменений вещества. Выделим из них простейшую группу — скрытые теплоты перехода вещества из одного агрегатного состояния или модификации в другое. В этом случае мы имеем дело с процессами изотермически-изобарными (плавление, испарение жидкости, сублимация твердого тела, аллотропное превращение). Хотя скрытая теплота расширения $l$ вообще, конечно, не является величиной

постоянной, но она, так же как и температура и давление, остается неизменной до тех пор, пока не завершится превращение одной фазы в другую. Пусть $v_1$ и $v_2$ — мольные объемы двух фаз; пусть превращение первой фазы во вторую требует затраты скрытой теплоты превращения, равной $r$; этот процесс сопровождается увеличением объема на величину $v_2 - v_1$; расширение на единицу объема требует затраты тепла $l$, следовательно,

$$r = (v_2 - v_1)\, l.$$

Из уравнения второго начала (3.8), если его рассматривать при $v = \text{const}$, следует, что

$$\frac{\delta Q}{\partial p}\Big|_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v. \tag{4.12}$$

Аналогично при $p = \text{const}$

$$\frac{\delta Q}{\partial v}\Big|_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p. \tag{4.13}$$

Мы видим, что производная $(\partial S/\partial p)_v$, умноженная на абсолютную температуру, указывает, какое количество тепла надо сообщить телу, чтобы при неизменном объеме увеличить давление на единицу давления. Производная $(\partial S/\partial v)_p$, умноженная на абсолютную температуру, определяет количество тепла, которое надо сообщить телу, чтобы при расширении на единицу объема поддержать давление тела неизменным. Первая из двух только что упомянутых величин легко может быть вычислена, если известны теплоемкость тела $C_v$, коэффициент расширения и модуль упругости. Действительно, умножив числитель и знаменатель отношения (4.12) на $\partial T_v$, находим, что

$$\frac{\delta Q}{\partial p}\Big|_v = \frac{\delta Q}{\partial T}\Big|_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v.$$

Из формулы (4.6) следует, что $(\partial T/\partial p)_v = 1/\alpha P_T$. Значит,

$$\frac{\delta Q}{\partial p}\Big|_v = \frac{C_v}{\alpha P_T}. \tag{4.12'}$$

Аналогичная формула справедлива и для второй величины. Умножим числитель и знаменатель отношения (4.13) на $\partial T_p$

$$\frac{\delta Q}{\partial v}\Big|_p = \frac{\delta Q}{\partial T}\Big|_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p.$$

Но из определения термодинамического коэффициента расширения $\alpha$ следует, что $(\partial T/\partial v)_p = 1/\alpha v$; значит,

$$\frac{\delta Q}{\partial v}\Big|_p = \frac{C_p}{\alpha v}. \tag{4.13'}$$

Теперь обратимся к выводу семи уравнений, три из которых важны для статистики, а четыре — для термодинамики. Как будет показано в дальнейшем, статистическая механика указывает способы теоретического вычисления энтропии, если точно известно молекулярное строение термодинамической системы. Обоснование статистических методов вычисления энтропии зиждется на больцмановском уравнении (3.24)

$$S = k \ln W,$$

где $W$ — термодинамическая вероятность. Анализируя термодинамическое равновесие как равновесие статистическое и вычисляя при этом энтропию через термодинамическую вероятность, приходится иметь дело с таким уравнением для энтропии, в которое наряду с некоторыми статистическими пара-

метрами $\alpha$ и $\beta$ входят в качестве параметров объем $v$ и внутренняя энергия $U$ изолированной системы:

$$S = f(\alpha, \beta, U, v).$$

Для выяснения физического смысла параметров $\alpha$ и $\beta$ следует связать их с термодинамическими величинами; для этого нужно располагать еще двумя уравнениями. Чтобы получить два таких уравнения, дифференцируют статистическое выражение энтропии по энергии при неизменном объеме, а также и по объему при неизменной энергии, и найденные выражения приравнивают к правым частям следующих термодинамических формул:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v = \frac{1}{T}, \tag{4.14}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U = \frac{p}{T}. \tag{4.15}$$

Эти важные для статистики формулы получаются, если основное уравнение термодинамики $\delta Q = TdS = dU + pdv$ переписать так:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dv$$

и в этом виде сопоставить его с выражением полного дифференциала энтропии

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v dU + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U dv.$$

Рассматривая основное уравнение термодинамики как выражение полного дифференциала энергии

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S dv,$$

мы видим, что

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v, \tag{4.14'}$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S. \tag{4.16}$$

Нередко эти два уравнения принимают в статистике как определение понятий абсолютной температуры и равновесного давления.

Обратимся теперь к выводу четырех уравнений, известных в термодинамике под названием *уравнений Максвелла*; два из них определяют изменение температуры при адиабатных процессах, два других — изменение энтропии при изотермических процессах. Уравнения, которые мы сейчас выведем, служат основой для построения множества практически важных термодинамических соотношений. Как будет показано далее, посредством их легко могут быть получены: уравнение Клапейрона — Клаузиуса для скрытой теплоты расширения, уравнение Томсона для скрытой теплоты давления; формулы для вычисления адиабатных коэффициентов расширения и давления, формулы для вычисления производных $(\partial C_p/\partial p)_T$ и $(\partial C_v/\partial v)_T$ и т. д.

Как и ранее, будем иметь в виду термодинамическую систему, которая вследствие обстановки опыта может производить только один вид работы — работу расширения. Для такой системы напишем основное уравнение термодинамики так, чтобы оно представляло собой выражение полного дифференциала энергии

$$dU = TdS - pdv.$$

Приравняем накрест взятые производные от коэффициентов при $dS$ и $dv$; тогда получим первое уравнение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v. \tag{4.17}$$

Для вывода трех остальных уравнений Максвелла мы трижды применим теорему о произведении частных производных. В правой части только что выведенной формулы давление рассматривается как функция параметров $S$ и $v$: $f_1(S, p, v) = 0$. Имея в виду эту функциональную зависимость, напишем произведение трех частных производных так, чтобы первая частная производная в этом произведении могла быть заменена посредством только что выведенной формулы (4.17)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S = -1.$$

Подставив сюда на основании (4.17) вместо $(\partial p/\partial S)_v$ производную — $(\partial T/\partial v)_S$ и сократив частный дифференциал $\partial v_S$, получим второе уравнение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p. \tag{4.18}$$

Уравнения (4.17) и (4.18) определяют *изменение температуры при адиабатных процессах.*

Снова обращаемся к первому из них. В левой части температура рассматривается как функция параметров $S$ и $v$: $f_2(S, T, v) = 0$. Имея в виду эту функциональную зависимость, напишем произведение трех частных производных так, чтобы первая частная производная в этом произведении могла быть заменена формулой (4.17)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = -1.$$

Сократив частный дифференциал $\partial S_v$, получим третье уравнение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{4.19}$$

Обратимся теперь ко второму уравнению Максвелла. Здесь правая часть относится к уже рассмотренной нами функциональной зависимости $f_1(S, p, v) = 0$. Это не может нам дать ничего нового. Но в левой части представлена еще не рассматривавшаяся нами зависимость $f_3(S, T, p) = 0$. Для нее, аналогично предыдущему, мы напишем произведение трех частных производных, поставив первой ту производную, которая может быть исключена посредством уравнения (4.18):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -1.$$

Таким образом, находим четвертое уравнение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{4.20}$$

Это и предыдущее уравнения определяют *изменение энтропии при изотермических процессах.*

Нетрудно убедиться в том, что если бы мы продолжили избранный прием рассмотрения и обратились к единственной еще не использованной нами зависимости $f_4(p, v, T) = 0$, к которой относятся левые части двух последних уравнений, то это не дало бы нам ничего нового: применив преобразо-

вание, аналогичное предыдущим, мы от четвертого уравнения Максвелла вернулись бы к третьему.

Изложенный вывод был ограничен предположением, что состояние тела характеризуется двумя независимыми параметрами. В более общем случае, как будет показано в гл. VII, посвященной теории потенциалов, взамен рассмотренных уравнений Максвелла имеют место аналогичные по форме *законы смещения равновесия*. Чтобы закрепить в памяти связь уравнений Максвелла с упомянутыми законами смещения равновесия, полезно иметь в виду, что уравнения Максвелла можно получить непосредственно из выражений полных дифференциалов четырех функций:

$$U \qquad H = U + pv,$$

$$F = U - TS, \qquad Z = U - TS + pv$$

(это — четыре потенциала Гиббса). Если продифференцировать эти функции и, пользуясь основным уравнением термодинамики, найденные выражения преобразовать, то получаются четыре уравнения, которые для общего случая будут подробно рассмотрены нами в теории потенциалов и которые в частном случае двух независимых переменных имеют простой вид, а именно:

$$dU = TdS - pdv, \qquad dH = TdS + vdp,$$

$$dF = -SdT - pdv, \qquad dZ = -SdT + vdp.$$

Приравняв здесь накрест взятые производные, получаем четыре уравнения Максвелла в той же последовательности, в которой они были приведены выше. Отсюда, между прочим, следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v = \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial S}, \tag{4.17'}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}, \tag{4.18'}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial T}, \tag{4.19'}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 Z}{\partial p \partial T}. \tag{4.20'}$$

### 4.2. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса, уравнение Томсона и простейшие формулы для равновесия фаз

Из определения скрытой теплоты расширения (4.10) вытекает, как мы видели, формула (4.10″). На основании третьего уравнения Максвелла (4.19) производную $(\partial S/\partial v)_T$ заменим производной $(\partial p/\partial T)_v$

$$l = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{4.21}$$

Это — *уравнение Клапейрона — Клаузиуса*. Учитывая (4.6), уравнение Клапейрона — Клаузиуса можно представить также в следующем виде:

$$l = \alpha T \cdot P_T. \tag{4.21'}$$

Таким образом, зная коэффициент расширения и модуль упругости, всегда можно высчитать скрытую теплоту расширения.

Главное применение уравнения Клапейрона—Клаузиуса заключается *в вычислении скрытых теплот испарения, сублимации, плавления и изменения модификации*. Во всех этих случаях давление является функцией

только температуры и не зависит от общего объема двухфазной системы (в (4.21) $v$ по смыслу вывода означает общий объем системы), поэтому знак частной производной в уравнении (4.21) можно заменить символом полной производной; далее, как мы уже отмечали (см. стр. 112), мольная (или удельная) скрытая теплота превращения равна произведению скрытой теплоты расширения на соответствующее приращение объема:

$$r = l(v_2 - v_1).$$

Следовательно,

$$r = (v_2 - v_1) T \frac{dp}{dT}. \tag{4.22}$$

Чтобы напомнить часто применяемые переводные коэффициенты единиц измерения, вычислим для примера скрытую теплоту испарения воды при нормальном давлении. При 100° С давление насыщенного пара воды равно 760 *мм* рт. ст., а при 101° оно равно 787,1 *мм*. Следовательно, приближенно $\frac{dp}{dv} \approx 27{,}1$ *мм* рт. ст. (когда требуется точный результат, нужно применять метод перехода от конечных разностей к производной). Поскольку 1 *мм* рт.ст. равен 1333 *бар*, то

$$\frac{dp}{dT} = 27{,}1 \cdot 1333 \text{ бар/град}.$$

Объем 1 *г* воды равен 1 *см*$^3$; объем 1 *г* насыщенного водяного пара равен 1674 *см*$^3$; следовательно,

$$v_2 - v_1 = 1673 \text{ см}^3/\text{г},$$

$$T = 273{,}15 + 100 = 373{,}15° \text{ К}.$$

Взяв согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса произведение этих величин, мы получим удельную скрытую теплоту парообразования $r$, выраженную в эргах; чтобы получить $r$ в малых калориях, нужно разделить результат на число эргов в одной калории, т. е. на $4{,}174 \cdot 10^7$. Таким образом,

$$r = \frac{1673 \cdot 373{,}15 \cdot 27{,}1 \cdot 1333}{4{,}174 \cdot 10^7} \approx 539 \text{ кал/г}.$$

Так как давление равновесия остается неизменным до тех пор, пока не закончится превращение одной фазы в другую, то из основного уравнения термодинамики

$$\delta Q = TdS = dU + pdv;$$

интегрируя его при $p = \text{const}$, получаем

$$r = T(S_2 - S_1) = (U_2 - U_1) + p(v_2 - v_1).$$

Мы видим, таким образом, что *скрытая теплота превращения равна приросту связанной энергии*; например, для парообразования

$$r = T(S_{\text{пар}} - S_{\text{конд}}), \tag{4.23}$$

*а также равна приросту энтальпии* $H$, под которой подразумевают сумму внутренней энергии и произведения $pv$ ($H = U + pv$):

$$r = H_{\text{пар}} - H_{\text{конд}}. \tag{4.24}$$

Эти соотношения показывают, что *равновесие чистых фаз характеризуется равенством так называемых полных термодинамических потенциалов* $Z$ ($Z = U - TS + pv$):

$$Z_{\text{пар}} = Z_{\text{конд}}. \tag{4.25}$$

По смыслу вывода очевидно, что если при фазовом превращении происходит изменение молекулярного веса, то имеет место равенство потенциалов, отнесенных к неизменной единице массы, например, рассчитанных для одного грамма, т. е. *удельных* потенциалов. Если же молекулярный вес вещества в обеих фазах одинаков, то понятно, что равенство удельных потенциалов означает, что равны также и мольные потенциалы.

Следует заметить, что для конденсированных фаз полный термодинамический потенциал $Z$ практически почти совпадает со свободной энергией $F(F = U - TS)$, так как произведение $pv$ для твердых и жидких тел мало в сравнении с величинами $U$ и $TS$.

Если один моль (или же весовая единица) двухфазной системы состоит из $x$ долей моля (весовой единицы) первой фазы и $(1 - x)$ долей моля (весовой единицы) второй фазы, то, очевидно, что объем, энергия и энтропия двухфазной системы определяются простыми формулами:

$$v = xv_1 + (1 - x)\, v_2,$$
$$U = xU_1 + (1 - x)\, U_2,$$
$$S = xS_1 + (1 - x)\, S_2.$$

Во многих случаях, касающихся расчета испарения жидкости и возгонки твердого тела, когда плотность паров мала, уравнение Клапейрона — Клаузиуса упрощают, пренебрегая объемом конденсата в сравнении с объемом пара, и согласно газовым законам считают, что

$$v_{\text{пар}} = \frac{RT}{p}.$$

Тогда

$$r = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}. \qquad (4.26)$$

Экспериментальное определение точной зависимости теплоты парообразования от температуры довольно сложно, поэтому предпочитают экспериментально изучать зависимость давления насыщенного пара от температуры и затем вычисляют $r$ по (4.22) или (4.26).

Иногда, однако, главным образом в случае равновесия конденсированных фаз, уравнение Клапейрона — Клаузиуса приходится применять для решения обратной задачи: из данных опыта берут скрытую теплоту превращения и объемы фаз и, переписав (4.22) так:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_2 - v_1)}{r}, \qquad (4.22')$$

вычисляют, *как изменяется температура превращения при увеличении давления.*

Вычислим, например, как влияет давление на температуру плавления льда. Поскольку при плавлении объем уменьшается ($v_2 < v_1$), то увеличение давления понижает температуру плавления. Скрытая теплота плавления льда при 0° С и нормальном давлении $r = 80{,}04$ *кал* или

$$r = 80{,}04 \cdot 4{,}174 \cdot 10^7 \text{эрг/г}.$$

Объем 1 *г* льда при 0° С равен 1,091 *см*$^3$, объем 1 *г* воды равен 1 *см*$^3$. Следовательно,

$$v_2 - v_1 = -0{,}091 \ \text{см}^3/\text{г}.$$

Подставив эти величины в формулу (4.22′), мы получим понижение температуры плавления, вызываемое увеличением давления на 1 *бар*. Увеличение давления на 1 *атм* вызовет во столько раз большее понижение темпера-

туры плавления, сколько баров содержится в 1 *атм*, т. е.

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{273{,}15 \cdot 0{,}091}{80{,}04 \cdot 4{,}174 \cdot 10^7} \cdot 1013\,250 = -0{,}075 \text{ } \textit{град/атм}.$$

Следовательно, для понижения температуры плавления льда всего на один градус нужно увеличить давление примерно до 134 *атм*.

Для скрытой теплоты давления существует формула (4.11″), аналогичная уравнению Клапейрона — Клаузиуса.

Из (4.11″) и четвертого уравнения Максвелла (4.20) легко получить

$$h = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{4.27}$$

Это уравнение называют *уравнением Томсона*. Вспомнив определение коэффициента расширения, мы можем переписать (4.27) так:

$$h = \alpha T \cdot v. \tag{4.28}$$

Уравнение Томсона используется главным образом в задачах, возникающих при совместном применении термодинамики и теории упругости; в свое время уравнение Томсона играло большую роль при вычислении энтропии по формуле Кирхгофа (о чем еще будет речь в гл. VI, посвященной тепловому закону Нернста).

### 4.3. Уравнения для элемента теплоты и формулы для теплоемкостей и адиабатных производных

Имея в виду тела, состояние которых характеризуется двумя независимыми параметрами $x$ и $y$, элемент теплоты равновесного процесса можно представить в виде суммы

$$\delta Q = \frac{\delta Q}{\partial x}\Big|_y dx + \frac{\delta Q}{\partial y}\Big|_x dy.$$

Желая ввести в термодинамические расчеты теплоемкости и скрытые теплоты, мы присоединим к двум основным уравнениям термодинамики еще три уравнения, получаемые из указанного выражения для элемента теплоты, когда $x = T$, $y = v$, или $x = T$, $y = p$, или же $x = v$, $y = p$.

При выводе формул для вычисления интересующих нас термодинамических величин мы будем исходить из следующих пяти уравнений:

$$\delta Q = dU + pdv, \tag{a}$$

$$\delta Q = TdS, \tag{b}$$

$$\delta Q = C_v dT + l\,dv, \tag{c}$$

$$\delta Q = C_p dT + h dp, \tag{d}$$

$$\delta Q = \frac{C_p}{\alpha v} dv + \frac{C_v}{\alpha P_T} dp. \tag{e}$$

Рассматривая уравнение (e) при $S = \text{const}$ (когда $\delta Q = 0$) и вспоминая определение адиабатного модуля упругости (4.7), мы убеждаемся в справедливости упоминавшегося нами утверждения, что *отношение адиабатного модуля упругости к изотермическому модулю упругости равно отношению теплоемкостей* $C_p$ к $C_v$:

$$\frac{P_S}{P_T} = \frac{C_p}{C_v} = \varkappa. \tag{4.29}$$

Поскольку отношение теплоемкостей $\varkappa$ всегда больше единицы, а модуль упругости по определению пропорционален производной $dp/dv$, то, следова-

тельно, в диаграмме ($p$, $v$) адиабаты всегда (для всех тел при любых состояниях) спадают к оси объемов круче, чем изотермы.

Выведем несколько формул для разности теплоемкостей $C_p - C_v$. Приравняв правые части уравнений (c) и (d) и рассматривая полученное выражение при $p = \text{const}$ и $v = \text{const}$, получаем соответственно

$$C_p - C_v = l\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad C_p - C_v = -h\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{4.30}$$

Если то же самое выражение, получившееся приравниванием правых частей уравнений (c) и (d), мы рассмотрим при $T = \text{const}$, то найдем, что

$$h = l\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \tag{4.31}$$

или, учитывая (4.5),

$$hP_T + lv = 0. \tag{4.31'}$$

Это соотношение между скрытыми теплотами можно было бы также получить из (4.30) или же сопоставляя друг с другом уравнения Клапейрона — Клаузиуса и Томсона. В связи с этим представляется безразличным, из какой формулы (4.30) исходить для вывода дальнейших формул для $C_p - C_v$. Возьмем, например, первую формулу и совместим ее с уравнением Клапейрона — Клаузиуса (4.20) или же вторую формулу совместим с уравнением Томсона (4.28); в обоих случаях получим

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{4.32}$$

Этой формулой часто приходится пользоваться в приложениях, в особенности при сопоставлении данных опыта, которые обычно относятся к $C_p$, с выводами молекулярной теории, которые проще сделать для $C_v$. Формула (4.32) становится еще более удобной для расчетов, если подставить в нее значение производной $(\partial p/\partial T)_v$ (4.6)

$$C_p - C_v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \tag{4.33}$$

или

$$C_p - C_v = \alpha^2 T P_T v. \tag{4.33'}$$

Разделив последнее уравнение на $C_v$ и введя *отношение теплоемкостей* $\varkappa = C_p/C_v$, находим

$$\varkappa = 1 + \frac{\alpha^2 P_T v}{C_v}. \tag{4.34}$$

Из уравнений (4.29) и (4.34) получаем удобное уравнение *для вычисления адиабатного модуля упругости*

$$P_S = P_T\left(1 + \frac{\alpha^2 P_T v}{C_v}\right). \tag{4.35}$$

Обратимся теперь к выводу нескольких формул для вычисления *изоэнтропийных производных* $(\partial v/\partial T)_S$, $(\partial p/\partial T)_S$ и $(\partial p/\partial v)_S$. Что касается последней из этих трех производных, то для ее вычисления может служить формула (4.29), которую, если вспомнить определение модулей упругости, можно записать так:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = \varkappa\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \tag{4.36}$$

Рассматривая уравнение (c) при $S = \text{const}$ (когда $\delta Q = 0$) и пользуясь

(4.30), чтобы исключить $l$, находим

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S = -\frac{1}{\varkappa - 1}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{4.37}$$

Аналогично, рассматривая уравнение (*d*) при $S = \text{const}$ и исключая $h$, получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{4.38}$$

Очевидно, если ввести символы адиабатных коэффициентов $\alpha_S$ и $\gamma_S$, то (4.37) и (4.38) можно переписать так:

$$\alpha_S = -\frac{1}{\varkappa - 1}\alpha, \tag{4.37'}$$

$$\gamma_S = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\gamma. \tag{4.38'}$$

### 4.4. Вспомогательные таблицы термодинамических формул

Трудно предусмотреть все термодинамические соотношения, которые могут потребоваться при решении весьма разнообразных задач в приложениях термодинамики к химии, физике и теплотехнике. От восьми важнейших термодинамических величин ($v$, $p$, $T$, $S$, $U$, $H$, $F$ и $Z$) можно составить 336 частных производных первого порядка типа $(\partial x/\partial y)_z$ (вместо $x$ может быть поставлена любая из восьми величин, вместо $y$ — любая из семи других, вместо $z$ — любая из шести оставшихся; $8 \cdot 7 \cdot 6 = 336$). Каждую из них можно представить как функцию разнообразных аргументов. Число частных производных второго порядка исчисляется десятками тысяч.

Общее число возможных термодинамических формул грандиозно велико. Бессмысленно было бы заранее выводить все эти соотношения, да это практически и неосуществимо вследствие их чрезмерной многочисленности. Кто желает самостоятельно прилагать термодинамику к решению прикладных или теоретических задач, тому необходимо научиться самому быстро и точно выводить нужные формулы. Это нетрудно, в особенности, если придерживаться того приема вывода формул, который пояснен на важнейших примерах в данной главе. Можно рекомендовать пользоваться при этом вспомогательными таблицами термодинамических формул, например *таблицами Бриджмена*.

Вспомогательная таблица, воспроизведенная ниже (табл. 3), содержит в условном виде компактную запись 84 формул для наиболее «ходовых» частных производных. Каждая строка таблицы означает как бы числитель или же знаменатель формулы. Если, например, нас интересует частная производная от энтальпии по температуре при неизменном объеме, то, обратившись к абзацу табл. 3, озаглавленному $v = \text{const}$, мы отыскиваем эту производную как отношение тех строк таблицы, которые условно обозначены символами соответствующих частных дифференциалов, т. е. в данном случае $(\partial H)_v$ к $(\partial T)_v$; таким образом, получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_v = C_v + \alpha v P_T'.$$

Формулы для производных, не представленных во вспомогательной таблице, например при $U = \text{const}$ или $H$, $F$, $Z = \text{const}$, нетрудно составить, пользуясь теоремой о трех частных производных. Например, если нас интересует наклон линий уровня энергии в диаграмме ($p$, $v$) и в связи с этим

Таблица 3

**Соотношения между некоторыми величинами**

| $p = \text{const}$ | $v = \text{const}$ |
|---|---|
| $(\partial T)_p = 1$ | $(\partial p)_v = -\alpha v$ |
| $(\partial v)_p = \alpha v$ | $(\partial T)_v = -\frac{v}{P_T}$ |
| $(\partial S)_p = \frac{C_p}{T}$ | $(\partial S)_v = -\frac{v}{P_T}\frac{C_v}{T}$ |
| $(\partial U)_p = C_p - \alpha p v$ | $(\partial U)_v = -\frac{v}{P_T} C_v$ |
| $(\partial H)_p = C_p$ | $(\partial H)_v = -\frac{v}{P_T}(C_v + \alpha v P_T)$ |
| $(\partial F)_p = -S - \alpha p v$ | $(\partial F)_v = \frac{v}{P_T} S$ |
| $(\partial Z)_p = -S$ | $(\partial Z)_v = \frac{v}{P_T}(S - \alpha v P)$ |
| $T = \text{const}$ | $S = \text{const}$ |
| $(\partial p)_T = -1$ | $(\partial p)_S = -\frac{C_p}{T}$ |
| $(\partial v)_T = \frac{v}{P_T}$ | $(\partial T)_S = -\alpha v$ |
| $(\partial S)_T = \alpha v$ | $(\partial v)_S = \frac{v}{P_T}\frac{C_v}{T}$ |
| $(\partial U)_T = \frac{v}{P_T}(\alpha T P_T - p)$ | $(\partial U)_S = -\frac{v}{P_T}\frac{C_v}{T} p$ |
| $(\partial H)_T = v(\alpha T - 1)$ | $(\partial H)_S = -v\frac{C_p}{T}$ |
| $(\partial F)_T = -\frac{v}{P_T} p$ | $(\partial F)_S = \frac{v}{P_T T}(\alpha T S - p C_v)$ |
| $(\partial Z)_T = -v$ | $(\partial Z)_S = -\frac{v}{T}(C_p - \alpha T S)$ |

нам нужно вычислить производную $(\partial p/\partial v)_U$, то мы пишем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_U \left(\frac{\partial v}{\partial U}\right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = -1,$$

или иначе

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_U = -\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_v \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p.$$

Для производных, стоящих в правой части, берем выражения из табл. 3, таким образом сразу получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_U = -\frac{P_T}{v}\frac{C_p - \alpha p v}{C_v}.$$

Бриджмен избрал при составлении таблиц в качестве аргументов следующие величины: теплоемкость при постоянном давлении $C_p$, производные $(\partial v/\partial T)_p$ и $(\partial v/\partial p)_T$ и энтропию. Имея некоторый опыт в применении бриджменовских таблиц, я убедился, что в отношении выбора аргументов и их обозначения бриджменовские таблицы излишне громоздки. Эта гро-

моздкость отчасти объясняется тем, что Бриджмен всюду, где должна была бы фигурировать теплоемкость при постоянном объеме, заменяет ее по формуле (4.33) теплоемкостью при постоянном давлении как более хорошо известной нам из опыта величиной. Рациональнее, однако, такую замену, если она требуется, производить в последней стадии вывода формулы. Производные $(\partial v/\partial T)_p$ и $(\partial v/\partial p)_T$ были избраны Бриджменом в качестве аргументов, конечно, потому, что они легко вычисляются по коэффициенту расширения и сжимаемости. Мне кажется, что вместо сжимаемости удобнее пользоваться модулем упругости. В связи со сказанным, чтобы сделать бриджменовские таблицы более удобными для применения, я несколько видоизменил их, выразив все производные через теплоемкости при постоянном давлении $C_p$ и постоянном объеме $C_v$, коэффициент расширения $\alpha$, модуль упругости $P$ и энтропию $S$. В таком виде таблица и приведена выше. После того как нужная формула получена, если оказывается желательным исключить из числа аргументов теплоемкость при постоянном объеме, то следует воспользоваться уравнением (4.33′).

### 4.5. Некоторые формулы для вторых производных

В 4.1 был выведен ряд формул, содержащих первые производные. Обратимся теперь к некоторым формулам для вторых производных. Сопоставляя уравнения (*b*) и (*d*) и приравнивая накрест взятые производные, получаем

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{h}{T}\right)_p.$$

По уравнению Томсона (4.38)

$$\frac{h}{T}=-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

следовательно,

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p. \tag{4.39}$$

Таким образом, если известен температурный ход коэффициента расширения, то можно подсчитать, как *изменяется при увеличении давления теплоемкость* $C_p$.

Сопоставляя уравнения (*b*) и (*c*) и приравнивая накрест взятые производные, находим

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{l}{T}\right)_v.$$

По (4.21)

$$\frac{l}{T}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

следовательно,

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v. \tag{4.40}$$

### 4.6. Классификация термодинамических величин

В связи с обзором термодинамических формул мне кажется уместно затронуть вопрос о классификации термодинамических величин. В большинстве случаев термодинамику излагают, считая все параметры как бы равноценными; часто выводят формулы термодинамики в обозначениях $x$, $y$, $z$, обезличивающих термодинамические величины, в связи с чем важные величины

остаются не выделенными из менее важных. Классификация термодинамических величин полезна, во-первых, для устранения нивелировки физического смысла величин и, во-вторых, для устранения бесцельных усложнений в изложении термодинамики.

Термодинамические величины можно было бы разделить на три класса, распределив величины внутри каждого класса по группам так, что всего образуется 12 групп.

К п е р в о м у классу я причисляю величины, которые можно назвать *основными термодинамическими величинами*, а именно:

*1-я группа*: энергия $U$, энтропия $S$, абсолютная температура $T$, термодинамические потенциалы;

*2-я группа*: обобщенные силы системы $P_i$ (к ним, в частности, относится давление $p$, силы поверхностного натяжения, электрические, магнитные, «химические» силы и т. д.).

*3-я группа*: обобщенные координаты системы $q_i$ (сюда, в частности, относится объем системы, площадь поверхности, ограничивающей систему, электрический заряд, электрическая или магнитная поляризация, масса или концентрация реагирующих веществ и т. д.).

*Обобщенные силы и обобщенные координаты мы будем называть нормальными параметрами* в отличие от *особых*, о которых будет сказано ниже и пользование которыми мне представляется бесполезным.

В т о р о й класс величин — это *производные величины*, а именно:

*4-я группа*: теплоемкости;

*5-я группа*: скрытые теплоты;

*6-я группа*: температурные коэффициенты;

*7-я группа*: модули (для обобщенных сил и координат — это величины, имеющие различный физический смысл, но аналитически мы определяем их аналогично обычным модулям упругости).

Характеризуется ли система двумя независимыми переменными (как это мы предполагали при выводе формул в предыдущих разделах), или число независимых переменных значительно больше двух, всегда наиболее важными производными величинами являются: теплоемкости, температурные коэффициенты обобщенных координат и изотермические модули. Для многофазных систем к этим величинам нужно присоединить скрытые теплоты, сопряженные с обобщенными координатами. Что же касается скрытых теплот, сопряженных с обобщенными силами, то, так же как и температурные коэффициенты обобщенных сил и адиабатные коэффициенты, эти величины, мне кажется, приносят мало пользы, и поэтому я думаю, что самое обстоятельное изложение термодинамики не пострадало бы, если бы эти величины остались нерассмотренными.

К т р е т ь е м у классу термодинамических величин я отношу *специальные величины*, главным образом специальные величины химической термодинамики, а именно:

*8-я группа*: максимальная работа и химическое сродство. Чтобы внести ясность в теорию сродства и обеспечить связь между термодинамической теорией сродства и статистической теорией, мне представляется необходимым различать: во-первых, сродство нормальное и основное, во-вторых, сродство полное и, в-третьих, сродство фактическое;

*9-я группа*: тепловые эффекты, в частности тепловые эффекты реакций (при неизменном объеме и неизменном давлении);

*10-я группа*: парциальные величины и, в частности, химические потенциалы;

*11-я группа*: специальные величины термодинамики излучения, термодинамики электрических и магнитных процессов и других ветвей термодинамики;

*12-я группа*: вспомогательные величины, например активность, летучесть, химические постоянные и т. д.

Обратимся теперь к вопросу об упомянутом расчленении параметров на нормальные и особые.

Работу можно представить различными выражениями: в частности, элементарную работу $\delta A$ можно представить следующим образом:

$$\delta A = Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 + \ldots + \Theta dT. \tag{4.41}$$

Если параметры выбраны так, что в выражении для элемента работы содержится температурный член $\Theta dT$, то величины $Y$ и $X$ могут и не являться обобщенными силами и обобщенными координатами. Такие параметры ($Y_1, Y_2, \ldots, X_1, X_2$) мы будем называть *особыми*.

Условимся называть *нормальными* такие параметры, посредством которых выражение для элемента работы может быть представлено в виде суммы, не содержащей члена $\Theta dT$. Иначе говоря, мы выбираем нормальные параметры так, чтобы нагревание и охлаждение системы, производимые при неизменности всех обобщенных координат, не сопровождались производством работы:

$$\delta A = P_1 dq_1 + P_2 dq_2 + \ldots. \tag{4.42}$$

Термодинамические свойства нормальных и особых параметров далеко не одинаковы, что вполне естественно, потому что и физический смысл их весьма различен. Если нормальные параметры слагаются из обобщенных сил и обобщенных координат, то аналогичные величины в группе особых параметров могут иметь совершенно иной физический смысл. Одновременное пользование как нормальными, так и особыми параметрами приводит к бесцельным усложнениям термодинамики. Например, Эренфест в работе, посвященной принципу Ле Шателье, ясно показал, с какими трудностями приходится иметь дело при формулировке этого принципа, если не сделать оговорки, какие параметры являются избранными — особые или же нормальные. Мне кажется, было бы полезно установить традицию — пользоваться в термодинамике главным образом нормальными параметрами, применяя особые параметры только в тех случаях, когда по характеру задачи это совершенно необходимо. Принципиальная возможность такого преимущественного применения нормальных параметров существует, поскольку имеются формулы преобразования от нормальных параметров к особым и обратно. Выведем эти формулы.

Пусть выражение для элемента работы дано в нормальных параметрах. Будем рассматривать каждую из обобщенных координат $q_1, q_2, \ldots$ как функции особых параметров:

$$q_1(X_1, X_2, \ldots, T),$$
$$q_2(X_1, X_2, \ldots, T).$$

Выражая дифференциалы $dq_1, dq_2$ и т. д. через $dX_1, dX_2, \ldots, dT$, уравнение для элемента работы (4.42) можно, очевидно, переписать следующим образом:

$$\delta A = P_1\left(\frac{\partial q_1}{\partial X_1} dX_1 + \frac{\partial q_1}{\partial X_2} dX_2 + \ldots + \frac{\partial q_1}{\partial T} dT\right) +$$
$$+ P_2\left(\frac{\partial q_2}{\partial X_2} dX_1 + \frac{\partial q_2}{\partial X_2} dX_2 + \ldots + \frac{\partial q_2}{\partial T} dT\right) + \ldots$$

Собирая в этом уравнении члены по вертикалям, получаем

$$\delta A = \left(P_1 \frac{\partial q_1}{\partial X_1} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial X_1} + \ldots\right) dX_1 + \left(P_1 \frac{\partial q_1}{\partial X_2} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial X_2} + \ldots\right) dX_2 +$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$+ \left(P_1 \frac{\partial q_1}{\partial T} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial T} + \ldots\right) dT.$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением (4.41), находим формулы преобразования от нормальных параметров к особым:

$$\begin{gathered} Y_1 = P_1 \frac{\partial q_1}{\partial X_1} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial X_2} + \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \Theta = P_1 \frac{\partial q_1}{\partial T} + P_2 \frac{\partial q_2}{\partial T} + \ldots \end{gathered} \tag{4.43}$$

Среди обобщенных координат мы будем различать «прямые» и «инверсированные»: если *с ростом координаты* работа системой *производится*, то такую координату мы будем называть *прямой*; если же с ростом координаты работа на систему *затрачивается*, то такую координату мы назовем *инверсированной* (это разграничение уже было использовано нами при анализе условий стабильности в гл. III). Очевидно, что инверсированную координату $q$, применяя простейшее преобразование, всегда можно заменить прямой координатой: $q' = \text{const} - q$, при этом знак обобщенной силы меняется на обратный.

Приведем несколько примеров обобщенных сил и координат.

Работа электризации тела может быть представлена так:

$$\delta A = V de;$$

здесь потенциал тела $V$ есть обобщенная сила, заряд $e$ — обобщенная координата.

Работа переноса электричества в электролитах

$$\delta A = (\varphi' - \varphi)\, de;$$

здесь разность электродных потенциалов $(\varphi' - \varphi)$ — обобщенная сила, абсолютное значение $e$ перенесенного заряда — обобщенная координата.

Работа намагничивания

$$\delta A = B dI;$$

здесь обобщенной силой является магнитная индукция $B$, обобщенной координатой — намагниченность. Аналогично выражается работа электрической поляризации тела.

Химическую работу (о ней подробно будет сказано в гл. VII, посвященной теории потенциалов) обычно представляют так:

$$\delta A = -(\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots);$$

здесь массы компонентов $m_1$, $m_2$,... суть обобщенные координаты; величины $\mu_1$, $\mu_2$ носят название химических потенциалов; обобщенной силой («химической силой») является для каждого компонента его химический потенциал, взятый с обратным знаком.

### 4.7. Обобщенное уравнение Клапейрона — Клаузиуса и закон взаимности

Выведем некоторые соотношения для системы, состояние которой характеризуется тремя, четырьмя или еще большим числом независимых переменных. Совместим уравнения (2.2) и (3.8) первого и второго начал

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

с уравнениями для элементов работы и тепла, выраженных в нормальных

параметрах:

$$\delta A = P_1 dq_1 + P_2 dq_2 + \ldots,$$

$$\delta Q = r_1 dq_1 + r_2 dq_2 + \ldots + C dT.$$

Среди обобщенных координат ($q_1$, $q_2$,...) одна какая-либо означает объем системы; среди обобщенных сил ($P_1$, $P_2$,...) одна из сил означает давление. Величины $r_1$, $r_2$,... представляют собой скрытые теплоты, сопряженные с обобщенными координатами; одна из этих величин означает скрытую теплоту расширения. Величина $C$ есть теплоемкость при постоянном объеме и при постоянстве всех остальных обобщенных координат. Имеем

$$dU = C dT + (r_1 - P_1) dq_1 + (r_2 - P_2) dq_2 + \ldots, \tag{4.44}$$

$$dS = \frac{C}{T} dT + \frac{r_1}{T} dq_1 + \frac{r_2}{T} dq_2 + \ldots \tag{4.45}$$

Приравнивая накрест взятые производные от коэффициентов при дифференциалах в первых двух членах уравнения (4.44), получаем

$$\left(\frac{\partial C}{\partial q_1}\right)_{T, q_2 \ldots} = \left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_{q_1, q_2 \ldots} - \left(\frac{\partial P_1}{\partial T}\right)_{q_1, q_2 \ldots}$$

Аналогично из уравнения (4.45)

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C}{\partial q_1}\right)_{T, q_2 \ldots} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial r_1}{\partial T}\right)_{q_1, q_2 \ldots} - \frac{r_1}{T^2}.$$

Умножив вторую формулу на $T$ и вычитая ее из первой, находим

$$r_1 = T\left(\frac{\partial P_1}{\partial T}\right)_{q_1, q_2 \ldots}. \tag{4.46}$$

Уравнение (4.46) представляет собой обобщение уравнения Клапейрона — Клаузиуса (4.21); оно позволяет вычислить *скрытую теплоту, сопряженную с любой обобщенной координатой*, коль скоро известна температурная производная обобщенной силы.

Снова обратимся к уравнениям (4.44) и (4.45) и в каждом из них приравняем накрест взятые производные для любых двух членов, кроме уже рассмотренного первого члена. Таким образом, памятуя, что все производные берутся, в частности, при неизменной температуре, получаем:

$$\frac{\partial (r_1 - P_1)}{\partial q_2} = \frac{\partial (r_2 - P_2)}{\partial q_1},$$

$$\frac{\partial r_1}{\partial q_2} = \frac{\partial r_2}{\partial q_1}.$$

Сопоставляя эти две формулы, находим, что

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial q_2}\right)_{T, q_1, q_3 \ldots} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial q_1}\right)_{T, q_2, q_3 \ldots} \tag{4.47}$$

Это важное для приложений термодинамики уравнение будем называть *законом взаимности*. Учитывая, что одна из обобщенных координат есть объем и одна из обобщенных сил есть давление (например, $q_2 = v$ и $P_2 = p$), закон взаимности в частной форме можно написать так:

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial v}\right)_{T, q_1} = \left(\frac{\partial p}{\partial q_1}\right)_{T, v}. \tag{4.48}$$

*ГЛАВА ПЯТАЯ*

# СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

## СТАТИСТИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ВТОРОГО НАЧАЛА

### 5.1. Термодинамическая вероятность состояния

Как было указано во введении и в гл. III, со времени классических исследований Больцмана установлено, что между энтропией $S$ и термодинамической вероятностью имеется соотношение (3.24)

$$S = k \ln W,$$

где константа $k$ является универсальной константой, одинаковой для всех молекулярных систем. Это соотношение позволяет вычислить энтропию, если известно молекулярное строение термодинамической системы. Как известно, задача такого вычисления энтропии разрешается статистической механикой, которая в настоящее время занимает главенствующее место в ряду физических дисциплин.

К определению термодинамической вероятности в статистике подходят следующим образом. Прежде всего устанавливают разграничение макро- и микросостояний. К первой категории относятся понятия о термодинамически равновесных и термодинамически неравновесных состояниях. Под названием *макросостояний* (макроскопических состояний) понимают любое состояние, которое задано указанием плотности, энергии и других параметров для всех термодинамически малых участков системы. В отличие от этого под *микросостояниями* понимают любые состояния системы, которые совершенно точно или почти точно определены указанием для каждой молекулы системы положения в пространстве этой молекулы и ее скорости. Таким образом, понятие микросостояния является более широким в том смысле, что любое микросостояние в то же время можно рассматривать как реализацию некоторого макросостояния; при этом можно отвлечься от точного описания положения и скоростей молекул (что дано при характеристике микросостояния) и ограничиться фиксированием термодинамических параметров (т. е. усредненных значений) для малых участков системы, что только и требуется для характеристики макросостояния. Очевидно, что одно и то же значение термодинамических параметров в элементарном участке системы может получиться при различных положениях и скоростях молекул; следовательно, одному макросостоянию отвечает ряд микросостояний.

Разграничение состояний на микро- и макросостояния является для статистики важнейшим. Мы увидим в проследующем, что определение понятий макро- и микросостояний может быть различным, с чем связаны различные направления в статистической механике.

Коль скоро на одном из этих определений мы остановились, то становится естественным *определить термодинамическую вероятность макросостояния по числу тех микросостояний, которые реализуют данное макросостояние*. Однако если микросостояние задано совершенно точным указанием значения координат и скоростей каждой молекулы, то, очевидно, тогда совокупность микросостояний, отвечающих некоторому макросостоянию, представит собой несчетное множество (континуум) и вследствие этого указанное определение термодинамической вероятности окажет-

ся неприложимым. Следовательно, необходимо в понятие микросостояния ввести такое условие, которое сделало бы число микросостояний с ч е т н ы м, т. е. ввести некоторую неопределенность в указание координат и скоростей молекул. Проще всего это может быть достигнуто, если мы условимся состояние отдельной молекулы (состояние — в механическом смысле слова) изображать точкой в шестимерном пространстве, в котором в качестве осей координат мы представили бы себе три оси отсчета пространственных координат $x$, $y$ и $z$ и три оси отсчета компонентов скорости $v_x$, $v_y$ и $v_z$. Это — так называемое *фазовое пространство*. По соображениям математического удобства для характеристики состояния движения молекулы обычно берут не компоненты скорости, а компоненты количества движений, иначе говоря, импульса (произведение массы на компонент скорости):

$$p_x = mv_x, \qquad p_y = mv_y, \qquad p_z = mv_z.$$

Представим себе, что шестимерное фазовое пространство расчленено на ряд ячеек, про которые можно сказать, что они представляют собой шестимерные параллелепипеды с ребрами $dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z$. Чтобы вместо континуума иметь счетность множества микросостояний, мы делаем соглашение ограничиваться при характеристике микросостояния указанием, что данная молекула находится в такой-то ячейке фазового пространства, т. е. что ее координаты заключаются в пределах от $x$ до $x + dx$, от $y$ до $y + dy$ и от $z$ до $z + dz$. Обозначим объем фазовой ячейки в шестимерном пространстве через $H$:

$$H = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z.$$

Иначе говоря, мы делаем соглашение: перемещение молекулы внутри фазовой ячейки (т. е. перемещение, которое не выводит данную молекулу за пределы одной фазовой ячейки) не рассматривать как новое микросостояние. Далее, мы тем самым делаем соглашение: перестановку молекул, находящихся внутри какой-нибудь фазовой ячейки (обмен мест между ними), также не считать новым микросостоянием.

Таким образом гарантируется счетность множества микросостояний. Тогда каждое макросостояние (понимаемое как задание плотности и энергии для любого элементарно малого в термодинамическом смысле слова участка системы) может быть реализовано посредством определенного числа микросостояний. Это число микросостояний, которым охватывается данное рассматриваемое нами макросостояние, и носит название *термодинамической вероятности* $W$, или же, что то же самое, *статистического веса макросостояния*. Из самого определения мы видим, что термодинамическая вероятность всегда представляет собой число, значительно превосходящее единицу. Термодинамическая вероятность есть, вообще говоря, большое число, всегда целое, тогда как математическая вероятность, обозначаемая обычно через $P$, представляет собой дробь, а именно отношение числа случаев, благоприятствующих событию, к общему числу равновозможных случаев.

Сопоставляя термодинамическую вероятность с математической вероятностью, следует термодинамическую вероятность $W$ считать относительной вероятностью, указывающей, во сколько раз математическая вероятность $P$ рассматриваемого макросостояния больше, чем математическая вероятность другого стандартного макросостояния, а именно такого макросостояния, которому отвечает только одно микросостояние:

$$W = \frac{P}{P_0}. \tag{5.1}$$

Фундаментальной гипотезой, позволяющей строго обосновать понятие термодинамической вероятности, является положение, что *все микросостоя-*

*ния являются равновероятными* с математической точки зрения. Это означает, что при длительном рассмотрении данной физической системы, подчиненной определенным неизменным макроскопическим условиям, вероятность застать эту систему в определенном микросостоянии одинаково велика для всех возможных микросостояний. Стало быть, *с течением времени система должна пройти через все микросостояния, отвечающие заданным макроскопическим условиям.* Только что сформулированное положение носит название *эргодической гипотезы.*

На первый взгляд кажется, что эта гипотеза невозможна. Действительно, представим себе некоторый объем газа. Допустим, что в начале рассмотрения он находится в термодинамически равновесном состоянии, следовательно, плотность его одинакова во всех участках объема. Одно из возможных микросостояний газа при заданной энергии и общем объеме его заключалось бы в том, что все молекулы газа собрались в какой-то чрезвычайно малый элемент объема и скорости у всех них оказались параллельными. Представить себе самопроизвольный переход равновесного состояния в такое неравновесное состояние действительно трудно. Однако это кажущееся противоречие эргодической гипотезы с фактами разрешается следующим образом.

Вычисление термодинамических вероятностей показывает, что термодинамическая вероятность равновесного состояния для обычных термодинамических систем оказывается всегда гораздо большей величиной, чем сумма термодинамических вероятностей всех возможных неравновесных состояний:

$$W_{\text{равн. сост}} \gg \sum_{\text{(всех)}} W_{\text{неравн. сост}}. \tag{5.2}$$

## 5.2. Смысл больцмановской формулировки второго начала

Наряду с только что изложенным общепринятым определением понятия термодинамической вероятности существует другое понимание этой важной величины, предложенное Эйнштейном. Ход рассуждений Эйнштейна таков. Возьмем какую-нибудь систему и будем следить за развитием этой системы во времени, т. е. за теми изменениями, которые самопроизвольно, вследствие молекулярных движений частиц системы, вызываются и приводят к изменению макроскопического состояния. Ряд макросостояний, которые при этом система в своем развитии благодаря молекулярным движениям будет проходить, мы обозначим символами *1*, *2*, *3*,... Допустим, что наблюдение производится достаточно длительный промежуток времени $\tau$. Промежутки времени, в течение которых будет существовать одно из указанных состояний, обозначим через $\tau_1$, $\tau_2$, $\tau_3$,... Под этими промежутками времени нужно понимать общую длительность пребывания системы в данных состояниях (система может возвращаться к данному состоянию, например к состоянию *1*; мы учитываем все эти возвраты, складывая при вычислении $\tau_1$ все промежутки времени, когда она пребывает в состоянии *1*). По предложению Эйнштейна под термодинамической вероятностью можно понимать отношение длительности осуществления данного макросостояния (например, $\tau_i$) к общей длительности наблюдения $\tau$, конечно, при условии, что эта общая длительность наблюдения $\tau$ чрезвычайно велика:

$$W_i = \frac{\tau_i}{\tau}. \tag{5.3}$$

Определение, предложенное Эйнштейном, не получило математического развития, так как оказалось, что без дополнительных гипотез, исходя

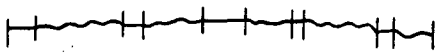
из обычной механической характеристики системы, невозможно вычислить термодинамическую вероятность по Эйнштейну. Тем не менее определение Эйнштейна имеет принципиальный интерес. Нужно думать, что строгое развитие общепринятых основ статистики должно оправдать эйнштейново понимание термодинамической вероятности.

Воспользуемся эйнштейновым пониманием термодинамической вероятности, чтобы проанализировать важное утверждение, являющееся перефразировкой принципа Больцмана: *эволюция системы имеет тенденцию проходить в определенном направлении — к состоянию, наиболее вероятному.*

Для простоты допустим, что рассматриваемая нами система может пребывать только в двух состояниях. Это, конечно, крайнее упрощение, но, как будет видно из последующего, оно не искажает сути дела. Обозначим эти два возможных состояния символами *1* и *2*. Пусть вероятность первого состояния будет во много раз больше, чем вероятность второго состояния:

$$W_1 \gg W_2.$$

На прямой отсчета времени наблюдения изобразим графическими отрезками те промежутки времени, когда система пребывает то в первом, то во втором состоянии; волнистой линией изображаем промежутки времени, когда система пребывает в первом состоянии, отрезками прямой — промежутки времени, когда система пребывает во втором состоянии.



Можно ли сказать, что система преимущественно переходит из более вероятного состояния в менее вероятное состояние? На первый взгляд кажется, что такого рода утверждение недопустимо, потому что сколько раз система переходит с участка, изображенного волнистой линией, на участок, изображенный прямой линией, столько же раз она переходит с участка, изображенного прямой линией, на участок, изображенный волнистой линией, т. е. сколько переходов она будет делать от состояний, более вероятных, к состояниям, менее вероятным, столько же переходов испытает система обратно от состояний, менее вероятных, к состояниям, более вероятным. Однако к поставленному вопросу следует подходить несколько иначе.

Возьмем не одну систему, а множество тождественных систем, находящихся в начальный момент в различных состояниях. Графически это множество систем на той же прямой изобразится рядом точек. Допустим, что наше множество систем выбрано так, что эти точки, изображающие на линии времен состояния систем, одинаково удалены друг от друга. Тогда при движении всех этих систем вдоль оси времен за время $\Delta\tau$ некоторое число систем $\nu$ перейдет из первого состояния во второе и точно такое же число систем $\nu$ перейдет из второго состояния в первое. Но следует обратить внимание на отношение этого числа $\nu$ систем, испытывающих переход от одного состояния к другому, к общему числу систем, находящихся в состояниях первом и втором. Число систем в каждом из этих состояний пропорционально общей длине участков, изображающих данное состояние на вышеприведенном графике. Очевидно, что число систем, находящихся в первом, более вероятном, состоянии, будет во столько раз больше, чем число систем, находящихся во втором состоянии, во сколько раз термодинамическая вероятность первого состояния больше, чем термодинамическая вероятность второго состояния. Если промежуток времени $\Delta\tau$ невелик, то число $\nu$ составит лишь небольшую долю от общего числа систем, находящихся в первом состоянии, и поэтому можно сказать, что только небольшая доля систем, находящихся в более вероятном первом состоянии, переходит в менее вероятное состояние. То же число $\nu$ по отношению к числу систем, находящихся в

менее вероятном состоянии, уже составит значительную часть. Следовательно, в указанном относительном смысле можно сказать, что действительно преобладает тенденция к переходам из состояний, менее вероятных, в состояния, более вероятные.

Итак, для правильного понимания больцмановской формулировки второго начала существенно, что речь идет об *относительном* числе переходов (по отношению к общему числу систем, пребывающих в данном состоянии).

### 5.3. Флуктуации

Таким образом, мы видим, что в освещении статистики термодинамические утверждения, носящие абсолютный категорический характер (например, утверждение о неуклонном возрастании энтропии в изолированной системе), приобретают иной смысл, а именно смысл утверждений, определяющих только наиболее вероятный ход процесса, но вовсе не устанавливающих неизбежное развитие системы. Однако нужно сказать, что для обычных систем, состоящих из большого числа молекул, наиболее вероятное направление процесса практически мало отличается от абсолютно неизбежного. Так, например, как показал Смолуховский, вероятность такого самопроизвольного уплотнения газа, чтобы в объеме, где в среднем существует $\nu$ частиц, оказалось $n$ частиц, выражается формулой

$$P_n = \frac{\nu^n}{1 \cdot 2 \ldots n \cdot e^{\nu}}. \qquad (5.4)$$

В знаменателе этой формулы число частиц в рассматриваемом объеме входит в показатель степени, поэтому вероятность определенной флуктуации крайне быстро убывает с увеличением рассматриваемого объема. Если по приведенной формуле рассчитать повторяемость самопроизвольного уплотнения воздуха и характеризовать эту повторяемость средним временем ожидания, проходящим от одной флуктуации до другой («временем возврата» $\Theta$), то оказывается, что для объема газа в 1 $см^3$ ничтожная флуктуация плотности в 1% отступления от нормальной плотности имеет время возврата порядка $(10^{10})^{14}$ *сек*, т. е. невероятное количество лет. Однако если по той же формуле произвести подсчет для той же флуктуации в гораздо меньшем объеме, $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ $см^3$, то в этом случае время возврата окажется равным 1 *сек*. Если взять еще немного меньший объем того же порядка $1 \cdot 10^{-5}$ $см^3$, то время возврата указанной флуктуации (в 1% от нормальной плотности) будет уже составлять ничтожный промежуток, а именно $10^{-11}$ *сек*.

Таким образом, учитывать флуктуации необходимо лишь в тех случаях, когда число молекул в рассматриваемом объекте весьма мало́. Однако для таких количеств вещества одновременно утрачивают свой обычный смысл термодинамические понятия — тепло, температура, энтропия.

Что же касается систем, состоящих из большого числа молекул, то в этом случае мы вправе игнорировать флуктуации. Поэтому является резонным, что в термодинамике для упрощения выводов пользуются *постулатом о самоненарушимости равновесных состояний*. Постулат о самоненарушимости равновесных состояний всеми авторами термодинамики всегда принимался как необходимая предпосылка термодинамических рассуждений, хотя и не был высказан с полной ясностью. Как я уже говорил во введении, под постулатом о самоненарушимости равновесных состояний мы подразумеваем следующее: сколь бы долго мы ни наблюдали систему, находящуюся в термодинамически равновесном состоянии, коль скоро она предоставлена сама себе, никогда не произойдет ни малейшего самопроизвольного отступления от того равновесного состояния, в котором она была взята. В гл. III я уже указывал на внутреннюю связь этого постулата с понятием термодинамического равновесия, которое утрачивает свой смысл, если этот постулат не высказан.

Мы видим, что хотя термодинамика в основу своих рассуждений кладет постулат, устраняющий возможность учета флуктуаций, постулат, заведомо неверный с точки зрения статистики, тем не менее все выводы термодинамики практически сохраняют свою полную применимость и важность, так как они относятся к объектам, построенным из большого числа молекул, для которых, при теоретической возможности флуктуаций, практически с этими флуктуациями можно не считаться.

### 5.4. Определение термодинамической вероятности по методам Больцмана, Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака

Обратимся к обзору способов вычисления термодинамической вероятности, т. е. способов подсчета микросостояний, посредством которых данное макросостояние может быть реализовано. Здесь нет единства в трудах различных авторов. В зависимости от принятой методики подсчета микросостояний, охватываемых данным макросостоянием, статистика разветвляется на статистику *классическую* и на статистику *квантовую*. Другое деление статистики, также по методам подсчета термодинамической вероятности, заключается в следующем: мы имеем, с одной стороны, *комбинаторную статистику* — метод Больцмана, с другой стороны, — *метод ансамблей*, предложенный и развитый Гиббсом.

В комбинаторной статистике для подсчета микросостояний пользуются непосредственно законами теории вероятности. Здесь существует разный подход *к пониманию возможных и различимых микросостояний* и в связи с этим имеются три выражения для термодинамической вероятности: 1) Больцмана, 2) Бозе — Эйнштейна и 3) Ферми — Дирака. Для пояснения различия в подсчете микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние, прибегнем к наглядной аналогии.

Удобнее всего, как обычно и делают в комбинаторной статистике, представлять состояние отдельной молекулы положением ее в той или иной ячейке в шестимерном пространстве координат и импульсов. Представим, что аналогом такого фазового пространства является аудитория, аналогом ячеек — отдельные ряды этой аудитории, аналогом частиц — слушатели. По Больцману, макросостояние задается указанием числа частиц $N_1$, $N_2$, $N_3$, ..., находящихся в первой, во второй, в третьей и т. д. фазовых ячейках, при этом, что важно, перестановки молекул из одной ячейки в другую ячейку отвечают одному и тому же макросостоянию, но представляют собой различные микросостояния. Стало быть, если ячейками являются ряды, а слушатели символизируют частицы, то какое-либо макросостояние будет задано указанием, что, например, в первом ряду слушателей имеется 10, во втором ряду 15, в третьем 20 и т. д. Очевидно, что 10 человек в первом ряду могут рассесться по-разному, но такие перемены мест не учитываются как новое микросостояние, потому что это — аналог перемещения частиц внутри одной фазовой ячейки. Но если какой-либо слушатель из первого ряда пересядет в другой ряд, с тем чтобы один из слушателей этого ряда занял его место, то такое перемещение, не нарушая заданного макросостояния, должно учитываться как отдельное микросостояние.

Для большей ясности возьмем меньшее число объектов, скажем, шесть частиц в двух ячейках (табл. 4). Каково может быть здесь число макросостояний и сколько микростояний отвечает каждому макросостоянию? В первом столбце расположим число частиц, имеющихся в первой ячейке, во втором — число частиц, находящихся во второй ячейке.

Таким образом, если имеются шесть частиц и они распределяются между двумя ячейками, то в понимании Больцмана можно иметь семь макросостояний. Каждому из них отвечает некоторое число микросостояний. Первому и второму макросостояниям может отвечать только одно микро-

Таблица 4

**Количество макро- и микросостояний для системы из шести частиц**

| Макросостояния | Число частиц в ячейках | | Число микросостояний | | Макросостояния | Число частиц в ячейках | | Число микросостояний | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | в первой | во второй | по Больцману | по Бозе | | в первой | во второй | по Больцману | по Бозе |
| Первое . . . . | 6 | 0 | 1 | 2 | Пятое . . . . | 4 | 2 | 15 | 2 |
| Второе . . . . | 0 | 6 | 1 | | Шестое . . . . | 2 | 4 | 15 | |
| Третье . . . . | 5 | 1 | 6 | 2 | Седьмое . . . | 3 | 3 | 20 | 1 |
| Четвертое . . | 1 | 5 | 6 | | | | | | |

состояние, потому что перемещения внутри ячейки не идут в счет как отдельные микросостояния, а переместить частицы из одной ячейки в другую мы не можем, так как во второй ячейке ноль частиц. Для третьего и четвертого макросостояний возможно по шести перемещений из одной ячейки в другую. В нашем аналоге было бы, что один слушатель сидит в первом ряду и пять слушателей — во втором; очевидно, может быть сделано шесть перемещений. Для пятого и шестого макросостояний число микросостояний будет равно 15 и, наконец, для седьмого 20.

В статистике, построенной по методу Больцмана, числа микросостояний, отвечающие данному макросостоянию, обычно называют *комплексиями*; они же определяют собой термодинамическую вероятность каждого данного макросостояния. При распределении шести частиц по двум ячейкам наиболее вероятным, по Больцману, оказывается последнее, седьмое, распределение, когда в каждой ячейке находится поровну частиц. Как мы увидим, трактовка макро- и микросостояний по Бозе — Эйнштейну и Ферми — Дираку приводит к другим результатам.

Если в рассматриваемой системе общее число молекул есть $N$, то число всех возможных перестановок мест этих молекул с учетом как тех, когда одна молекула переходит из одной ячейки в другую, так и тех, когда меняются местами молекулы, находящиеся в одной ячейке,— по теории сочетаний равно произведению натурального ряда чисел от единицы до $N$ ($1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \ldots N = N!$). Для определения термодинамической вероятности мы должны исключить все те перестановки, которые могут быть получены обменом мест молекул внутри каждой ячейки. Таких перестановок внутри первой ячейки может быть сделано $N_1!$, внутри второй ячейки $N_2!$ и т. д. Все эти перестановки входят в $N!$ Очевидно, что для получения термодинамической вероятности по Больцману нужно $N!$ разделить на произведение $N_1!\ N_2!\ldots$ Таким образом получаем следующее выражение:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\ldots}. \tag{5.5}$$

Термодинамически равновесное состояние является наивероятнейшим. Как будет показано в следующем разделе данной главы, для газа наивероятнейшим распределением частиц по фазовым ячейкам в аспекте классической статистики является то состояние, когда молекулы газа занимают предоставленный им объем с равномерной плотностью и когда скорости молекул распределены по известному закону Максвелла

$$n_c = A \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mc^2}{kT}\right) c^2 dc, \tag{5.6}$$

где $n_c$ - число молекул со скоростями от $c$ до $c + dc$, $k$ — больцмановская постоянная, $T$ — абсолютная температура, $m$ — масса молекулы и $A$ — константа $\left(A = n4\pi \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3}\right.$, где $n$ — общее число молекул).

В случае наличия поля тяжести или иного поля сил наивероятнейшее распределение молекул газа, как мы увидим, определяется $e$-теоремой Больцмана

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varphi - \varphi_0}{kT}\right), \tag{5.7}$$

где $n$ и $n_0$ — числа молекул в единице объема в тех участках газа, в которых молекула газа имеет потенциальную энергию $\varphi$ и соответственно $\varphi_0$ («барометрическое распределение»).

Больцмановское понимание микросостояния не является единственным. Ему можно противопоставить трактовки микросостояния по Бозе и Эйнштейну и по Ферми и Дираку. Чтобы разобраться в существе вопроса, мы должны прежде всего выяснить, какую роль в расчете вероятности играет объем $H$ ячеек в фазовом пространстве. Оказывается, что если производить подсчет термодинамической вероятности и энтропии по формуле Больцмана, то размер ячейки хотя и сказывается на результате, но влияет только на аддитивную постоянную энтропии, так что, если сопоставлять рассматриваемое состояние с некоторым стандартным состоянием 0

$$S - S_0 = k \ln \frac{W}{W_0}, \tag{5.8}$$

то отношение $W/W_0$ и прирост энтропии $S - S_0$ при переходе из стандартного состояния в рассматриваемое от размера фазовой ячейки не зависят. Поэтому (поскольку классическая статистика иллюстрирует обычные формулы термодинамики без учета следствий, получаемых из теплового закона Нернста) проблема величины фазовой ячейки для классической статистики несущественна.

Иначе дело обстоит, когда мы переходим к квантовой теории. Там по принципиальным соображениям фазовой ячейке должен быть приписан вполне определенный размер. Фазовая ячейка должна быть взята весьма малой, имеющей объем $H = h^3$. В связи с этим возникает трудность, которая, как мы увидим, и приводит к необходимости новой трактовки микросостояния.

Пусть имеется некоторый объем газа, содержащий определенное число молекул, и состояние каждой молекулы изображается точкой в шестимерном фазовом пространстве. Очевидно, что при нагревании газа объем фазового пространства, допустимый для каждой данной молекулы, будет расти в связи с тем, что будет расти ее энергия. Таким образом, для высоких температур число ячеек в фазовом пространстве окажется значительно превышающим общее число молекул. Если повышать температуру еще выше, то доминирующими распределениями окажутся такие, когда бóльшая часть ячеек пустует, а в наиболее «счастливых» фазовых ячейках находится по одной молекуле. Очевидно, что эта температура тела будет достигнута тем скорее, чем меньше объем фазовой ячейки. Но когда число фазовых ячеек благодаря увеличению энергии системы значительно превышает число молекул и в большинстве фазовых ячеек оказывается нуль молекул, а в других одна молекула, то термодинамическая вероятность состояния становится равной $N!$ Действительно, в этом случае числа $N_1$, $N_2$, $N_3$,...— или единицы или нули; стало быть, знаменатель выражения (5.5) превращается в единицу (следует помнить, что $0! = 1$); термодинамическая вероятность становится равной $N!$ и, следовательно, энтропия оказывается не зависящей от температуры. Чтобы преодолеть эту принципиальную трудность, возникшую

при пересмотре статистики на основе квантовой теории в связи с малой величиной фазового объема, нужно внести существенное изменение в подсчет микросостояний, реализующих макросостояние. Решение этой задачи, найденное Бозе, заключается в следующем.

Принципиальное отличие статистики Бозе (а также и Ферми) от статистики Больцмана заключается в том, что *в этих статистиках частицы считаются неразличимыми*. Поэтому при подсчете микросостояний не приходится учитывать взаимоперемещений частиц из одной ячейки в другую; такая перестановка не изменяет микросостояния. В связи с этим в табл. 4 каждому из указанных там макросостояний по Бозе соответствует только одно микрораспределение. Далее, следуя Бозе и Эйнштейну и учитывая, что объем фазовой ячейки весьма мал, мы должны признать, что для характеристики макросостояния излишне указывать распределение молекул по ячейкам; достаточно указать, как распределены молекулы по более или менее крупным *участкам* фазового пространства (под «участком» здесь подразумевается то или иное число смежных ячеек). Когда мы придерживаемся трактовки Больцмана, то, задав макросостояние числами молекул $N_1$, $N_2$, $N_3$,..., $N_i$ ..., мы не должны учитывать в качестве отдельных микросостояний перемещения частиц внутри ячейки, но зато учитываем перестановки молекул между ячейками, считая молекулы различимыми. Теперь, когда те же числа относятся к участкам фазового пространства, нужно при подсчете микросостояний учесть возможные распределения частиц внутри участка по ячейкам, из которых слагается участок, но подсчет этих распределений, как и возможных распределений частиц между участками, проводится в предположении, что частицы неразличимы (т. е. перестановки во внимание не принимаются). Естественно, что все это приводит к совершенно иному выражению для термодинамической вероятности. А именно, если число ячеек, из которых слагается $i$-й участок фазового пространства, мы обозначим через $Y_i$, а число молекул в нем для интересующего нас макросостояния будет $N_i$, то, по Бозе и Эйнштейну, термодинамическая вероятность будет выражаться формулой

$$W = \Pi \frac{(N_i + Y_i - 1)!}{N_i!\,(Y_i - 1)!}, \tag{5.9}$$

где знак П указывает, что нужно взять произведение величин, стоящих за этим знаком, для всех участков фазового пространства.

Действительно, любое распределение $N$ молекул по $Y$ ячейкам можно символизировать посредством ряда $N$ точек (изображающих молекулы) и черточек, перегораживающих этот ряд; чтобы промежутки между черточками изобразили $Y$ ячеек, нужно провести $Y + 1$ черточек. Осуществляя перестановки между точками и черточками, получаем различные распределения. Поскольку ряд должен начинаться и оканчиваться черточкой, то, следовательно, число элементов, между которыми осуществляются перестановки, равно $N + Y - 1$; среди них имеется $N$ одинаковых неразличимых элементов одного сорта (точки) и $Y - 1$ одинаковых элементов другого сорта (черточки). По теории соединений в этом случае число возможных перестановок равно

$$\frac{(N + Y - 1)!}{N!\,(Y - 1)!}.$$

Каждое из этих распределений в $i$-м участке фазового пространства ($N = N_i$ и $Y = Y_i$) может иметь место при любом распределении $N_1$ молекул по $Y_1$ ячейкам первого участка, $N_2$ молекул по $Y_2$ ячейкам второго участка и т. д. Стало быть, когда макросостояние задано числами молекул $N_1$, $N_2$,..., ..., $N_i$, ..., относящимися к участкам фазового пространства, то число всевозможных распределений этих молекул по ячейкам внутри этих участков

определится произведением согласно формуле (5.9). Возможные перестановки какой-либо молекулы из ячейки одного участка в ячейку другого участка с тем, чтобы находившаяся там другая молекула заняла место первой молекулы,— теперь, в отличие от метода Больцмана, в расчет не принимаются, так как молекулы считаются неразличимыми. Следовательно, в (5.9) уже учтены все возможные микросостояния.

Различие между методами Больцмана и Бозе выступает, пожалуй, еще явственнее в том определении термодинамической вероятности, которым Бозе воспользовался в своей первой работе и которое равноценно вышеприведенному (аналитически оно оказалось менее удобным, хотя на первый взгляд, как мы сейчас увидим, оно кажется более простым). Наряду с числами молекул в участках фазового пространства $N_1$, $N_2$, ..., $N_i$, ..., характеризующими макросостояние, введем еще для каждого участка ряд новых чисел $Z_0$, $Z_1$, $Z_2$,..., указывающих: сколько имеется в данном участке ячеек, содержащих нуль молекул (число $Z_0$); сколько имеется ячеек, содержащих по одной молекуле (число $Z_1$); сколько имеется ячеек, содержащих по две молекулы (число $Z_2$), и т. д. Тогда термодинамическую вероятность по Бозе можно выразить формулой

$$W = \prod \frac{Z!}{Z_0!\, Z_1!\, Z_2! \ldots}, \qquad (5.9')$$

где $Z$ — общее число ячеек в фазовом участке (по обозначениям предыдущей формулы это $Y$).

Обратившись к табл. 4, мы сразу обнаружили бы, что (если обе ячейки считать относящимися к одному участку) в понимании Бозе первое и второе макросостояния по Больцману есть одно макросостояние, характеризуемое тем, что $Z_0$ равняется единице, $Z_1$ равняется нулю, $Z_2$ равняется нулю и т. д., а $Z_6$ равняется единице. Аналогично не приходится также различать и третье и четвертое макросостояния, по Бозе — Эйнштейну — это одно макросостояние, пятое и шестое распределения тоже дают одно макросостояние и, наконец, седьмое распределение есть четвертое макросостояние.

Итак, комбинация шести частиц, распределяемых в двух фазовых ячейках, по Бозе — Эйнштейну дает четыре макросостояния. Если подсчитать по (5.9′) термодинамические вероятности указанных четырех макросостояний, то оказывается, что для первого, второго и третьего $W = 2$, а для четвертого $W = 1$. В данном случае термодинамическая вероятность определяется просто числом микросостояний Больцмана, реализующих макросостояние Бозе — Эйнштейна. Замечательно, что то макросостояние, которое по Больцману было наиболее вероятным, по Бозе оказалось наименее вероятным. В применении к тепловому равновесному излучению, если его рассматривать как «фотонный газ», статистика Бозе дает для распределения энергии в спектре известную, прекрасно оправдывающуюся на опыте формулу Планка.

Подсчет термодинамической вероятности по Ферми — Дираку производится на иных принципиальных основаниях, чем по Бозе — Эйнштейну. В основе концепции Ферми лежит *принцип Паули*, согласно которому *в ячейке фазового пространства или не имеется молекул, или имеется максимум одна молекула.* Следовательно, в приведенном примере распределения шести частиц по двум фазовым ячейкам, где, с точки зрения Больцмана, имеются семь макросостояний, по Бозе и Эйнштейну имеются четыре макросостояния, по Ферми и Дираку вообще нет ни одного возможного макросостояния, потому что для шести частиц по принципу Паули требуется по меньшей мере шесть фазовых ячеек.

При понижении температуры частицы занимают ячейки низших энергетических уровней. По статистике Ферми — Дирака все эти ячейки низших энергетических уровней окажутся «занятыми», когда в каждой из них будет находиться по одной молекуле; тогда дальнейшее убывание энергии

термодинамической системы сделается невозможным. Таким образом, по статистике Ферми — Дирака при понижении температуры до абсолютного нуля энергия термодинамической системы, в частности и идеального газа, не стремится к нулю, но убывает до некоторого, вполне определенного для каждого вещества предела $E_0$, называемого *нулевой энергией*. Эта нулевая энергия равна сумме энергий такого числа «низших энергетических» ячеек фазового пространства, каково число частиц в системе. В противоположность этому по статистике Бозе — Эйнштейна энергия термодинамической системы, в частности и идеального газа, делается равной нулю несколько раньше, чем температура упадет до абсолютного нуля.

Чтобы получить выражение термодинамической вероятности по Ферми — Дираку, рассуждаем так. Пусть некоторый участок фазового пространства состоит из $Y$ ячеек и содержит при заданном макросостоянии $N$ частиц. В пределах этого участка какое-либо микрораспределение можно символизировать рядом цифр 0 и 1, причем цифра 0 будет означать пустую ячейку, а цифра 1 — заполненную ячейку, т. е. ячейку, содержащую одну частицу; следовательно, этот ряд будет содержать $N$ единиц и $(Y - N)$ нулей. Любая перестановка единиц и нулей даст символическое изображение нового микрораспределения. По теории соединений число таких перестановок из $Y$ элементов, когда имеется $N$ одинаковых элементов одного сорта и $(Y - N)$ одинаковых элементов другого сорта, равно

$$\frac{Y!}{N!\,(Y-N)!}.$$

Каждое из этих распределений в $i$-м участке фазового пространства ($N = N_i$ и $Y = Y_i$) может иметь место при любом возможном распределении $N_1$ частиц по $Y_1$ ячейкам первого участка, $N_2$ частиц по $Y_2$ ячейкам второго участка и т. д., причем перестановки частиц между какими-либо двумя ячейками разных участков уже не приходится принимать во внимание, поскольку частицы считаются неразличимыми. Таким образом, общее число микрораспределений, реализующих макросостояние, заданное числами частиц $N_1, N_2, \ldots, N_i$ в фазовых участках, т. е. термодинамическая вероятность выражается формулой

$$W = \prod \frac{Y!}{N_i!\,(Y_i - N_i)!}. \qquad (5.10)$$

Статистике Ферми — Дирака, в частности, подчинен «электронный газ», в связи с чем эта статистика получила широкое применение в теории металлического состояния.

### 5.5. Метод Гиббса

В настоящее время главное место в статистике занимает не комбинаторный метод, а метод ансамблей, установленный Гиббсом. В этом случае пользуются не шестимерным фазовым пространством, а пространством $6N$ измерений, где $N$ — число молекул в системе, причем $3N$ осей фазового пространства служат для изображения координат молекул и столько же осей служит для изображения импульсов молекул. Мгновенное механическое состояние термодинамической системы изобразится точкой в таком $6N$-мерном пространстве. Зная положение фазовой точки, можно судить о пространственном расположении всех $N$ частиц системы и об их мгновенных скоростях. Любое изменение состояния системы изображается в гиббсовском фазовом пространстве *движением фазовой точки* по некоторой траектории, которая может быть предуказана по законам механики.

Сущность метода заключается в том, что вместо изучения одной системы рассматривают одновременно весьма большое число тождественных термо-

динамических систем. Скажем, если нас интересует статистическое изучение моля водорода, надлежит взять а н с а м б л ь очень большого числа разобщенных молей водорода. Состояние каждого из них изобразится в гиббсовском фазовом пространстве точкой, а процесс его спонтанного развития, связанного с молекулярным движением, будет передан перемещением фазовой точки по траектории, которая по законам механики может быть точно установлена, если известны начальные положения всех частиц газа и начальные значения их скоростей.

Весь ансамбль систем изобразится множеством таких точек, движущихся в фазовом пространстве по мере развития системы. Так же как и в комбинаторном методе, $6N$-мерное гиббсовское пространство расчленяется на ячейки. Решающую роль здесь играет *выбор ансамбля* тождественных, подлежащих изучению систем.

Спрашивается, чем вообще мотивируется то, что вместо одной системы, нас интересующей, следует рассматривать множество ее копий? Казалось бы, это должно только дать осложнение. В действительности же оказывается, что этот метод дает упрощение. Идея заключается в том, чтобы *одновременно отобразить во взятом ансамбле историю* интересующей нас системы в различные этапы ее развития. Согласно эргодической гипотезе, система рано или поздно пройдет через все возможные состояния, поэтому при должном выборе ансамбля мы единовременно имеем как бы фотографии одной системы в различные моменты ее истории.

Существуют три ветви статистической механики, основанные на методе Гиббса, или, вернее, три способа выбора ансамбля. Аналитически они тесно связаны друг с другом.

В первом случае по предложению Гиббса ансамбль может быть выбран так, чтобы в него входили системы со всеми возможными значениями энергии. Точки, изображающие такой ансамбль, будут заполнять различные участки определенного объема фазового пространства. Однако для продуктивного использования такого ансамбля нужно, как показал Гиббс, сделать некоторое соглашение о распределении систем по значениям энергии. Гиббс показал, что наиболее простым в смысле вывода следствий является так называемый *канонический ансамбль*, когда плотность распределения систем $\rho$ по значениям энергии $U$ задается формулой

$$\rho = N \exp\left(\frac{F-U}{kT}\right), \tag{5.11}$$

где $F$ — свободная энергия. Эта формула является определением канонического ансамбля, или, что то же, *канонического множества*; произведение плотности распределения $\rho$ на элемент объема $6N$-мерного фазового пространства определяет число систем в ансамбле с энергией, близкой к $U$, состояние которых изображается точками, расположенными в этом объеме. Указанное распределение Гиббса обладает тем свойством, что, с одной стороны, в каноническом ансамбле представлены системы с самыми разнообразными значениями энергии, от самых малых значений энергии до весьма больших. Но, с другой стороны, *подавляющее большинство систем канонического ансамбля имеет энергии, весьма близко лежащие друг к другу*, причем в чрезвычайной мере преобладают системы, которые в фазовом пространстве изображаются точками, лежащими в тонком слое между двумя поверхностями энергии $U$ и $U + dU$. Это значение энергии, около которого находится большинство систем канонического ансамбля, зависит от постоянной $F$, входящей в определение канонического ансамбля, а также от температуры.

При втором способе рассмотрения берут так называемый *микроканонический ансамбль*. Под микроканоническим ансамблем, который также был введен Гиббсом, понимают собрание тождественных систем с энергиями, строго лежащими в заданных пределах $U$ и $U + dU$. В этом случае все фа-

зовые точки, изображающие микроканонический ансамбль, лежат в бесконечно тонком слое $6N$-мерного пространства.

Наконец, при третьем способе рассмотрения берут системы с совершенно одинаковыми значениями энергии. Такой ансамбль называется *ансамблем Эренфеста*, который первый провел его изучение. В этом случае все фазовые точки лежат на некоторой гиперповерхности $6N$-мерного пространства и при развитии систем двигаются, не покидая этой поверхности.

Представление об ансамбле систем связывается с понятием термодинамической вероятности следующим образом: объем элемента фазового пространства, выделенный между двумя поверхностями энергии $U$ и $U + dU$, для случая канонического ансамбля Гиббса равен произведению термодинамической вероятности («плотности вероятности» П) на дифференциал энергии $dU$. Таким образом, *термодинамическая вероятность какого-либо состояния измеряется величиной того объема фазового пространства, в котором расположены точки, изображающие интересующее нас состояние системы.*

Такое определение термодинамической вероятности становится возможным благодаря одной весьма важной теореме, лежащей в основе этого метода, а именно благодаря теореме Лиувилля, заключающейся в следующем. Если представить себе некоторый элемент объема в фазовом пространстве, содержащий столько изображающих точек, сколько систем находилось в данный момент времени в смежных состояниях, и следить за перемещением со временем этих точек по траекториям, изображающим развитие систем, то по законам механики оказывается, что объем, занятый этими точками в процессе движения, будет оставаться неизменным (несмотря на то, что системы, ранее находившиеся в смежных состояниях, со временем могут прийти в состояния, более или менее различные).

### 5.6. Опровержение ложной концепции тепловой смерти мира

Нередко можно наблюдать, что выводы точных наук, вполне достоверные в той области, для которой эти выводы предназначены, проникая в философию, дают почву для смелых, но неубедительных обобщений. Примером может служить проблема так называемой *тепловой смерти мира*. Этой проблеме было уделено немало внимания и философами и физиками, несмотря на то, что сама постановка этой проблемы в корне ошибочна.

Из термодинамической теоремы о возрастании энтропии изолированной системы при необратимых процессах неосмотрительно было сделано заключение (в этом повинен Клаузиус), что энтропия мира стремится к некоторому максимуму. Когда этот максимум будет достигнут, дальнейшее возрастание энтропии сделается невозможным, все процессы прекратятся и мир погрузится в состояние «тепловой смерти». Мы постоянно наблюдаем, что самопроизвольные процессы протекают в направлении выравнивания температур или часто в направлении выравнивания давлений, химических потенциалов и других факторов интенсивности. Под состоянием «тепловой смерти» подразумевают такое состояние мира, когда во всех областях мира температура сделается одинаковой и когда распределение других факторов интенсивности окажется таким, что больше не будет уже существовать причин, способных вызвать возникновение каких бы то ни было процессов.

Понятно, что концепция такого рода может служить основой для разных теологических спекуляций. Действительно, если когда-либо мир придет к состоянию тепловой смерти, то спрашивается, почему же он к нему не пришел раньше? На этот вопрос, казалось бы, напрашивается ответ, что, следовательно, мир не существовал вечно. Но если мир не существовал вечно, то он когда-то возник, а если он когда-то возник, то встает вопрос: кто был его творцом? Вот какие пути ведут от утверждения о возрастании энтропии мира к религиозным измышлениям.

Многие авторы рассматривали проблему тепловой смерти мира и высказали ряд интересных соображений. Я бы хотел подчеркнуть одну сторону дела, которая мне кажется особенно важной, во-первых, потому что она касается ошибок, которые нередко делают и при других обобщениях, и, во-вторых, потому что она вскрывает ложность самой постановки проблемы тепловой смерти мира и, таким образом, делает излишним какую бы то ни было критику этой проблемы.

Я совершенно убежден в правильности той точки зрения, которая в конечном счете сводится к тому, что никакой проблемы смерти мира не существует, так как эта мнимая «проблема» возникла вследствие грубой методологической ошибки. Очевидно, что всегда, когда мы намерены сделать какое-либо обобщение, мы должны прежде всего взвесить, законно ли это обобщение, не перейдем ли мы, идя по пути обобщений, через ту грань, где количество переходит в качество. Пример: теорема о возрастании энтропии верна и для больших и для малых тел; но она теряет смысл, если ее применять к слишком малым крупицам вещества, размеры которых соизмеримы с размерами молекул,— для таких крупиц вещества понятие энтропии лишено физического содержания. К таким крупицам вещества нельзя прилагать второе начало термодинамики по той простой причине, что для них стирается различие между понятиями работы и тепла.

Некоторые физические понятия и законы испытывают глубокое качественное изменение, когда мы переходим от макрофизических к микрофизическим явлениям. Недооценка этого качественного изменения уже привела классическую физику к конфликту с теорией квантов. Нечто аналогичное мы имеем и при переходе от макрофизических процессов к процессам космических масштабов (супрафизическим).

Я рассчитываю показать, что сущность грубой методологической ошибки, допускаемой при постановке проблемы тепловой смерти мира, заключается в забвении или же в игнорировании качественного изменения (при распространении термодинамики на мир в целом) всех основных понятий, используемых в теореме о возрастании энтропии, а именно, во-первых, понятия изолированной системы, во-вторых, энтропии и, в-третьих, равновесного состояния. Рассмотрим последовательно каждое из этих понятий с точки зрения допустимости его применения к процессам космического масштаба.

В термодинамике, когда мы говорим об изолированной системе, мы имеем в виду такую совокупность тел, на которую извне не производится механических и термических воздействий, но (это чрезвычайно важно и необходимо для хода доказательств) мы предполагаем, что при желании воздействия на систему могут быть произведены. В термодинамике изолированная система это «часть», а не «целое». С термодинамической точки зрения энтропия системы представляет собой величину, которая некоторым образом определяет соотношение системы с другими, не входящими в состав системы телами, а именно, это есть сумма приведенных теплот, или же, иначе, это есть наименьшее количество тепла, которое надо отнять (в н е ш н е е воздействие) у системы, чтобы перевести ее из заданного состояния в начальное (не прибегая при этом к использованию холодильников с температурой ниже 1° К). Нетрудно показать, что и статистическое понимание энтропии вследствие необходимости сопоставления двух состояний системы содержит в себе в качестве обязательной предпосылки возможность реализации внешнего теплового воздействия на систему. Это указывает на то, что и в статистике понятие изолированной системы означает «часть», а не «целое». Но мир представляет собой нечто целое; это «изолированная система» в философском, а не в термодинамическом смысле слова: это такая вечно изолированная система, которая по самой сути своей никогда н е м о ж е т испытать в н е ш н и х воздействий, н и к о г д а н е м о ж е т ни о т д а в а т ь, н и п о л у ч а т ь т е п л о. Поэтому применительно к

миру понятие энтропии не имеет обычного термодинамического содержания; можно составить сумму энтропий всех тел мира, но никак нельзя утверждать, что по своим свойствам эта величина будет иметь смысл энтропии мира. Уже по одному этому нельзя безоговорочно обобщать на мир в целом теорему о возрастании энтропии.

Обращаясь к понятиям равновесного состояния и энтропии, чтобы разобраться в качественном изменении этих понятий для процессов космического масштаба, прибегнем к простому, но, как мне кажется, довольно поучительному сопоставлению. А именно, следуя полету фантазии, вообразим себе, что смотрим на звездный мир, как смотрим на стакан воды. Мы не могли бы различать отдельные звезды. Звездный мир нам представился бы как некое сплошное супракосмическое тело. С таким же основанием и по тем же причинам, в силу которых мы считаем, что вода в стакане находится в равновесном состоянии, мы, возможно, решили бы, что наблюдаемое нами супракосмическое тело достигло максимума супраэнтропии и пребывает в некоем супраравновесном состоянии. С точки зрения «надзвездной термодинамики» это есть состояние тепловой смерти мира точно так же, как с точки зрения обычной термодинамики равновесное состояние воды, молекулы которой находятся в вечном движении и испытывают соударения, ассоциацию, распад, перескоки электронов в оболочках и т. д., есть состояние тепловой смерти воды.

Термодинамика имеет свою ограниченную область применения. Под термодинамическим состоянием мы подразумеваем задание тех параметров, которые в конечном счете близко связаны с положением и движением отдельных частиц тела. Таковы плотность, давление, температура, химические силы, парциальное давление, концентрации и т. д. Это арсенал понятий служит нам при выводе термодинамических законов. Движение тела в целом, его перемещения в пространстве мы в термодинамике или не рассматриваем или, если и учитываем, то посредством сочетания выводов термодинамики с законами механики. Во всяком случае в выражение таких термодинамических величин, как энтропия, скорость тела, движущегося как целое, не входит.

Небесные тела реют в мировом пространстве подобно молекулам газа. В жизни мира первенствующее значение имеет распределение небесных тел в пространстве и направление их скоростей, т. е. такие факторы, которые не учтены в определяемой обычными методами величине энтропии (макроэнтропии) небесного тела и которые не учтены, следовательно, и в величине суммы макроэнтропий небесных тел.

Вместе с тем очевидно, что для характеристики состояния звездных скоплений важными являются как раз именно эти величины — скорости движения небесных тел в целом и распределение небесных тел в пространстве. Поэтому, если можно образовать такое понятие, как энтропия мира, то было бы совершенно неразумно рассматривать эту величину как сумму энтропий небесных тел. Статистическое понимание термодинамики указывает, что такая величина, как энтропия мира, если бы мы хотели ее построить по аналогии с обычной макроэнтропией, должна была бы зависеть от «звездной температуры» (т. е. от средней скорости движения небесных тел) и от «звездной плотности» (т. е. от числа звезд в космической единице объема), но не от температуры и плотности звезд.

Очевидно, что делать какие бы то ни было выводы о поведении так понимаемой супраэнтропии мира обычная термодинамика не может; это являлось бы сферой компетенции особой «надзвездной термодинамики». Но если бы даже, соблазняясь аналогией, мы предположили, что в надзвездной термодинамике верна теорема о возрастании супраэнтропии, то и тогда мы не имели бы права строить пессимистические заключения о тепловой смерти мира. Мы могли бы только прийти к выводу, что состояние мира либо должно стать термодинамически равновесным в смысле супратермодина-

мики, построенной на скоростях звезд и плотности их распределения так же, как обычная термодинамика построена на скоростях молекул и плотности распределения молекул. Однако такое супратермодинамическое равновесие никак не может быть отождествлено с понятием тепловой смерти. Чтобы убедиться в этом, достаточно вспомнить приведенное сопоставление состояния космоса с состоянием воды в стакане. С точки зрения термодинамики любое равновесное состояние возможно, если хотите, назвать состоянием «тепловой смерти вещества». Тем не менее, как нам хорошо известно, молекулы всегда находятся в движении и вечно происходит непрерывная смена событий микромира. Так и для мира в целом состояние супратермодинамического равновесия отнюдь не означало бы тепловой смерти в смысле прекращения движения и эволюции звезд. Напротив, гибель и рождение новых звезд при их соударениях — вечная жизнь космоса — являлись бы необходимой предпосылкой супратермодинамической равновесности мира, подобно тому, как аналогичные явления в микромире поддерживают макрофизическую равновесность.

Итак, воображаемый закон возрастания супраэнтропии вовсе не страшен. Что же касается закона возрастания макроэнтропии, то он предуказывает направление процессов, протекающих в недрах и на поверхности небесных тел и в отдельных более или менее значительных участках мирового пространства, но ничего не может нам сказать о судьбе мира в целом. Для хода супракосмических процессов, в которые вовлечены миллиарды звезд, остается совершенно несущественным, где и когда какая-либо звезда погаснет и где возникнет новая звезда.

Здесь мы имеем аналогию с макрофизическими процессами, ход которых не зависит от того, какой именно из атомов отдаст квант энергии и какой получит. Вообразим, что электрон не является пределом делимости вещества и имеет сложную физическую структуру; вообразим, что существует величина, аналогичная энтропии, определяющая направление процессов, разыгрывающихся в недрах электрона и в той или иной мере отражающихся на жизни атома (микроэнтропия). Поскольку мы заняты изучением макрофизических процессов, нам нет надобности знать, существует или не существует микроэнтропия. Если изолированное тело (скажем, вода в термосе) находится в равновесном состоянии, энтропия (макроэнтропия), достигнув максимума, остается неизменной, но движение молекул будет происходить вечно, и суммарная микроэнтропия, если эта величина существует, может беспредельно возрастать, как беспредельно тянется время.

Точно так же не важно, существует ли величина, определяющая супракосмическое состояние мира (супраэнтропия). Возможно, что эта величина существует; быть может, она стремится к определенному максимуму или вечно остается неизменной, свидетельствуя о некоей равновесности мира. Мир в целом может пребывать в некоем супраравновесном состоянии; но движение, возникновение и распад небесных тел будут происходить вечно; вечно будут протекать макрофизические процессы; и, может быть, беспредельно, как время, будет возрастать суммарная макроэнтропия мира.

## СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНТРОПИИ И ДРУГИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

### 5.7. Вывод формулы для энтропии

Вычисление энтропии тесно связано с вычислением других термодинамических функций: свободной энергии, внутренней энергии, теплоемкости.

Имеются два существенно различных метода вычисления энтропии. Первый метод — это метод экспериментальной термодинамики: вычисле-

ние энтропии по температурному ходу теплоемкости на основе теплового закона Нернста. Тот же прием служит для вычисления внутренней энергии и свободной энергии. Второй метод — это метод статистики: энтропия вычисляется по термодинамической вероятности. Статистика устанавливает также способы вычисления внутренней энергии, теплоемкости и свободной энергии. В настоящее время этот раздел статистической физики, посвященный вычислению энтропии и других термодинамических величин, настолько разросся, что трудно дать обзор хотя бы только главных относящихся к нему вопросов. Но значение статистического метода вычисления энтропии так велико, что в курсе химической термодинамики он должен занять почетное место. Поэтому, не стремясь к универсальности обзора, в двух разделах данной главы, посвященных вычислению энтропии и других термодинамических величин, преимущественное внимание я уделяю статистическому методу.

Как мы видели, имеется несколько принципиально различных определений термодинамической вероятности. Можно, однако, избрать такой ход рассуждений, который окажется в равной мере пригодным для всех определений термодинамической вероятности; после того как будут получены нужные формулы, в них можно будет влить или классическое или же квантовое содержание. Пропагандистом такого изложения является Макс Планк. Я следую его примеру.

Будем исходить из больцмановского понимания термодинамической вероятности, однако свяжем это понимание термодинамической вероятности с распределением элементарных частиц не по ячейкам фазового объема, а по энергетическим уровням, оставляя пока открытым вопрос, являются ли эти энергетические уровни классическими или же квантовыми.

Пусть для частиц изучаемой системы имеется возможность занять один из следующих энергетических уровней:

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_i.$$

Допустим, что в интересующем нас макросостоянии энергетический уровень $\varepsilon_1$ имеет $N_1$ частиц, энергетический уровень $\varepsilon_2$ имеет $N_2$ частиц и т. д. По Больцману термодинамическая вероятность такого макрораспределения выражается формулой (5.5)

$$W = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!\ldots}.$$

Преобразуем эту формулу таким образом, чтобы не иметь дела с малоудобной для расчетов величиной факториалов. Для этого воспользуемся теоремой Стирлинга, согласно которой, если пренебречь множителем, который достаточно близок к единице при больших значениях $N$,

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}.$$

Используя это соотношение и учитывая, что сумма частиц во всех энергетических уровнях равна общему числу частиц ($N = N_1 + N_2 + N_3 + \ldots$), а также пренебрегая весьма малым по порядку величины сравнительно с другими множителями, фактором

$$\frac{\sqrt{2\pi N}}{\sqrt{2\pi N_1}\,\sqrt{2\pi N_2}\ldots},$$

мы получаем

$$W = \frac{1}{\left(\frac{N_1}{N}\right)^{N_1}\left(\frac{N_2}{N}\right)^{N_2}\left(\frac{N_3}{N}\right)^{N_3}\ldots}. \qquad (5.12)$$

Таким образом, в формулу введены дроби $N_1/N$, $N_2/N$ и т. д., которые равны относительной доле частиц, находящихся на первом, на втором и т. д. энергетических уровнях. Подставив (5.12) в (3.23), находим

$$S = -k\sum N_i \ln \frac{N_i}{N}, \tag{5.13}$$

или, если под $S$ мы будем понимать энтропию одного моля вещества, то

$$S = -R\sum \left(\frac{N_i}{N}\right) \ln \left(\frac{N_i}{N}\right). \tag{5.13'}$$

*Эти уравнения пригодны для любого макрораспределения, как для термодинамически равновесного, так и для неравновесного.* Здесь числа $N_1/N$, $N_2/N$ и т. д. никаким условием (кроме условия, что $\sum N_i = N$) не связаны.

### 5.8. Вывод *е*-теоремы Больцмана

Нас специально интересует случай, когда система пребывает в термодинамическом равновесии. Таким образом, ближайшей задачей является внесение дополнительных условий в полученное уравнение. Мы должны выделить те макросостояния, которые отвечают термодинамическому равновесию. Как это сделать?

Мы должны исходить из того положения, что *в состоянии равновесия термодинамическая вероятность и энтропия максимальны.* Говоря менее кратко, эти величины при неизменности термодинамических параметров, характеризующих рассматриваемое равновесное макросостояние, в частности при заданной энергии, приобретают наибольшее значение, если рассматривать их изменяемость в зависимости от различных распределений частиц по энергетическим уровням. Итак, нужно найти максимум энтропии, стесненный следующими условиями: во-первых, тем условием, что общее число частиц остается без изменения:

$$\sum N_i = N = \text{const}, \qquad \sum \delta \left(\frac{N_i}{N}\right) = 0, \tag{5.14}$$

и, во-вторых, условием, что энергия системы тоже остается неизменной:

$$\sum \varepsilon_i N_i = U = \text{const}, \qquad \sum \varepsilon_i \delta \left(\frac{N_i}{N}\right) = 0. \tag{5.15}$$

Как известно, максимум энтропии имеет место, когда равна нулю вариация от энтропии. Поэтому продифференцировав написанное выше уравнение и приравняв результат дифференцирования нулю, получим

$$\sum \ln \left(\frac{N_i}{N}\right) \delta \left(\frac{N_i}{N}\right) + \sum \delta \left(\frac{N_i}{N}\right) = 0. \tag{5.16}$$

Чтобы совместить эти три условия максимума энтропии, первое уравнение умножим на некоторый постоянный множитель $\lambda$, второе — на некоторый постоянный множитель $\beta$ и сложим все три уравнения:

$$\sum \left(\ln \frac{N_i}{N} + 1 + \lambda + \beta\varepsilon_i\right) \delta \left(\frac{N_i}{N}\right) = 0. \tag{5.17}$$

Что касается множителей $\lambda$ и $\beta$, то их мы считаем постоянными в том смысле, что они не зависят от изменения распределения частиц по энергетическим уровням, но они могут зависеть от температуры, энергии, объема, т. е. от тех величин, которые при указанном варьировании сами считаются неизменными.

Мы вправе считать все вариации от чисел распределения независимыми друг от друга. Например, все вариации от чисел распределения, кроме одной, мы вправе положить равными нулю; тогда (5.17) сведется к условию, что выражение в скобках равно нулю при этой единственной отличной от нуля вариации. Но так как любая вариация может быть избрана в качестве этой единственной отличной от нуля, то, стало быть, для всех чисел распределения сумма членов, заключенных в скобки, равна нулю.

Таким образом, условие термодинамической равновесности состояния сводится к совокупности уравнений типа

$$\ln \frac{N_i}{N} + 1 + \lambda + \beta\varepsilon_i = 0, \tag{5.18}$$

причем получается столько таких соотношений, каково число энергетических уровней.

Чтобы не расходиться с общепринятыми в статистике обозначениями, постоянную величину $(1 + \lambda)$ обозначим через $-\ln \alpha$:

$$\ln \frac{N_i}{N} = \ln \alpha - \beta\varepsilon_i. \tag{5.18'}$$

Каждое из уравнений вида (5.18′) определяет число частиц на соответствующем энергетическом уровне при термодинамическом равновесии. Однако нужно еще расшифровать смысл констант, входящих в эти уравнения. Легко видеть, прежде всего, что при потенцировании какого-либо из этих уравнений мы получаем не что иное, как известную *е-теорему Больцмана*

$$N_i = N\alpha e^{-\beta\varepsilon_i}. \tag{5.19}$$

Итак, число частиц, находящихся на том или ином энергетическом уровне, при термодинамическом равновесии зависит от энергии этого уровня по показательному закону, в который входят два параметра: $\alpha$ и $\beta$. Чтобы их определить, поступим следующим образом: подставим (5.19) в (5.13) и воспользуемся соотношением $\partial S/\partial U = 1/T$; тогда, если ограничиться рассмотрением идеального газа, получим

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{5.20}$$

Величину $kT$, т. е. величину, обратную параметру $\beta$, называют *модулем распределения*.

### 5.9. Сумма состояний и формулы, выражающие энтропию и свободную энергию через сумму состояний

В особенности интересен и важен физический смысл константы $\alpha$. Ее легко определить следующим путем: просуммируем в (5.19) числа распределения для всех энергетических уровней. Тогда получим

$$1 = \alpha \sum e^{-\beta\varepsilon_i},$$

откуда

$$\alpha = \frac{1}{\sum e^{-\beta\varepsilon_i}}. \tag{5.21}$$

Величина $\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ во всех последующих расчетах и вообще во всех статистических методах играет решающую роль; ее называют *суммой состояний*:

$$Q = \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \text{ и } \alpha = \frac{1}{Q}. \tag{5.22}$$

Итак, параметр $\alpha$, входящий в качестве коэффициента в $e$-теорему Больцмана, есть не что иное, как величина, обратная сумме состояний, а параметр $\beta$, фигурирующий в показателе степени, есть величина, обратная модулю распределения $kT$.

Все термодинамические величины легко выражаются через сумму состояний. Подставим в (5.19) найденные выражения параметров $\alpha$ и $\beta$ и прологарифмируем:

$$\ln \frac{N_l}{N} = -\ln Q - \frac{\varepsilon_l}{kT}.$$

Это соотношение, справедливое только для тех чисел распределения, которые соответствуют термодинамически равновесному состоянию, введем в (5.13′):

$$S = R \sum \frac{N_l}{N} \left( \ln Q + \frac{\varepsilon_l}{kT} \right).$$

Поскольку $\Sigma N_l = N$, то первый член формулы для энтропии оказывается равным $R \ln Q$. Что касается второго члена, то в нем сумма произведений энергии уровня $\varepsilon_l$ на число частиц $N_l$, имеющих эту энергию, есть, очевидно, не что иное, как суммарная внутренняя энергия $U$. Окончательно получаем формулу для статистического вычисления э н т р о п и и (одного моля вещества)

$$S = R \ln Q + \frac{U}{T}. \tag{5.23}$$

Изложенный способ рассуждения тем хорош, что он в равной мере применим как в классической, так и в квантовой статистике. Различие между классической и квантовой теориями сказывается в данном случае только в условиях, определяющих энергетические уровни: могут ли эти уровни быть сколь угодно близки друг к другу или же они подчинены квантованию.

Из формулы для энтропии непосредственно вытекает формула для свободной энергии

$$F = -RT \ln Q. \tag{5.24}$$

### 5.10. Обобщение основных формул на случай вырождения

Изложенные соображения и формулу (5.22), определяющую сумму состояний, необходимо дополнить в одном отношении, а именно: мы все время предполагали, что макросостояние задано распределением частиц по энергетическим ячейкам и что подсчет микросостояний сводится к учету возможных перестановок частиц между энергетическими уровнями. Но в более общем случае может оказаться необходимым учесть, что микросостояния могут различаться не энергетически, а по каким-либо иным признакам. Этот случай носит название в ы р о ж д е н и я уровней.

Если пребыванию частицы на энергетическом уровне $\varepsilon_l$ соответствует не одно, а, скажем, $g_l$ микросостояний, различаемых по некоторому признаку, не связанному с изменением энергии, то говорят, что данный энергетический уровень вырожден и обладает статистическим весом $g_l$.

Мы должны теперь ввести это обобщение в $e$-теорему Больцмана, что, как показал Планк, можно сделать методом предельного перехода. Действительно, наши рассуждения были построены вне зависимости от того, насколько отличаются энергетические уровни друг от друга по величине. Поэтому мы можем на время себе представить, что энергетические уровни группируются вокруг некоторых значений. Так, например, можно представить, что $g_i$ энергетических уровней имеет значение энергии, очень близкое к $\varepsilon_i$. Это еще не есть вырождение; вырождение имеет место при переходе к пределу, когда энергетические уровни частиц совпадают, а перестановки между этими совпавшими уровнями требуется учитывать как отдельные микросостояния. Если мы не перешли к пределу, то выведенные нами формулы принципиально справедливы. Но в этом случае в сумме состояний $g_i$ члены будут чрезвычайно близки друг к другу по величине. Мы можем их объединить и выразить следующим образом:

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

В связи с этим сумма состояний перепишется так:

$$Q = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \tag{5.25}$$

Соответственно этому и закон равновесного распределения, т. е. $e$-теорема Больцмана, преобразуется таким образом:

$$N_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \tag{5.26}$$

Наконец, для энергии получаем

$$U = \sum \varepsilon_i N_i = \frac{N}{Q} \sum \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \tag{5.27}$$

В таком начертании все ранее выведенные формулы имеют универсальную общность, т. е. справедливы и в классической статистике и в квантовой как для систем вырожденных, так и для систем невырожденных.

### 5.11. Сумма состояний по энергетическим уровням системы

Следует отметить еще одно обстоятельство. Не всегда бывает удобно рассматривать, как мы делали до сих пор, энергетические уровни отдельных частиц. Это в особенности может оказаться неудобным тогда, когда частицы физически не тождественны. Тогда может представиться более целесообразным рассматривать *энергетические уровни системы в целом*.

Как перейти от одного способа рассмотрения к другому? Я не буду здесь останавливаться на подробном обосновании (оно изложено, например, в книге Планка «Теория тепла») и укажу только результат. Если вместо уровней частиц рассматривать уровни системы, то все выведенные выше формулы сохраняют силу, но в них вместо суммы состояний $Q$ нужно ввести сумму состояний $Q^*$, которая определяется следующим образом:

$$Q^* = \sum G_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \tag{5.28}$$

Здесь $E_i$—энергетический уровень системы в целом, а $G_i$—его статистический вес.

Очевидно, что в частном случае, когда система состоит из $N$ одинаковых частиц, то сумма состояний $Q^*$ связана с суммой состояний $Q$ простым соотношением

$$Q^* = Q^N. \tag{5.29}$$

Пользуясь этим соотношением, легко преобразовать все выведенные нами формулы. Например, для свободной энергии получим выражение

$$F = -kT \ln Q^*. \tag{5.30}$$

Мы видим, что различие этих двух способов рассмотрения, в частности, сказывается в том, что коэффициентом при логарифме является или универсальная газовая постоянная $R$, когда мы рассматриваем энергетические уровни отдельных частиц, или же больцмановская постоянная $k$, если мы рассматриваем энергетический уровень для системы в целом. В одних случаях более приемлем первый путь, в других — второй; и тот и другой имеют известную область приложения.

В заключение следует обратить внимание на аналогию между $e$-теоремой Больцмана и каноническим распределением Гиббса.

Сумма состояний $Q$ по энергетическим уровням частиц, как мы видели, является в комбинаторной статистике основным аргументом, через который выражаются термодинамические величины. В методе Гиббса аналогичную роль играет сумма состояний $Q^*$ по энергетическим уровням системы в целом.

В комбинаторной системе равновесное распределение частиц по энергетическим уровням определяется, как было показано, $e$-теоремой Больцмана (5.26). В методе Гиббса аналогом этого закона является соотношение, отличающееся от написанного только тем, что в нем вместо $Q$ стоит $Q^*$ и вместо энергии отдельной частицы $\varepsilon_i$ — энергия системы $E_i$:

$$N_i = \frac{N}{Q^*} G_i e^{-\frac{E_i}{kT}}.$$

Здесь $N$ — число одновременно рассматриваемых тождественных систем (общее число систем в каноническом ансамбле), а $N_i$ — число тех систем в этом ансамбле, которые имеют энергию $E_i$. Как уже сказано в предыдущем разделе данной главы, канонический ансамбль представляет собой как бы единовременное отображение истории развития системы. Из только что отмеченной аналогии с $e$-теоремой Больцмана следует, что это такой ансамбль, в котором системы распределены по энергетическим уровням точно так же, как в любой из этих систем при термодинамически равновесном ее состоянии распределены по уровням энергии отдельные частицы системы.

Что это уравнение действительно определяет каноническое множество в точном соответствии с определением Гиббса, в этом нетрудно убедиться, если учесть, что свободная энергия $F$ связана с суммой состояния $Q^*$ по (5.30) соотношением

$$Q^* = e^{-\frac{F}{kT}}.$$

Подставляя это выражение для $Q^*$ в упомянутое уравнение, получаем гиббсовское определение канонического множества

$$\rho = \frac{N_i}{N} = G_i \exp\left(\frac{F - F_i}{kT}\right).$$

### 5.12. Эйнштейнова теория твердых тел

При использовании методов статистики для вычисления термодинамических величин тел различного строения сразу обнаруживается, что газ вовсе не является простейшим телом. При более или менее точном вычислении энтропии газа и других термодинамических функций мы сталкиваемся с гораздо большими трудностями, чем при вычислении энтропии твердого тела. Конечно, молекулярная картина идеального газа является наипростейшей даже в сравнении с одноатомным твердым телом. Но при практическом использовании выводов статистики решающими факторами в отношении простоты расчетов оказываются: с одной стороны, область температур (газовое состояние интересует технологию главным образом при весьма высоких температурах, когда приходится учитывать колебание атомных ядер в газовых молекулах и возбуждение электронных оболочек молекул), с другой стороны, возможность замены суммирования интегрированием при подсчете суммы состояний. С указанной точки зрения простейшим твердым телом является одноатомное тело.

Перейдем к краткому изложению расчета энергии, теплоемкости, энтропии и свободной энергии твердого тела. Вполне заслуженно наибольшую известность приобрели две теории твердых тел: теория Эйнштейна и теория Дебая.

По теории Эйнштейна мы представляем себе твердое тело как совокупность осцилляторов (колеблющихся частиц), причем если в твердом теле имеется, скажем, авогадрово число частиц $N_A$, то каждую частицу мы заменяем тремя линейными осцилляторами соответственно тем трем перпендикулярным осям, по которым эти частицы могут совершать колебания. Каждый из этих $3N_A$ осцилляторов может иметь следующие уровни энергии:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + nh\nu \qquad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots), \tag{5.31}$$

где $\nu$ — частота колебания и $h$—постоянная Планка. Соответственно этому сумма состояний $Q$ представится таким образом:

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \sum e^{-n\frac{\Theta}{T}}, \tag{5.32}$$

где

$$\Theta = \frac{h\nu}{k}. \tag{5.33}$$

В эту формулу мы ввели величину $\Theta$, которая носит название *характеристической температуры* и действительно имеет размерность температуры.

Поскольку при больших значениях $n$ соответствующие члены суммы весьма малы, то, невзирая на возможное ограничение верхних уровней энергии, суммирование можно распространить от нуля до бесконечности. Разыскать такого рода сумму нетрудно, в особенности, если воспользоваться формулой

$$1 + x + x^2 + x^3 + \ldots = \frac{1}{1-x}$$

суммы членов геометрической прогрессии (эта формула может быть получена разложением в ряд Маклорена функции, написанной справа). Если мы положим, что $x$ есть $e^{-\frac{\theta}{T}}$, то левая часть (5.32) как раз представит собой искомую сумму. Таким образом,

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \Big/ \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{kT}}\right). \tag{5.34}$$

Поскольку найдена сумма состояний, задача в основном уже разрешена. Теперь можно непосредственно подставить эту сумму состояний в вышеприведенные уравнения для энтропии и свободной энергии.

Однако, что касается вычисления полной энергии, то здесь наряду с суммой состояний фигурирует еще вторая сумма, отличающаяся от суммы состояний тем, что в ней каждый член умножен на энергию уровня. По формуле (5.27), учитывая, что вместо $N_A$ частиц мы рассматриваем $3N_A$ линейных осциллятора, имеем

$$U = \frac{3N_A}{Q}\sum \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{5.35}$$

Подставляя сюда квантовые значения энергетических уровней $\varepsilon_n = \varepsilon_0 + nh\nu$, получаем

$$U = \frac{3N_A}{Q}\sum (\varepsilon_0 + nh\nu)\exp\left(-\frac{\varepsilon_0 + nh\nu}{kT}\right).$$

Вынесем величину $e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ за знак суммы и перепишем уравнение энергии в следующем виде:

$$U = \frac{3N_A}{Q}e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\left(\varepsilon_0\sum e^{-n\frac{\Theta}{T}} + h\nu\sum ne^{-n\frac{\Theta}{T}}\right). \tag{5.35'}$$

Легко видеть, что первый член (5.35′) равен $3N_A\varepsilon_0$; это так называемая *нулевая энергия твердого тела*, которую мы обозначим через $E_0$. Вторая сумма может быть вычислена по формуле

$$x + 2x^2 + 3x^3 + \ldots = \frac{x}{(1-x)^2}.$$

(Эта формула представляет собой разложение в ряд Маклорена функции, стоящей справа; ее легко также вывести, если продифференцировать использованное выше уравнение для суммы членов геометрической прогрессии.)

Положив $x = e^{-\frac{\Theta}{T}}$, находим, что

$$\sum_0^\infty ne^{-n\frac{\Theta}{T}} = \frac{e^{-\frac{\Theta}{T}}}{\left(1-e^{-\frac{\Theta}{T}}\right)^2}.$$

Учитывая (5.34) и производя очевидные сокращения, получаем второй (основной) член формулы, определяющей внутреннюю энергию твердого тела:

$$\frac{3Nh\nu e^{-\frac{\Theta}{T}}}{1-e^{-\frac{\Theta}{T}}}.$$

Умножим числитель и знаменатель на $e^{\frac{\Theta}{T}}$ и учтем, что $N_A h\nu = N_A k\Theta = R\Theta$, тогда окончательно получаем выражение для внутренней энергии грамм-атома твердого тела

$$U = E_0 + \frac{3R\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}. \tag{5.35''}$$

Что касается средней энергии, приходящейся на одно собственное колебание осциллятора $\bar{\varepsilon} = (U/3N_A)$, то, подставив обратно вместо характеристиче-

ской температуры (5.33) ее выражение через частоту колебания, получаем формулу Планка

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_0 + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{5.36}$$

Поскольку частота колебаний $\nu$ зависит от квазиупругой силы, возвращающей колеблющиеся частицы в положение равновесия, а квазиупругая сила при заданном расположении частиц определяется расстоянием между ними, то с известным приближением можно допустить, что нагревание тела при неизменном объеме не влечет за собой существенного изменения частоты колебаний, а приводит только к возрастанию амплитуды колебаний. Поэтому, желая определить теплоемкость твердого тела при неизменном объеме $C_v$ и с этой целью дифференцируя внутреннюю энергию по температуре, мы можем считать частоту колебаний, а стало быть, и характеристическую температуру неизменными. Тогда получается следующее выражение для теплоемкости одного грамм-атома твердого тела:

$$C_v = \frac{\frac{3R\Theta^2}{T} e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2}. \tag{5.37}$$

Подставляя (5.34) и (5.35″) в (5.23), где по смыслу вывода вместо коэффициента $R$ мы должны подставить $3N_A k = 3R$, и, замечая, что члены, содержащие нулевую энергию, сокращаются, имеем

$$S = \frac{3R\Theta}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} - 3R \ln\left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right). \tag{5.38}$$

Аналогично уравнения (5.24) и (5.32) позволяют получить формулу для вычисления свободной энергии твердого тела

$$F = E_0 + 3RT \ln\left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right). \tag{5.39}$$

### 5.13. Дебаевская теория твердых тел

Теория Эйнштейна дает удовлетворительные результаты в небольшом числе случаев и далеко не во всем интервале температур, который изучен экспериментально. Усовершенствование теории Эйнштейна было сделано Дебаем. Оно касается прежде всего трактовки характеристической частоты $\nu$, которая входит в определение энергетических уровней осцилляторов. До теории Дебая под характеристической частотой $\nu$ подразумевали собственную частоту колебаний частиц. С некоторой искусственностью частоту $\nu$ можно отождествить с частотой остаточных лучей. Однако для большинства твердых тел имеется целая серия частот остаточных лучей. Теоретическая механика указывает, что система, состоящая из $N$ частиц, имеет $3N$ собственных колебаний с различными частотами, которые распределяются в спектр, в некоторых отношениях аналогичный спектру черного излучения. Эта аналогия, однако, существенно нарушается тем, что в данном случае спектр ограничен некоторой максимальной частотой, характеризующей упругие свойства кристаллической решетки твердого тела.

Очевидно, что для уточнения теории Эйнштейна необходимо было разрешить проблему о спектре частот собственных колебаний частиц твердого тела. Это и было сделано Дебаем. Он заменяет кристаллическую решетку

непрерывным твердым телом — континуумом. Для непрерывного тела могут быть использованы выводы классической теории упругости. Методом изучения системы стоячих волн Дебай рассмотрел задачу о частотах собственных колебаний твердого непрерывного тела в форме шара. На год позже Ортвей решил ту же самую задачу для параллелепипеда. В отношении результатов форма тела безразлична, но решение Ортвея проще, поэтому обычно оно и приводится в курсах теоретической физики. (Обстоятельное изложение выкладок дано, например, в книге К. Шефера «Теория теплоты», ч. II.)

Задача сводится к подсчету того числа собственных колебаний, которые отвечают всем частотам от нуля до некоторой частоты $\nu$. Оказывается, это число (обозначим его через $Y$) пропорционально кубу частоты $\nu$:

$$Y = a\nu^3, \tag{5.40}$$

причем коэффициент пропорциональности, естественно, определяется упругими свойствами твердого тела, а именно он оказывается равным

$$a = \frac{4\pi}{3} v \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right). \tag{5.41}$$

Здесь $v$ — объем тела, $c_t$ — скорость распространения поперечных колебаний и $c_l$ — скорость распространения продольных колебаний. Число собственных колебаний для континуума не ограничено, но для кристаллической решетки оно ограничено. Полное число собственных колебаний $Y_{\max}$ для кристаллической решетки равняется утроенному числу частиц. Вследствие этого, переходя от вспомогательной модели континуума к кристаллической решетке, мы должны учитывать, что в спектре твердого тела могут встречаться не все частоты, а частоты от нуля до некоторого значения $\nu_{\max}$, причем эта максимальная частота определяется из соотношения

$$Y_{\max} = 3N = a\nu_{\max}^3. \tag{5.42}$$

Сказанное и представляет собой основное содержание теории Дебая. Все последующее является использованием формулы Планка и приложением обычных статистических формул.

Поскольку число собственных колебаний, соответствующее частотам от 0 до $\nu$, определяется выражением (5.40), легко найти то число собственных колебаний, которое отвечает частотам от $\nu$ до $\nu + d\nu$. Для этого нужно, очевидно, продифференцировать (5.42)

$$dY = 3a\nu^2 d\nu.$$

Величину $a$ можно определить из (5.42). Это даст

$$dY = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \nu^2 d\nu. \tag{5.43}$$

Итак, по Дебаю, моделью твердого тела служит также совокупность осцилляторов, но уже осцилляторов, излучающих не одну неизменную частоту, а частоты различные, от 0 до некоторого $\nu_{\max}$, причем число осцилляторов $dY$, излучающих частоты от $\nu$ до $\nu + d\nu$, определяется соотношением (5.43). Для каждого такого осциллятора возможны различные энергетические уровни. Излагая теорию Эйнштейна, мы показали, что среднестатистическое значение энергии осциллятора определяется формулой Планка (5.36). Фундаментальной теоремой статистики является утверждение, что среднестатистическое значение равно среднему по времени. Поэтому и в данном случае мы должны признать, что вероятное значение энергии каждого осциллятора определяется формулой Планка.

Очевидно, что энергия группы $dY$ осцилляторов, характеризующихся частотами от $\nu$ до $\nu + d\nu$, равна $\varepsilon \cdot dY$, а вся внутренняя энергия твердого тела равна сумме аналогичных величин для всех групп осцилляторов, причем эту сумму мы вправе заменить интегралом. Таким образом, получается формула Дебая

$$U = E_0 + \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \nu^2 d\nu. \tag{5.44}$$

Для сокращения введем обозначения

$$x = \frac{h\nu}{kT} \text{ и } \Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}.$$

Тогда формула Дебая для грамм-атома твердого тела приобретает такой вид:

$$U = E_0 + 3RT \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}. \tag{5.44'}$$

Отсюда, дифференцируя по температуре (в предположении, что условие $v = \text{const}$ равносильно условию $\Theta = \text{const}$), получаем формулу для вычисления грамм-атомной теплоемкости при постоянном объеме

$$C_v = 3R \left[ 12 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - \frac{3\frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \right]. \tag{5.45}$$

Из анализа известно значение дебаевского интеграла, взятого в пределах от 0 до $\infty$:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Поэтому при достаточно низких температурах, когда величина $\Theta/T$ весьма велика, так что в качестве верхнего предела вместо этой величины допустимо поставить бесконечность, формула Дебая для теплоемкости упрощается (вторым членом пренебрегаем)

$$C_v = \frac{12\pi^4}{15} \cdot 3R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \tag{5.46}$$

Это — *закон кубов Дебая.*

Для вычисления энтропии и свободной энергии нужно найти сумму состояний (5.22) по всем возможным энергетическим уровням осциллятора. В данном случае это даст нам энтропию, обусловленную группой осцилляторов $dY$. Для вычисления энтропии всего твердого тела нужно произвести суммирование или интегрирование. Таким образом, получаем

$$S = \frac{U - E_0}{T} - 3R \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} x^2 \ln\left(1 - e^{-x}\right) dx. \tag{5.47}$$

Следовательно, свободная энергия

$$F = E_0 + 3RT \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} x^2 \ln\left(1 - e^{-x}\right) dx. \tag{5.48}$$

Нетрудно видеть, что для температур, значительно превосходящих характеристическую температуру, приведенные формулы упрощаются и приобретают вид

$$U = E_0 + 3RT, \qquad C_v = 3R,$$
$$S = 3R \ln \frac{T}{\Theta} + 4R, \qquad F = E_0 - RT - 3RT \ln \frac{T}{\Theta}.$$

Вычисление термодинамических величин по формулам Дебая при низких (но не очень небольших) температурах требует немалого труда. Однако по формулам Дебая, так же как и по формулам Эйнштейна, составлена таблица, которая сводит вычисление к простейшим операциям. Эта таблица воспроизведена в конце главы (табл. 5). В ней в первой колонке указаны значения «приведенной температуры» (отношение абсолютной температуры к характеристической температуре); в остальных колонках даны значения теплоемкости, энтропии и отношение свободной энергии к температуре, взятое с обратным знаком.

### 5.14. Обсуждение дебаевской теории твердых тел

Дебаевская теория объяснила температурный ход теплоемкости многих одноатомных тел — алюминия, серебра, меди, цинка, кальция и т. д. Из многоатомных тел только небольшая часть тел, кристаллизующихся в простейших решетках (KBr, KCl, NaCl и т. д.), приближенно удовлетворяет функциям Дебая. Теория Дебая в небольших интервалах температуры дает для теплоемкости и энтропии хорошее согласие с опытом (совпадение в пределах 1%). Однако если мы захотим проследить теплоемкость даже хотя бы одноатомного металла от самых низких до комнатных температур, то оказывается, что для пользования формулами Дебая приходится характеристическую температуру $\Theta$, фигурирующую в этих формулах и представляющую собой константу, считать величиной переменной. Характеристические температуры, будучи рассчитаны по закону кубов, имеют одно значение в области температур, близких к абсолютному нулю (10—40° K), а при температурах 150—250° K характеристическим температурам приходится приписывать несколько иные значения, которые для многих металлов отличаются от вычисленных по закону кубов на 5, 10 и даже 15%. Таким образом, для согласования теории с опытом приходится делать некоторую «подгонку» дебаевских формул.

Для вычисления характеристических температур $\Theta$ из констант упругости, из частоты остаточных лучей, из молекулярного объема и коэффициента расширения было предложено разными авторами довольно много (около 16) формул, более или менее удачно обоснованных. Однако теоретические значения характеристических температур, полученные по этим формулам, всегда расходятся с теми значениями, которые приходится брать для удовлетворительного согласования теории с опытом. Это отчасти объясняется, во-первых, вероятно, тем, что твердое тело является анизотропным и поэтому нужно было бы учитывать анизотропность тех физических констант, из которых желают вычислить характеристическую температуру; но учет анизотропности дело сложное и к тому же вряд ли он может дать благоприятные результаты, поскольку в действительности всякое твердое тело, с которым мы оперируем в лаборатории, представляет собой конгломерат мельчайших зерен неправильной формы и различной величины. Во-вторых, существенно, что характеристическая температура может быть выражена через модуль упругости; она пропорциональна корню квадратному из модуля упругости на удельный объем в степени 1/6, в связи с этим $\Theta$, строго говоря, является не константой, но слабой функцией температуры, отражающей температурное изменение модуля упругости.

Игнорирование зависимости $\Theta$ от $T$ приводит к неточности при выводе формул для теплоемкости (5.37) и (5.45). Действительно, при определении $C_v$ дифференцирование как функции Эйнштейна, так и функции Дебая всегда производят при неизменности характеристической частоты (или, что то же, при неизменности характеристической температуры). Но из выражения

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_\Theta dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_T d\Theta$$

следует, что

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_\Theta + \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_T \left(\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_v.$$

Если мы не учитываем второго члена этой формулы, то допускаем принципиальную неточность, которая хотя и не велика, но тем не менее может оказаться и не столь малой, чтобы можно было всегда этой неточностью пренебрегать.

При использовании и при попытках дальнейшего развития теории Дебая в особенности важно учитывать следующее. Дело в том, что в твердых телах, имеющих не атомную, а молекулярную структуру, в узлах кристаллической решетки находятся не отдельные атомы или ионы металла, а группы атомов. Например, решетка $CaCO_3$ построена из ионов Ca и ионов $CO_3$. При повышении температуры наряду с колебаниями частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, возникают колебания ядер атомов внутри каждой группы атомов. Так, например, для решетки $CaCO_3$ с повышением температуры возникают колебания ядер атомов углерода и кислорода в группе $CO_3$. Постепенное нарастание энергии этих колебаний приводит к увеличению внутренней энергии и отражается на значении теплоемкости и энтропии. В связи с этим Эйкен предложил, и это сделалось общепринятым, выражать термодинамические величины твердого тела совокупностью функций Дебая для частиц, расположенных в узлах кристаллических решеток, и функций Эйнштейна для внутримолекулярных вибраций в группах (например, в группах $CO_3$).

Однако дело сильно усложняется в случае тел химически сложного строения, где внутри каждой многоатомной группы, расположенной в узле кристаллической решетки, могут происходить многие колебания ядер атомов, составляющих эту группу, друг относительно друга. В этих случаях для точного учета постепенного температурного возбуждения вибраций ядер атомов к теориям Дебая и Эйнштейна оказывается необходимым присоединить те методы расчета, которые в настоящее время применяют в статистике многоатомных газов.

В связи с обзором статистических основ термодинамики твердых тел уместно отметить одно интересное обстоятельство, указанное Планком. Оно касается вопроса о приложимости формул Дебая в области сверхнизких температур. Как известно, закон кубов Дебая удовлетворительно передает ход теплоемкости при температурах 30, 20, 10 и даже меньше градусов Кельвина. Планк ставит вопрос, справедлив ли этот закон для предельно низких температур, и указывает, что как закон кубов, так и все вообще формулы, полученные переходом от суммирования к интегрированию, могут считаться справедливыми только для таких температур, которые значительно превышают характеристическую температуру тела, деленную на кубический корень из числа частиц:

$$T \gg \frac{\Theta}{\sqrt[3]{N}}. \qquad (5.49)$$

Таким образом, область применимости дебаевских формул при низких температурах неодинакова для тел различной величины: предельная темпе-

ратура тем более мала, чем больше размер тела. Например, для 1 *мг* серебра предельной температурой является $10^{-4^\circ}$ К; ниже этой температуры недопустимо пользоваться законом кубов Дебая. Дело в том, что переход от суммы, которую должна рассматривать статистика, к интегралу возможен только в том случае, когда два члена суммы достаточно близки друг к другу; близость их нарушается, когда не соблюдено указанное Планком неравенство. Планк подчеркивает, что и в области сверхнизких температур (тысячные доли градуса шкалы Кельвина) статистические формулы (в виде сумм без замены интегралом) остаются справедливыми, но из них с очевидностью следует, что в области этих сверхнизких температур энергия, энтропия и свободная энергия тела уже не пропорциональны числу частиц, а существенно зависят от размеров тела.

## КВАНТОВАЯ И КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИИ ГАЗОВ

### 5.15. Расчленение энергии и энтропии газов на составляющие

Вычисление энтропии и других термодинамических функций является для газов значительно более сложным, чем для твердых тел. Это объясняется прежде всего тем, что в теории твердых тел часто бывает можно ограничиться учетом одной только энергии колебаний, тогда как в теории газов (даже идеальных газов, когда мы пренебрегаем взаимодействием частиц) приходится учитывать по меньшей мере четыре вида энергии: 1) энергию поступательного движения молекул (поступательное движение имеет три степени свободы); 2) энергию вращения молекулы (ротационную энергию); здесь число степеней свободы зависит от формы молекулы: для шарообразных атомом можно игнорировать эту часть энергии; гантельные молекулы имеют две степени свободы вращения; молекулы несимметричной формы обладают тремя степенями свободы соответственно трем осям вращения; 3) энергию колебания ядер атомов друг относительно друга (вибрационную энергию); 4) энергию электронную, т. е. энергию состояния электронной оболочки молекулы. Конечно, учет электронной энергии молекул важен только при тех достаточно высоких температурах, когда имеет место оптическое возбуждение молекул.

В основу расчета энтропии газов кладется следующее положение. Предполагается, что термодинамическая вероятность состояния газа слагается из трех множителей: первый множитель характеризует состояние поступательного движения, второй — состояние колебательного и вращательного движений и третий множитель — состояние электронной оболочки:

$$W = W_{\text{поступ}} W_{\text{вращ. кол}} W_{\text{эл}}.$$

Известно, что вероятность какой-либо совокупности событий представляется произведением вероятностей отдельных событий, когда эти события независимы. Это — *теорема умножения вероятностей*.

Таким образом, в основе вычисления энтропии газов лежит идея, что состояние газа в смысле поступательного движения молекул можно считать независимым от его состояния в смысле вращения молекул и колебаний ядер внутри молекул, а также от его состояния в смысле уровней электронных оболочек молекул. Вероятно, это не в полной мере справедливо, однако иного пути справиться с теми сложными задачами, которые возникают перед нами, мы пока не имеем. Приходится это положение принимать как гипотезу, результаты которой, нужно сказать, неплохо оправдываются. Важно отметить, что состояния вращения молекул и колебаний ядер невозможно вполне расчленить друг от друга; поэтому, строго говоря, нельзя представить термодинамическую вероятность как произведение четырех в достаточной мере

независимых сомножителей. Мы увидим в дальнейшем, что энергетические уровни вращения молекул связаны с энергетическими уровнями колебания ядер.

В связи со сказанным энтропию газа можно рассматривать как сумму составляющих, характеризующих: во-первых, поступательное движение молекул, во-вторых, вращательное и колебательное движения и, в-третьих, электронное состояние молекул:

$$S = S_{\text{поступ}} + S_{\text{вращ. кол}} + S_{\text{эл}}.$$

Это очевидно, так как энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности, а логарифм произведения равен сумме логарифмов сомножителей.

Таким образом, задача вычисления энтропии газа расчленяется на три самостоятельные задачи: на расчет той части энтропии, которая характеризует поступательное движение, на расчет той части энтропии, которая характеризует вращение молекул и колебание атомных ядер, и той части энтропии, которая характеризует состояние электронной оболочки. Нужно сказать, что вторую из этих составляющих,— оставляя без внимания сделанное выше замечание,— ради упрощения нередко вычисляют как сумму двух слагаемых: $S_{\text{вращ}} + S_{\text{кол}}$.

### 5.16. Составляющие энергии и энтропии, зависящие от поступательного движения молекул

В теории газов наибольшую сложность представляет, пожалуй, квантование поступательного движения молекул. Но отрадно, что вопрос о квантовании поступательного движения возникает только для столь низких температур или же для настолько больших концентраций, которые до сих пор ни в каких экспериментальных исследованиях не были реализованы. Например, для одноатомного газа с молекулярным весом $M$ вопрос о квантовании поступательного движения можно, как показывает теория, игнорировать, если температура и объем газа еще настолько велики, что удовлетворено следующее неравенство:

$$\frac{v\,(MRT)^{3/2}}{Nh^3} \gg 1,$$

где $v$ — объем в $см^3$. Это неравенство удовлетворяется даже при весьма малых температурах и при сравнительно больших концентрациях. Область температур и концентраций, выходящая за пределы указанного неравенства, носит название области *вырождения газов*. В области вырождения газов (и только в ней) имеется некоторая разноречивость в выводах разных авторов в связи с вопросом о квантовании поступательного движения: теория, разработанная Планком, не совпадает с теорией Бозе и Эйнштейна, а также с теорией, созданной Ферми и Дираком. Однако в аспекте волновой механики и теория Бозе — Эйнштейна, и теория Ферми — Дирака одновременно находят себе приложение. Волновая механика устанавливает критерии, по которым в зависимости от строения ядер атомов для одного рода молекул приложима статистика Бозе — Эйнштейна, а для другого рода молекул — статистика Ферми — Дирака. Вырождение газов пока имеет чисто теоретический интерес и прикладного значения не представляет, поскольку вся эта область лежит пока за пределами, доступными для проверки опытом. Поэтому мы не будем рассматривать эту проблему в нашем курсе.

Если не вводить квантование для поступательного движения, т. е. исключить область вырождения, то внутренняя энергия поступательного

движения может быть принята равной

$$U = E_0 + \frac{3}{2} RT.$$

Здесь $E_0$ — *нулевая энергия*. (По статистике Ферми — Дирака энергия одноатомного идеального газа при абсолютном нуле в области вырождения не равна нулю и обратно пропорциональна квадрату среднего расстояния между молекулами газа.)

Я не буду останавливаться на вычислении суммы состояний для поступательного движения. Эти выкладки можно найти в любом курсе теоретической физики или статистики. Для одного моля газа сумма состояний равна

$$Q^*_{\text{поступ}} = \left[ e \left( \frac{\sqrt{2\pi mk}}{h} \right)^3 \frac{vT^{3/2}}{N_A} \right]^{N_A} e^{-\frac{E_0}{kT}}. \qquad (5.50)$$

Здесь $m$ — масса молекулы. Постоянная Планка входит в этот расчет не вследствие квантования поступательного движения, а как величина, определяющая единицу фазового объема. Учитывая, что сумма состояний по энергетическим уровням отдельных частиц может быть получена из (5.50) извлечением корня $N_A$-й степени (см. (5.29)), и заменяя $v$ через $N_A kT/p$, находим, что

$$Q = \left[ e \left( \frac{\sqrt{2\pi mk}}{h} \right)^3 k \frac{T^{5/2}}{p} \right] e^{-\frac{E_0}{RT}}. \qquad (5.51)$$

По формуле (5.23) это дает следующее выражение для энтропии:

$$S_{\text{поступ}} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p + S^\circ_{\text{поступ}}, \qquad (5.52)$$

причем сразу обнаруживается значение *энтропийной константы* $S^\circ_{\text{поступ}}$

$$S^\circ_{\text{поступ}} = R \ln e^{5/2} \left( \frac{\sqrt{2\pi mk}}{h} \right)^3 k \qquad (5.53)$$

(в формулу энтропийной константы основание натуральных логарифмов входит не в первой степени, как в выражении для $Q$, а в степени 5/2, так как отношение $U/T$, входящее в статистическое выражение энтропии, содержит член $3/2R$, который можно представить как $R \ln e^{3/2}$).

Уравнение (5.53) известно как *уравнение Тетродэ* (1912 г.). Оно определяет только ту часть энтропийной константы, которая зависит от поступательного движения. В целом энтропийная константа физически означает энтропию газа при температуре, равной единице, и при давлении, равном единице (тогда первые два члена в формуле энтропии исчезают). Таким образом, энтропийная константа оказывается зависящей от единиц давления и температуры (и от массы газа). Нам придется дальше подробно говорить об энтропийных константах, и тогда мы вернемся к формуле Тетродэ. Сейчас, ограничиваясь сказанным, перейдем к пояснению расчета других составляющих энергии и энтропии, зависящих от вращения молекул, колебания ядер и электронного состояния молекул.

Прежде всего надо отдать себе отчет, какие экспериментальные данные приносят нам точные сведения об указанных составляющих энергии.

## 5.17. Методы экспериментального исследования энергетических уровней вращения молекул, колебания ядер и электронного состояния молекул

Известно, что о внутриатомной энергии мы имеем точные сведения благодаря анализу линейчатых спектров атома. Современная физика характеризуется исключительными достижениями в расшифровке атомных спектров и высокой степенью наших познаний о возможных состояниях атомов, определяемых перемещениями валентных и глубинных электронов с одного энергетического уровня на другой.

Что касается молекул, то и здесь самым надежным и, в сущности, единственно точным экспериментальным источником сведений об энергетических уровнях является также оптика, но уже не линейчатые спектры, которые характеризуют состояние атомов, а так называемые *полосатые*, или, иначе, *молекулярные спектры*. Молекулярные спектры получили название полосатых потому, что они состоят из ряда полос, слагающихся из отдельных линий, причем линии в полосах сгущаются к одной стороне. Характерным является, во-первых, положение совокупности полос в спектре в смысле участка, который они занимают: находятся ли они близко к видимой части спектра или в далекой инфракрасной области. Во-вторых, характерно распределение отдельных полос в самом полосатом спектре. Наконец, в-третьих, характерно распределение отдельных линий внутри каждой полосы. Этим трем характерным сторонам полосатого спектра и отвечают три вышеуказанные составляющие энергии. Возбуждение электронных уровней молекулы сразу сильно сказывается на положении всего полосатого спектра, перемещая его в целом в область более коротких волн. Изменение энергии колебания ядер сказывается на положении отдельных полос внутри полосатого спектра, т. е. на положении отдельных групп линий. И наконец, изменение энергии вращения молекулы сказывается на положении отдельных линий внутри каждой группы.

Практически весьма важен *метод комбинационного рассеяния света*, который позволил переместить спектральный эффект, вызываемый вибрацией ядер, из далекой инфракрасной области, где изучение его затруднено, в область, легко доступную для фотографирования. В этом случае наблюдается рассеивание монохроматического света, например света ртутной лампы в жидкости или газе. Когда наблюдают такой рассеянный монохроматический свет, то обнаруживается, что рядом с линиями этого монохроматического света, например линиями ртутной лампы, появляются новые линии, возникающие вследствие колебаний ядер, причем частота $\nu_R$ этих линий равна сумме частоты $\nu_0$ монохроматического света и одной из собственных частот $\nu_s$ колебаний ядра:

$$\nu_R = \nu_0 + \nu_s. \tag{5.54}$$

Таким образом, изучение спектра комбинационного рассеяния света непосредственно дает сведения о собственных частотах колебаний ядер. Не удивительно, что этому явлению в настоящее время посвящены тысячи исследований. В известной мере явление комбинационного рассеяния света аналогично модуляции, имеющей место в радиопередачах, когда на частоту основных («несущих») волн передающей станции налагается частота звуковых колебаний. Изучение спектров комбинационного рассеяния света и их расшифровка наряду с изучением самих полосатых спектров и составляет экспериментальную основу, на базе которой производится расчет энергии и энтропии газов. Естественно, что все авторы, которые занимались этими расчетами, стремились построить саму методику расчета так, чтобы она была возможно лучше приспособлена к экспериментальной базе, из которой приходится исходить.

По численным значениям на первом месте стоит энергия электронного состояния, изменение которой перемещает весь полосатый спектр из одной области в другую, на втором месте — энергия колебания ядер, которая отражается на положении полос молекулярного спектра, на третьем месте — энергия вращения, изменение которой характеризует положение отдельных линий. В смысле же температурной зависимости важность этих составляющих энергии является о б р а т н о й. Малейшее изменение температуры довольно сильно влияет на энергию вращения. Поэтому температурное изменение энергии вращения входит существенным слагаемым в величину теплоемкости. Менее сильно влияет изменение температуры на энергию колебания ядер, и требуется несравненно большее повышение температуры, чтобы изменить состояние электронной оболочки молекул.

### 5.18. Энергетические уровни вращения молекул и колебания ядер

По теории, основанной на волновой механике, энергия вращения $\varepsilon_r$ гантельной молекулы выражается формулой

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} m(m+1). \tag{5.55}$$

Здесь $I$ — момент инерции молекулы. Вращательное квантовое число $m$ пробегает последовательно все значения чисел натурального ряда (0, 1, 2, 3, ...). Для «основного» электронного состояния молекулы статистические веса $g_m$ этих энергетических уровней в простейшем случае пропорциональны нечетным числам натурального ряда (1, 3, 5, ...)

$$g_m = \frac{(2m+1)}{\sigma}. \tag{5.56}$$

Возбуждение электронного состояния влияет на статистические веса уровней вращения. Величина $\sigma$ есть так называемое *число симметрии*. Ради упрощения мы ввели число симметрии и в формулу для статистического веса $g_m$. В действительности дело обстоит сложнее: при симметрии молекулы часть энергетических уровней выпадает: число симметрии входит не в выражение для $g_m$, а появляется при вычислении суммы состояния $Q_{\text{вращ}}$ и показывает, какая часть энергетических уровней вращения выпадает вследствие симметрии молекулы и какая часть уровней (а именно $1/\sigma$ общего числа уровней) сохраняется. Число симметрии для молекул, построенных из разнородных атомов, равно единице. Для молекул типа $H_2$, $N_2$, $O_2$ (а также $CO_2$, $H_2O$), когда имеются два одинаковых атома, число симметрии $\sigma = 2$. Для более сложных молекул число симметрии может оказаться значительным, например для метана $\sigma = 12$.

Число симметрии ($\sigma > 1$) проявляется в полосатых спектрах в закономерном изменении интенсивности линий в полосах (например, за сильной линией следует слабая, потом опять сильная и т. д.). Вследствие влияния симметрии некоторые линии могут отсутствовать в спектре.

Для молекулы, не линейной, но вместе с тем не столь сложной, чтобы приходилось учитывать все три момента инерции, а имеющей симметрию типа эллипсоида с двумя моментами инерции $I_1$ и $I_2$, выражение энергии вращения, даваемое квантовой теорией, значительно усложняется, а именно оказывается, что энергетический уровень вращения характеризуется двумя квантовыми числами $m$ и $n$:

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi}\left[\frac{1}{I_1} m(m+1) + \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_1}\right) n^2\right]. \tag{5.57}$$

Еще более сложным и в некоторых отношениях спорным является выражение энергии вращения для самого общего случая — несимметричной мо-

лекулы, имеющей три различных по величине момента инерции. Но в особенности дело усложняется тем, что энергия вращения зависит от состояния колебаний ядер, причем эта зависимость не является простой и учесть ее удается только в первом приближении. Суть этой зависимости заключается в следующем.

Ядра колеблются *ангармонически*. Это означает, что силы отталкивания между ядрами возрастают при их сближении быстрее, чем убывают при их удалении. В связи с этим два колеблющихся ядра по мере роста энергии колебания постепенно удаляются друг от друга в том смысле, что среднее по времени расстояние между ними становится больше; здесь дело обстоит так же, как в случае теплового расширения в кристаллической решетке. Но если увеличивается среднее расстояние между ядрами, то соответственно меняется и момент инерции, который пропорционален квадрату среднего расстояния между ядрами. Таким образом, колебательное движение ядер изменяет (понижает) энергетические уровни вращения. Учесть это влияние для простейшего случая гантельной молекулы не представляется трудным, и это сделано. Труднее точно учесть это влияние в случае сложных молекул, когда имеется несколько моментов инерции, на величине которых по-разному отражается колебательное движение ядер.

Имея формулу для уровней энергии и зная статистические веса этих уровней, можно вычислить сумму состояний

$$Q_{\text{вращ}} = \sum g_{m,n} e^{-\frac{\varepsilon_r(m,n)}{kT}}. \qquad (5.58)$$

С указанной целью следует произвести суммирование по всем энергетическим уровням, т. е. для пробега квантовых чисел $m$ и $n$ от нуля до достаточно больших значений. Это суммирование представляет собой учет того, что отдельные молекулы находятся на различных энергетических уровнях соответственно равновесному распределению по $e$-теореме Больцмана. Ясно, что выполнение такого суммирования представляет собой дело тем более сложное, чем сложнее квантовая формула для уровней энергии.

Энергия колебания выражается квантовой формулой, на первый взгляд более простой, чем формула для вращения, а именно:

$$\varepsilon_s = h\left[\nu\left(v+\tfrac{1}{2}\right) - \nu x\left(v+\tfrac{1}{2}\right)^2\right]. \qquad (5.59)$$

Здесь величина $\nu$ есть *собственная частота* колебаний ядер друг относительно друга. Произведение же $\nu x$, стоящее перед вторым членом, есть так называемая *константа ангармоничности*. Как значение $\nu$, так и значение $x$ могут быть найдены из спектральных данных. Величина $v$ есть колебательное квантовое число, которое может принимать все значения натурального ряда чисел (0, 1, 2, 3, ...). По выводам волновой механики определяющей величиной здесь являются полуцелые квантовые числа, поэтому в приведенной формуле число $v$ поставлено в сумме с половиной. Эта формула представляет собой разложение в ряд энергии колебания по квантовому числу. Доказано, что с большой точностью можно ограничиться, как это и сделано в формуле (5.59), первыми двумя членами ряда. Получается довольно простая формула. Но если при вычислении суммы состояния для вращательного движения приходится рассматривать вращение вокруг двух осей и в самом сложном случае — вокруг трех пространственных осей, то для вычисления суммы состояний колебательного движения ядер атомов друг относительно друга неизбежно предстоит учесть все возможные колебания ядер друг относительно друга, т. е. не одну совокупность уровней, определяемых квантовым числом $v$ по формуле (5.59), но целый ряд таких совокупностей уровней, отличающихся друг от друга числовыми значениями собственной частоты колебания ($\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$, ...) и констант ангармоничности. Если имеется

только одно колебание, то статистические веса всех уровней равны единице ($g_{s,v} = 1$ при всех $v$). Когда имеется ряд колебаний, то вопрос о статистических весах уровней требует специального исследования.

Спрашивается, сколько и какие колебания ядер могут происходить в молекуле, состоящей из $n$ атомов? Система, состоящая из $n$ частиц, имеет $3n$ степеней свободы движения. Из этих $3n$ степеней свободы нужно вычесть три степени свободы поступательного движения и максимально три степени свободы вращательного движения для несимметричных молекул или же две степени свободы вращательного движения для молекул симметричных. На колебания ядер приходится $3n - 6$ степеней свободы для несимметричных молекул и $3n - 5$ степеней свободы для симметричных молекул. Таким образом, каждая несимметричная молекула имеет не одну частоту колебаний ядер $\nu_1$, а $3n - 6$ частот, отличных друг от друга, $3n-6$ значений констант ангармоничности и $3n-6$ рядов энергетических уровней, которые все должны быть учтены при вычислении суммы состояний.

В настоящее время для систематики колебаний ядер широкое применение получили представления, развитые Мекке в 1930 г. На первый взгляд может показаться, что эти представления чрезмерно упрощают вопрос; поэтому они способны вызвать к себе некоторое недоверие, однако практика показала, что они вполне приемлемы. Согласно Мекке, химическую связь между двумя атомами внутри молекулы в отношении колебания атомов можно характеризовать двумя константами упругости: растяжения и изгиба. Таким образом, валентная связь двух атомов может быть в известной мере уподоблена упругому стержню, который способен испытывать растяжение и изгиб. В соответствии с этим внутримолекулярные колебания ядер друг относительно друга в настоящее время классифицируют на *валентные колебания* ($\nu$-колебания), подразумевая под этим продольные изменения расстояний между ядрами, т. е. как бы растяжение и сжатие упругого стержня, характеризующего собой валентную связь, и *деформирующие колебания* ($\delta$-колебания).

Эти деформирующие колебания можно себе представить как поперечные колебания стержня, характеризующего валентную связь, т. е. поперечное смещение ядер друг относительно друга.

Представления Мекке позволяют в известной мере разобраться в многообразии колебаний ядер сложных молекул, упрощенно заменив валентные связи как бы упругими стержнями. Конечно, это скорее дело оптики, чем термодинамики, поэтому я не стану подробно останавливаться на этом вопросе и упомяну только, что по характеру симметрии колебания делят на *симметричные* ($s$-колебания) и *несимметричные* ($a$-колебания), имея в виду симметричность молекулы по отношению к воображаемому стержню валентности. Наконец, симметричные колебания в свою очередь делят на $\pi$-колебания и $\sigma$-колебания, причем под первыми ($\pi$-колебания) подразумевают такие колебания, когда электрический момент колеблется параллельно оси симметрии молекулы, а под вторыми ($\sigma$-колебания)—такие, когда электрический момент колеблется перпендикулярно к оси симметрии. В молекуле, не имеющей форму кольца и состоящей из $n$ атомов, мы должны представить себе $n - 1$ стержней валентности. В такой молекуле может происходить $n - 1$ продольных (валентных) колебаний ядер, и поскольку общее число колебаний $3n - 6$, то, стало быть, в такой молекуле может происходить $2n - 5$ поперечных (деформирующих) колебаний ядер. Зная расположение атомных ядер в молекуле, все же нелегко бывает разобраться в довольно сложной картине колебаний атомных ядер. Здесь может принести пользу изучение колебаний атомных ядер на моделях, испытанное в 1930 г. Каттерингом на моделях углеводородных молекул.

Такая классификация, несмотря на ее кажущуюся искусственность, оказывается весьма полезной, в особенности для изыскания правил, определяющих статистические веса энергетических уровней различных колебаний;

эта задача, разрешаемая методами теории квантов, бесспорно требует определенной классификации колебаний; практика показала, что классификация Мекке является простейшей и вполне пригодной для указанной цели.

### 5.19. Вычисление составляющих энергии и энтропии, зависящих от вращения молекул и колебания атомных ядер

Итак, что же нужно знать для вычисления тех частей энергии и энтропии, которые зависят от вращательной и колебательной энергии? Мы видим, что, во-первых, необходимо определить из оптических данных величину *моментов инерции* молекулы $I_1$, $I_2$ и $I_3$. Эти константы входят в формулу энергетических уровней вращения. Во-вторых, необходимо знать *собственные частоты* всех возможных ($3n - 6$ или $3n - 5$) колебаний, колебаний $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ и т. д. и столько же *констант ангармоничности* $x_1, x_2, x_3$ и т. д. Все эти сведения для вычисления суммы состояний мы должны почерпнуть из оптики.

Дальше, в соответствии с правилами квантовой теории, мы должны установить для каждого данного вида энергетических уровней — вращательных и колебательных — *статистические веса*, которые входят в выражение суммы состояний, или, как часто говорят, применяя оптический термин, мы должны определить *мультиплетность энергетического уровня*. Это задача далеко не простая и подчас спорная в смысле итогов решения. После этого остается выполнить технически довольно утомительное вычисление суммы состояний

$$Q_{\text{вращ. кол}} = \sum g_{m,n} e^{-\frac{\varepsilon_r(m,n)}{kT}} + \sum_{(\text{для } \nu_1)} g_v e^{-\frac{\varepsilon_s(v)}{kT}} + \sum_{(\text{для } \nu_2)} g_v e^{-\frac{\varepsilon_s(v)}{kT}} + \ldots \tag{5.60}$$

Очевидно, что этот процесс суммирования может быть выполнен только тогда, когда мы зададимся определенной температурой. Так как квантовое число входит в отрицательный показатель степени, то с увеличением квантового числа члены каждой суммы в (5.60) довольно быстро убывают; количество членов по пробегу квантовых чисел, которое нужно учесть в каждой из этих сумм, производя операцию суммирования, определяется той степенью точности, с которой желают произвести расчет. Если нас интересует изменение суммы состояний через каждые сто градусов в интервале от 100 до 1000° С, то, поскольку каждый раз в показатели степени всех членов суммы будет входить новое значение температуры, придется 10 раз повторить длительную операцию суммирования.

Когда для какой-либо температуры найдено числовое значение указанной суммы состояний, то по формуле (5.24) уже легко установить значение той составляющей свободной энергии газа при этой температуре, которая определяется вращением молекул и колебанием ядер:

$$F_{\text{вращ. кол}} = RT \ln Q_{\text{вращ. кол}}. \tag{5.61}$$

Что же касается внутренней энергии, а также и энтропии, в выражение которой (5.23) входит отношение внутренней энергии к температуре, то для их вычисления, к сожалению, приходится заново производить операцию суммирования, так как в формуле внутренней энергии (5.27) все члены, такие же как и в сумме состояний, умножены на величину энергии уровня (5.27).

Для расчета составляющей теплоемкости, зависящей от вращения молекул и колебания ядер, приходится для каждой температуры вычислять

третью сумму. Действительно, поскольку для газов $U = f(T)$ и $C_v = dU/dT$, то из (5.27) следует, что

$$C_v = R\left[\frac{1}{Q}\sum\left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)^2 g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} - \frac{1}{Q^2}\left(\sum\frac{\varepsilon_i}{kT} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}\right)^2\right] \qquad (5.62)$$

(второй член здесь появился в результате дифференцирования суммы состояний, входящей в вышеуказанное выражение внутренней энергии). Очевидно, что полученное уравнение для теплоемкости можно переписать следующим образом:

$$C_v = \frac{R}{(kT)^2}\left[\frac{1}{Q}\sum\varepsilon_i^2 g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} - \left(\frac{U}{N}\right)^2\right]. \qquad (5.62')$$

Итак, мы видим, что расчет термодинамических величин ($U$, $C_v$, $S$, $F$) для каждой температуры сводится к вычислению трех сумм:

$$\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \qquad \sum\varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \qquad \sum\varepsilon_i^2 g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

Чтобы учесть, как через каждые сто градусов в интервале от 0 до 1500° С изменяются термодинамические свойства одного какого-либо газа вследствие вращения молекул и колебания атомных ядер, требуется произвести $3 \cdot 16 = 48$ операций суммирования, причем для подготовки каждой из этих 48 операций суммирования нужно проделать двадцать — тридцать арифметических действий (умножений, возведений в степень), т. е. всего круглым счетом нужно выполнить около полутора тысяч действий. Естественно, что эта процедура технически утомительна, но, тем не менее, для термодинамики в ее современном состоянии она в той или иной модификации неизбежна, потому что другого точного способа теоретического вычисления энергии, теплоемкости и энтропии газов нет. Разумеется, замена суммирования интегрированием, допустимая при близости по величине соседних членов указанных сумм,— что иногда имеет место,— приводит к значительному упрощению выкладок (однако обычно при такой замене приходится вводить ряд поправок, которые вновь вносят усложнение).

Американские физико-химики Джонстон и Дэвис разработали технику этих расчетов. В 1933 г. они напечатали ряд статей, посвященных расчету энергии, теплоемкости и энтропии газов указанным способом. Некоторое упрощение этого метода, которое они нашли возможным применить, и обсуждение деталей (которых, естественно, в своем общем обзоре я не могу коснуться) они дают в 1934 г. Попутно с ними Гордон и Барнес усовершенствовали технику расчетов подобного рода, в частности составили некоторые вспомогательные таблицы.

Указанными и другими авторами рассчитаны энтропия, энергия, теплоемкости и свободная энергия ряда газов. Обычно эти расчеты выполнялись через сто градусов, примерно до 1000° С. Результаты таких расчетов табулируются, но пользование таблицами не для всех целей удобно, поэтому часто результаты расчетов аппроксимируют в виде формул, причем обычно применяют функции Эйнштейна, которые были нами рассмотрены в предыдущем разделе данной главы. Например, энтропию (аналогично и другие величины) выражают формулой

$$S = S^* + \sum S^{\text{Эйнш}}\left(\frac{\Theta}{T}\right). \qquad (5.63)$$

В этом выражении $S^*$ определяется уравнением (5.52), если сумма функций Эйнштейна аппроксимирует и вращательную и колебательную составляющие энтропии. Если же (как обычно поступают при более высоких темпера-

турах) сумма функций Эйнштейна аппроксимирует только колебательную составляющую энтропии, а вращательное движение считается полностью возбужденным, то $S^*$ учитывает по классической теории энтропию поступательного и вращательного движений:

$$S^* = C_p \ln T - R \ln p + S_0.$$

Энтропийная константа $S_0$ в этом случае превышает величину, устанавливаемую формулой Тетродэ на слагаемую константы, определяемую вращательным движением. Подробнее об энтропийных и химических константах будет сказано дальше (см. стр. 171).

Знак суммы перед функцией Эйнштейна указывает, что подыскивается несколько значений характеристической температуры $\Theta$, по большей части два (иногда три — для более широкого температурного интервала) и дважды (или трижды) повторяется функция Эйнштейна с различным значением аргумента $\Theta$. Числовые значения $\Theta$ выбирают таким образом, чтобы сумма двух (трех) функций Эйнштейна с возможно большей точностью передавала табличные данные. Эта общепринятая аппроксимация формул будет рассмотрена подробнее в разделе о квазиклассической теории газов.

### 5.20. Составляющие энергии и энтропии, зависящие от электронного состояния молекул

Нам остается рассмотреть метод вычисления тех слагаемых энергии и энтропии, которые определяются состоянием электронной оболочки атомов и молекул.

Электронные уровни довольно далеки друг от друга; в связи с этим число членов, которые надо учитывать в сумме состояний, мало́. Поэтому в формулах, устанавливающих температурное изменение энергии и энтропии, оставляют несколько главных членов суммы состояний, не производя вперед операции численного сложения и не подыскивая каких-либо более простых функций, аппроксимирующих сумму состояний. Однако рационально сделать преобразование суммы состояний, чтобы для вычисления энтропии достаточно было знать разности энергии смежных электронных состояний молекулы.

В сумме состояний (5.25)

$$Q = \sum_{i=0} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

индекс $i$ пробегает все значения квантового числа, начиная от нуля. Первый член этой суммы

$$g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}},$$

где $\varepsilon_0$ — энергия низшего квантового уровня (основного состояния), а $g_0$ — его статистический вес. Очевидно, сумму состояний можно переписать и таким образом:

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left[ g_0 + \sum_{i=1} g_i \exp\left( -\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT} \right) \right].$$

Введем теперь характеристическую температуру возбуждения электронных уровней молекулы

$$\Theta = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{k}. \qquad (5.64)$$

Сумму электронных состояний $Q_{эл}$ взятую без множителя, зависящую от нулевой электронной энергии, принято обозначать через $g$:

$$g = g_0 + \sum_{i=1} g_i e^{-\frac{\Theta_i}{T}}. \tag{5.65}$$

Если подставить сумму состояний в формулу (5.22), то множитель, который стоит перед суммой состояний, после логарифмирования даст величину $-N\varepsilon_0/T$, т. е. нулевую электронную энергию, деленную на температуру. Этот член мы объединим со вторым членом выражения энтропии, обозначив энергию возбуждения электронного состояния молекул через $\Delta U_{эл}$:

$$\Delta U_{эл} = U_{эл} - E_0. \tag{5.66}$$

Тогда получается следующая, применяемая в расчетах, формула энтропии:

$$S_{эл} = R \ln \left( g_0 + \sum_{i=1} g_i e^{-\frac{\Theta_i}{T}} \right) + \frac{\Delta U_{эл}}{T}. \tag{5.67}$$

Сделаем аналогичное, столь же простое преобразование формулы (5.27). Энергию возбуждения электронного состояния молекул (5.66) можно записать в виде

$$\Delta U_{эл} = U_{эл} - E_0 = \sum_{i=0} \varepsilon_i N_i - \varepsilon_0 N.$$

Поскольку $N$ можно представить как $\Sigma N_i$, то, очевидно,

$$\Delta U_{эл} = \sum_{i=0} (\varepsilon_i - \varepsilon_0) N_i,$$

где

$$N_i = \frac{N}{Q_{эл}} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

Стало быть,

$$\Delta U_{эл} = \frac{N}{Q_{эл}} \sum_{i=0} g_i (\varepsilon_i - \varepsilon_0) e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \tag{5.66'}$$

Подставляя (5.65) и вводя множитель $e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ под знак суммы с тем, чтобы перейти в обозначениях к характеристическим температурам, получаем окончательно

$$\Delta U_{эл} = \frac{RT \sum_{i=1} g_i \frac{\Theta_i}{T} e^{-\frac{\Theta_i}{T}}}{g_0 + \sum_{i=1} g_i e^{-\frac{\Theta}{T}}}. \tag{5.66''}$$

Сопоставление (5.65) и (5.66″) приводит к заключению, что знаменатель в (5.66″) есть $g$, а сумма, стоящая в числителе, равна $dg/dT$. Стало быть,

$$\frac{\Delta U_{эл}}{T} = RT \frac{d \ln g}{dT}. \tag{5.68}$$

Вследствие этого электронные составляющие всех основных термодинамических величин можно представить так:

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{эл}} &= RT^2 \frac{d \ln g}{dT}, \\ C_{v\ \text{эл}} &= RT \left( 2 \frac{d \ln g}{dT} + T \frac{d^2 \ln g}{dT^2} \right), \\ S_{\text{эл}} &= R \ln g + RT \frac{d \ln g}{dT}, \\ F_{\text{эл}} &= RT \ln g. \end{aligned} \tag{5.69}$$

Уравнения (5.65) — (5.69) на первый взгляд кажутся довольно громоздкими, но в действительности для расчета более просты, чем аналогичные уравнения для составляющих, зависящих от вращательного движения молекул и от колебания ядер. Как уже упоминалось, уровни энергии электронного состояния молекул отстоят друг от друга, в смысле численных значений, значительно дальше, чем энергетические уровни колебательного, а тем более вращательного движения. В случае вращательного движения уровни энергии столь близки, что вычисление суммы состояний можно проводить интегрированием с введением некоторых поправок; в случае колебательного движения нужно проводить операцию суммирования и учитывать значительное число членов; в случае электронного состояния, вследствие того, что энергетические уровни дальше расположены друг от друга, можно по большей части ограничиться одним, двумя, тремя членами в выражении суммы состояний. Поэтому расчет электронных составляющих термодинамических величин насложен.

Чтобы показать, что это действительно так, рассмотрим пример. Пусть для некоторого рода молекул по спектроскопическим данным установлены такие термы электронного состояния оболочки, которым соответствуют характеристические температуры $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \ldots$ По правилам квантовой механики установим статистический вес $g_i$ каждого энергетического уровня. Далее допустим, что нас интересует область температур, которая не превышает четверти первой характеристической температуры возбуждения:

$$T < \frac{1}{4} \Theta_1.$$

Тогда член, который соответствует первому уровню электронного возбуждения молекулы, численно выразится так:

$$e^{-\frac{\Theta_1}{T}} = e^{-4} \approx 0{,}018.$$

Следовательно, в области температур, не превышающих четверти первой характеристической температуры, можно с точностью до 2% вообще не учитывать электронного возбуждения и ограничиться в сумме состояний только одним членом, относящимся к нормальному (основному) состоянию молекулы. В этом случае электронная составляющая энтропии равна

$$S_{\text{эл}} \approx R \ln g_0. \tag{5.70}$$

Правда, нужно отметить, что у большинства газов первая характеристическая температура обычно невелика, поэтому такое простое выражение энтропии электронного состояния применимо только при низких температурах.

Допустим теперь, что интересующая нас температура в 30 раз больше, чем характеристическая температура первого уровня возбуждения, и меньше, чем четверть характеристической температуры второго уровня возбуждения:

$$\frac{1}{4} \Theta_2 > T > 30\, \Theta_1.$$

Тогда член, который содержит в себе показателем первую характеристическую температуру, равняется 0,966, т. е. близок к единице. Что касается члена, содержащего вторую характеристическую температуру, то, по только что показанному, с точностью до 2% его можно уже не учитывать. Следовательно, в этом случае с точностью до 3—4% энтропия электронного состояния представится таким простым выражением:

$$S_{эл} \approx R \ln (g_0 + g_1) + \frac{R\Theta_1}{T} \frac{g_1}{g_0 + g_1}. \qquad (5.71)$$

Если обратиться к оптическим данным для различных газов, то оказывается, что в большом числе случаев можно пользоваться или (5.70), или (5.71), и, значит, свести общие уравнения (5.69) к простым формулам.

Например, для паров бора характеристическая температура $\Theta_1 = 21{,}5°$, а следующая характеристическая температура $\Theta_2 \approx 57\,000°$ К — интервал громадный. Поэтому для паров бора можно в интервале температур от 0 до 5° К считать, что энтропия электронного состояния определяется по (5.70), где $g_0 = 2$. В интервале температур от 650 до 13 000° К можно пользоваться (5.71), причем $g_1 = 4$. Так что

$$S_{эл} = R \ln 6 + \frac{10{,}7R}{T}.$$

В промежутке же от 5 до 650° К приходится пользоваться формулой

$$g = 2 + 4e^{-\frac{21.5}{T}}.$$

Для паров железа обычно учитывают четыре характеристические температуры, которые лежат довольно близко друг к другу: $\Theta_1 = 600°$ К, $\Theta_2 = 1010°$ К, $\Theta_3 = 1270°$ К и $\Theta_4 = 1410°$ К. Но $\Theta_5$ уже лежит в области десятков тысяч градусов. Поэтому в сумме состояний нужно учитывать только четыре члена, что не является затруднительным. Статистические веса равны: $g_0 = 9$, $g_1 = 7$, $g_2 = 5$, $g_3 = 3$ и $g_4 = 1$. До 150° К можно пользоваться (5.70)

$$S_{эл} = R \ln 9,$$

а для температур выше 150° К приходится применять уравнения (5.69), причем вплоть до температур порядка 3000° К можно считать, что

$$g = 9 + 7e^{-\frac{600}{T}} + 5e^{-\frac{1010}{T}} + 3e^{-\frac{1270}{T}} + e^{-\frac{1410}{T}}.$$

Ограничиваясь сказанным в отношении характеристики современного состояния проблемы вычисления энтропии и других величин статистическими методами, перейдем к проблеме энтропийных и химических констант и в связи с этим к квазиклассическим формулам для энтропии.

### 5.21. Квазиклассическая теория газов

Главное различие классической и квантовой статистик заключается в том, что квантовая статистика отрицает классический закон равномерного распределения энергии по степеням свободы. Известно, что по классической теории на каждую степень свободы на моль должна приходиться энергия, равная половине $RT$ или половине $kT$, если иметь в виду в среднем отдельную частицу. С точки зрения квантовой статистики этот закон верен только для достаточно больших температур, когда данная степень свободы является, как говорят, *полностью возбужденной*. При температурах же недостаточно высоких по квантовой статистике на каждую степень свободы приходится

энергия меньшая, определяемая на основе общего статистического выражения (5.27), которое в частном случае осцилляторов приводит, как было показано, к формуле Планка.

Можно посмотреть на дело со следующей точки зрения. По мере роста температуры возбуждаются (сначала частично, а потом полностью) вначале преимущественно одни, затем другие степени свободы. Прежде всего при самых низких температурах полностью возбуждаются три степени свободы поступательного движения. Я уже отмечал, что неполное возбуждение этих степеней свободы имеет место только в той области крайне низких температур, которая носит название области вырождения газов; это — доли градуса близ абсолютного нуля. Поэтому практически всегда можно пользоваться классическими выражениями энергии и энтропии поступательного движения, считая, что для поступательного движения закон равномерного распределения энергии по степеням свободы всегда справедлив. При довольно низких температурах (значительно более низких, чем комнатная) начинают возбуждаться степени свободы вращательного движения. До тех пор, пока эти степени свободы не будут возбуждены полностью, мы обязаны характеризовать вращательное движение квантовыми соотношениями. Но когда мы имеем дело с температурами, близкими к комнатным или несколько превышающими комнатные, вращательное движение обычно является полностью возбужденным, и поэтому можно перейти к классическим формулам и считать, что на каждую степень свободы вращательного движения приходится $^1/_2\, kT$. При более высоких температурах начинают возбуждаться колебания ядер друг относительно друга. Эти колебания ядер по мере роста температуры возбуждаются, вообще говоря, не одинаково быстро. Прилагая при достаточно высоких температурах закон равномерного распределения энергии, на каждое колебательное движение (на каждую собственную частоту $\nu$), мы должны считать две степени свободы, причем в случае гармонического колебания $^1/_2\, kT$ представляет среднюю кинетическую энергию и такова же величина средней потенциальной энергии.

Таким образом, с каким бы интервалом температур мы не имели дело, всегда можно более или менее точно указать, какое число степеней свободы молекул газа является полностью возбужденным. Для всех этих степеней свободы можно пользоваться классической теорией и соответственно писать выражение энтропии и других величин в том простом виде, который хорошо известен. Что же касается степеней свободы, возбужденных неполностью, то мы их можем учесть, введя в классические формулы дополнительные поправочные квантовые члены. Такого рода формулы применяют практически наиболее часто; их обычно называют *квазиклассическими формулами*.

Указанный путь рассуждения, казалось, мог бы привести к какой угодно степени точности, потому что пользование классической статистикой для степеней свободы, полностью возбужденных, не сопряжено с какими-либо ошибками. Что же касается степеней свободы, возбужденных неполностью, то, казалось бы, всегда можно ввести дополнительные квантовые члены, учитывающие эти степени свободы с любой желаемой степенью точности. Однако дело обстоит не вполне так, потому что многие степени свободы связаны друг с другом. Я уже отмечал, что уровни энергии вращательного движения зависят от параметров, которые характеризуют колебательное движение ядер. Состояние электронной оболочки влияет на статистические веса энергетических уровней вращения. Такого рода взаимосвязь между различными степенями свободы указывает на то, что резкое разграничение температурных областей состояния газа искусственно.

Мирясь с неизбежной искусственностью разграничения, можно установить следующие «зоны», расположенные в порядке возрастания температуры, начиная от абсолютного нуля: 1) область вырождения; 2) область одноатомности любого газа (поступательное движение полностью возбуждено при отсутствии заметного вращения молекул); 3) область возбуждения вращения

молекул при отсутствии заметного колебания атомных ядер (здесь к классическим по форме уравнениям одноатомного газа присоединяют квантовые члены, учитывающие вращение молекул); 4) «нормальная» область состояния газа (вращение полностью возбуждено при отсутствии заметного влияния колебаний ядер, поэтому здесь применимы классические по форме уравнения многоатомного газа); 5) область возбуждения главных колебаний атомных ядер (здесь к классическим по форме уравнениям многоатомного газа присоединяют квантовые члены, учитывающие те колебания ядер, которые по мере возрастания температуры возбуждаются в первую очередь); 6) область термической диссоциации; 7) область ионизации. Что касается возбуждения электронного состояния молекул, то оно для газов различной химической природы может проявиться в разных температурных «зонах».

Электронное состояние молекул учитывают, когда это требуется, поправочными членами, составленными по формулам, которые я, имея в виду это применение, довольно подробно пояснил в предыдущем разделе.

Нестрогость и проистекающая отсюда неточность квазиклассического рассмотрения кроются в том, что на деле вращение молекул начинает существенно влиять на энергию и энтропию газа раньше, чем поступательное движение окажется полностью возбужденным, и точно так же и колебание ядер начинает у многих газов сказываться раньше, чем будет достигнуто полное возбуждение вращения. В приведенной классификации «зон» это отражено в довольно неопределенном и уклончивом указании, что граница между зонами определяется возникновением «заметного» влияния новых степеней свободы. Но та сравнительно небольшая степень точности, которая чаще всего требуется в приложениях (несколько процентов), обычно позволяет смотреть на затронутый вопрос упрощенно.

Другой недостаток квазиклассического рассмотрения заключается в произвольности выбора функций, учитывающих неполностью возбужденные степени свободы. Рассмотренные выше полные квантовостатистические выражения в данном случае применяются только для учета электронного состояния молекул; в отношении же вращения молекул и колебания ядер они служат только для расчета величин при некоторых наиболее интересующих нас температурах, но для функциональной характеристики влияния температуры на эти величины они практически совершенно непригодны вследствие своей крайней громоздкости. Обычно в квазиклассических уравнениях применяют функции Эйнштейна. Для колебания атомных ядер это является более законным, чем для вращения молекул. Но и в том и в другом случае функции Эйнштейна обычно применяют чисто эмпирически, так как характеристические температуры подыскивают при этом не на основании констант, характеризующих строение молекул, а путем подбора, руководствуясь желанием все свойства газа, изученные на опыте или установленные для отдельных температур строгим расчетом, описать суммой двух-трех функций Эйнштейна, каково бы ни было число независимых колебаний в молекуле. На подысканные таким образом характеристические температуры приходится смотреть обычно как на некоторые «эффективные величины», ценные только в том отношении, что две-три такие величины могут заменить более обширную группу истинных характеристических температур.

Функции Эйнштейна были выведены в предыдущем разделе и даны в нем уравнениями (5.35″), (5.37), (5.38) и (5.39). Но там эти функции были написаны для грамм-атома твердого тела, т. е. для системы $3N$ линейных осцилляторов, где $N$ — число Авогадро. Очевидно, что для одного колебания (две степени свободы — кинетическая и потенциальная) следует взять те же функции без коэффициента 3:

$$U^{\text{Эйнш т}}_{\left(\frac{\Theta}{T}\right)} = \frac{R\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1},$$

$$C_v^{\text{Эйнш т.}}\left(\frac{\Theta}{T}\right)=\frac{\frac{R\Theta^2}{T}e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}}-1\right)^2},$$

$$S^{\text{Эйнш т}}\left(\frac{\Theta}{T}\right)=\frac{R\Theta}{T}\frac{1}{e^{\frac{\Theta}{T}}-1}-R\ln\left(1-e^{-\frac{\Theta}{T}}\right),$$

$$F^{\text{Эйнш т}}\left(\frac{\Theta}{T}\right)=RT\ln\left(1-e^{-\frac{\Theta}{T}}\right).$$

Таблица этих функций дана в конце главы (см. табл. 5, стр. 177).

Поскольку в настоящее время не имеется другого практически пригодного метода описания и анализа свойств газов, то естественно, что, несмотря на отмеченные выше недостатки, квазиклассический способ рассмотрения сделался общепринятым.

Именно благодаря этой компромиссной квазиклассической теории газов проблема энтропийных (химических) констант приобрела для термодинамики особую важность. Квазиклассичесские формулы энтропии в основных членах по форме совпадают с классическими, но по содержанию, а именно по трактовке энтропийных констант, они имеют более глубокий смысл.

Аддитивная постоянная, входящая в уравнение энтропии, в классической теории является величиной неопределенной. В квазиклассических уравнениях, например (5.52) и (5.63), энтропийная константа приобретает вполне определенные значения, изменяющиеся скачком каждый раз, когда мы переходим от температурной области, помеченной в вышеприведенной классификации нечетным номером, к последующей четной.

Не приходится говорить об энтропийной константе газа как о величине абсолютно неизменной; когда мы берем трехатомный газ и пишем для него энтропийную константу, которая не равна энтропийной константе одноатомного газа, то это справедливо до тех пор, пока газ ведет себя как трехатомный; при достаточно же низких температурах в уравнениях того же трехатомного газа фигурирует уже энтропийная константа одноатомного газа.

Квазиклассическая трактовка свойств газов представляет собой, пожалуй, один из наиболее глубоких (в физике) примеров, иллюстрирующих общефилософское положение диалектики о переходе количества, в данном случае — изменения температуры, в качество, в данном случае — коренное изменение свойств газа, с радикальной заменой уравнений, описывающих эти свойства газа.

### 5.22. Квазиклассические формулы энтропии газов и химические постоянные

Оставляя в стороне область вырождения, где никакие классические представления неприменимы, обратимся ко второй и третьей областям, когда *полностью возбуждены только три степени свободы поступательного движения*, а вращательное движение молекул или не проявляется заметно, или учитывается дополнительными членами. В этом случае, как уже упоминалось, квазиклассическая формула энтропии любого многоатомного газа в основных членах совпадает с формулой энтропии одноатомного газа

$$S=\frac{5}{2}R\ln T-R\ln p+S^0_{\text{поступ}}+\frac{q}{2}S^{\text{Эйнш т}}\left(\frac{\Theta_{\text{вращ}}}{T}\right)+S_{\text{эл}}. \qquad (5.72)$$

Коэффициент $q$ в дополнительном члене означает число учитываемых степеней вращения; он разделен на два потому, что в принятом нами обозначении функция Эйнштейна написана для двух степеней свободы (она была написана для одного колебания, где наряду с одной степенью свободы движения учитывается энергетически равноправно потенциальная энергия). Понятно, что в «области одноатомности» $q = 0$. Если же влиянием вращения молекул пренебречь нельзя, то для гантельных молекул $q = 2$, для несимметричных молекул $q = 3$ и, наконец, для молекул с группой, свободно вращающейся около оси симметрии, $q = 4$.

Характеристическая температура вращения, как будет показано позже, должна была бы иметь величину для гантельных молекул

$$\Theta_{\text{вращ}} = \frac{h^2\sigma}{8\pi^2 I k} \tag{5.73}$$

и для несимметричных молекул

$$\Theta_{\text{вращ}} = \frac{h^2\sigma^{2/3}}{8\pi^2 \bar{I} k}. \tag{5.73'}$$

Здесь $I$ — момент инерции в основном состоянии; $\bar{I} = \sqrt[3]{I_1 I_2 I_3}$, т. е. «усредненный» момент инерции несимметричной молекулы; $\sigma$ — число симметрии. Энтропийная константа $S^0_{\text{поступ}}$ определяется уравнением Тетродэ (5.53). Последний член формулы (5.72) представляет собой электронную составляющую энтропии, которая для основного состояния определяется (5.70). Стало быть, сумма

$$S^{\min}_{\text{поступ}} = S^0_{\text{поступ}} + R \ln g_0 \tag{5.74}$$

представляет собой *минимальное значение энтропийной константы любого газа.*

Как было показано выше на примере паров бора, уже при крайне низких температурах может оказаться необходимым учитывать возбуждение электронного состояния молекулы (если $\Theta_{1\text{эл}}$ мало́); тогда $S_{\text{эл}}$ нужно вычислять по (5.71) или даже по общему уравнению (5.69). Вследствие температурного изменения $g$ мне представляется нерациональным включать, как это часто делают, электронную составляющую энтропии в величину энтропийной константы. Такое совершенно искусственное объединение $(S^0_{\text{поступ}} + S_{\text{эл}})$ лишило бы нас возможности рассматривать так составленную «константу» как величину неизменную, хотя бы в пределах одной области температур. Часто называют энтропийной константой сумму

$$S^0_{\text{поступ}} + R \ln g_0$$

Но это еще менее рационально; во-первых, указанная сумма опять-таки зависит от температуры, во-вторых, в этом случае необходимо отдельно учитывать второй член электронной составляющей энтропии в (5.69).

Наряду с энтропийными константами часто пользуются так называемыми *химическими постоянными* $i$, которые представляют собой те же энтропийные константы (для моля), разделенные на универсальную газовую постоянную после того, как из них вычтена теплоемкость при постоянном давлении:

$$i = \frac{S_0 - C_p^*}{R}. \tag{5.75}$$

Здесь звездочка при символе теплоемкости указывает, что нужно взять значение теплоемкости, определяемое классической теорией. Из этого определения ясно, что, в отличие от энтропийной константы, химическая постоянная не зависит от массы газа. Прилагая это определение к рассматриваемой

нами области температур, т. е. считая, что $C_p^* = 5/2\,R$, и пользуясь формулой Тетродэ (5.53), находим, что химическая постоянная одноатомного газа, а также любого многоатомного газа в части, определяемой поступательным движением молекул, равна

$$i_{\text{поступ}} = \ln\left(\frac{1}{h}\sqrt{\frac{2\pi k}{N}}\right)^3 k + \frac{3}{2}\ln M. \tag{5.76}$$

Что касается минимального значения химической постоянной любого газа, то, очевидно, что оно определяется суммой

$$i^{\min}_{\text{поступ}} = i_{\text{поступ}} + \ln g_0. \tag{5.77}$$

Легко видеть, что численное значение химической постоянной, так же как и энтропийной константы, зависит от выбора единиц для температуры и давления. Зависимость от температурной единицы практически, конечно, не важна, так как в качестве универсальной температурной единицы всегда фигурирует градус Цельсия.

Если давление измеряют в атмосферах и пользуются десятичными логарифмами, то величины химических постоянных обозначают через $j$. Поскольку 1 атмосфера $= 1{,}01 \cdot 10^6$ *бар*, а модуль натуральных логарифмов равен 2,30, то

$$\lg p_{(\text{в атм})} = \frac{1}{2{,}3}\ln\left(\frac{p_{(\text{в бар})}}{1{,}01\cdot 10^6}\right) = \frac{\ln p_{(\text{в бар})}}{2{,}3} - \lg 1{,}01\cdot 10^6.$$

С точностью до долей процента

$$j = \frac{i}{2{,}3} - 6. \tag{5.78}$$

Подставляя (5.78) в (5.76), получаем следующее, обычно применяемое в расчетах, выражение химической постоянной, связанной с поступательным движением молекул:

$$j_{\text{поступ}} = -1{,}587 + \frac{3}{2}\lg M. \tag{5.79}$$

Перейдем к таким температурам, когда *вращательное движение полностью возбуждено*, а колебательное ядер или не проявляется, или учитывается дополнительными квантовыми членами. В этом случае для вращательного движения можно считать применимым закон равномерного распределения энергии по степеням свободы, и поэтому в качестве основных членов уравнения энтропии можно взять классическое выражение энтропии многоатомного газа

$$C_p^* \ln T - R \ln p,$$

где, как известно, для гантельных молекул $C_p^* = 7/2\,R$, для молекул несимметричного строения $C_p^* = 8/2\,R$, для молекул со свободно вращающейся группой $C_p^* = 9/2\,R$.

Но спрашивается, будет ли в этом втором случае энтропийная константа та же, что определяется формулой (5.76), или теперь следует приписать ей другую величину? Чтобы разобраться в этом вопросе, рассмотрим, как первая квазиклассическая формула энтропии (5.72) преобразуется в интересующую нас вторую формулу.

Для большей ясности и краткости ограничимся случаем гантельных молекул. Поскольку для них полное квантовостатистическое выражение вращательной составляющей энтропии не особенно громоздко, то для строгости оставим его в формуле (5.72), не заменяя функцией Эйнштейна. Сумма состояний, по которой должна быть рассчитана эта составляющая, как легко

видеть из формул (5.55) и (5.60), определяется выражением

$$Q_{\text{вращ}} = \frac{1}{\sigma} \sum (2m+1) \exp\left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 I} \frac{m(m+1)}{kT} \right]. \qquad (5.80)$$

Когда вращательное движение полностью возбуждено, доминируют высшие квантовые уровни, которые можно считать лежащими достаточно близко друг к другу, чтобы явилось допустимым заменить суммирование интегрированием. Заранее можно предвидеть, что это интегрирование в итоге необходимых операций даст классическое значение для вращательной составляющей энтропии, потому что, поскольку вращательное движение полностью возбуждено, оно оказывается подчиненным закону равномерного распределения энергии и, следовательно, квантовая статистика должна дать тот же результат, что и классическая. Мы, однако, должны будем провести весь этот расчет, чтобы выяснить, как он отражается на величине энтропийной константы. Итак, в (5.80) заменяем знак суммы знаком интеграла, введя под знак интеграла множитель $dm$. Легко видеть, что в целом коэффициент при $e$ окажется как раз равным дифференциалу от показателя степени, если дополнительно ввести под знак интеграла множителем величину $-h^2/8\pi^2 IkT$. Чтобы это не повлияло на результат интегрирования, мы должны, очевидно, одновременно на ту же величину разделить интеграл. Таким образом,

$$Q_{\text{вращ}} = -\frac{8\pi^2 IkT}{h^2\sigma} \int_0^\infty e^{-x} dx. \qquad (5.81)$$

Выполняя это элементарно простое интегрирование, находим

$$Q_{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 Ik}{h^2\sigma} T.$$

Поскольку

$$S_{\text{вращ}} = R \ln Q_{\text{вращ}} + \frac{U_{\text{вращ}}}{T}$$

и поскольку при полном возбуждении вращения $U_{\text{вращ}} = q/2\, RT$, где для рассматриваемых нами гантельных молекул $q = 2$, то очевидно, что при полном возбуждении вращения

$$S_{\text{вращ}} = R \ln T + R \ln \frac{8\pi^2 Ik}{h^2\sigma} + R. \qquad (5.82)$$

Первый член этого выражения в сумме с первым членом формулы (5.72) дает $C_p^* \ln T$ (так как для гантельных молекул по классической теории $C_p^* = {}^7/_2\, R$). Что же касается двух других членов (которые легко объединить в один, если последнему члену приписать равный единице множитель $\ln e$), то очевидно, что в сумме они представляют собой вращательную составляющую энтропийной константы. Аналогичный результат мы получили бы, если бы провели такое же вычисление для несимметричных молекул.

Итак, мы видим, что квазиклассическая формула энтропии для той области температур, где вращательное движение является полностью возбужденным, должна быть написана следующим образом:

$$S = C_p^* \ln T - R \ln p + (S^0_{\text{вращ}} + S^0_{\text{поступ}}) + \sum S^{\text{Эйнш}}_{\left(\frac{\Theta_{\text{кол}}}{T}\right)} + S_{\text{эл}}. \qquad (5.83)$$

Здесь для двухатомных молекул $C_p^* = {}^7/_2 R$, для несимметричных молекул $C_p^* = {}^8/_2 R$, для молекул со свободно вращающейся группой $C_p^* = {}^9/_2 R$.

Вращательная составляющая энтропии равна для гантельных молекул

$$S^0_{\text{вращ}} = R \ln \frac{8\pi^2 I k}{h^2 \sigma} e, \tag{5.84}$$

для молекул несимметричной формы

$$S^0_{\text{вращ}} = \frac{3}{2} R \ln \frac{8\pi^{7/3} \bar{I} k}{h^2 \sigma^{2/3}} e. \tag{5.84'}$$

Отсюда соответственно (5.75) и (5.78) получаем следующее выражение вращательной составляющей химической постоянной $i$ и $j$:
для гантельных молекул

$$i_{\text{вращ}} = \ln \frac{8\pi^2 I k}{h^2 \sigma}, \tag{5.85}$$

$$j_{\text{вращ}} = 38{,}40 + \lg I - \lg \sigma \tag{5.85'}$$

и для молекул несимметричного строения

$$i_{\text{вращ}} = \frac{3}{2} \ln \frac{8\pi^{7/3} \bar{I} k}{h^2 \sigma^{2/3}}, \tag{5.86}$$

$$j_{\text{вращ}} = 57{,}85 + \frac{3}{5} \lg \bar{I} - \lg \sigma, \tag{5.86'}$$

где

$$\bar{I} = \sqrt[3]{I_1 I_2 I_3},$$

и для молекул со свободно вращающейся группой

$$j_{\text{вращ}} = 77{,}30 + 2 \lg I - \lg \sigma, \tag{5.87}$$

где

$$\bar{I} = \sqrt{I_1 I_2}.$$

Исходя из найденных выражений для вращательной составляющей энтропийных констант, можно установить, какую теоретически величину должна иметь характеристическая температура вращения $\Theta_{\text{вращ}}$, если мы желаем приближенно аппроксимировать полные квантовостатистические формулы функциями Эйнштейна (как это, например, представлено в уравнении (5.72)). Обращаясь к функции Эйнштейна для энтропии (см. стр. 171), мы видим, что при $T \gg \Theta_{\text{вращ}}$, когда вращательное движение полностью возбуждено и когда эйнштейновская функция энтропии приводит к классическому выражению энтропии,

$$S^{\text{Эйнш т}}_{\left(\frac{\Theta}{T}\right)} = R - R \ln \frac{\Theta}{T} = R \ln T + R \ln \frac{e}{\Theta}$$

(в исходной формуле величины $e^{\frac{\Theta}{T}}$ и $e^{-\frac{\Theta}{T}}$ мы разложили в степенной ряд и отбросили все члены, кроме первых двух).

Очевидно, что последний член приведенного выражения представляет собой не что иное, как составляющую энтропийной константы. Сопоставляя его с уравнениями (5.84) и (5.84'), мы убеждаемся в обоснованности ранее приведенных формул для характеристической температуры вращения (см. формулы (5.73) и (5.73')).

Нам остается рассмотреть, как учитывается в квазиклассических уравнениях энтропии *полное возбуждение всех или некоторых (главных) колебаний атомных ядер*. Только что рассмотренное выражение, к которому приводит

эйнштейновская функция энтропии при $T \gg \Theta_{\text{вращ}}$, показывает, что интересующая нас третья квазиклассическая формула энтропии, вступающая в силу, когда полностью возбуждены $f$ колебаний атомных ядер, имеет вид

$$S = (C_p^* + f)R \ln T - R \ln p + (S^0_{\text{кол}} + S^0_{\text{вращ}} + S^0_{\text{поступ}}) + \\ + \sum S\left(\frac{\Theta^{\text{Эйнштейна}}_{\text{кол}}}{T}\right) + S_{\text{эл}}. \qquad (5.88)$$

Здесь сумма эйнштейновских функций распространяется только на те колебания атомных ядер, которые возбуждены неполностью; если же все колебания можно считать возбужденными полностью, то понятно, что этот член за ненадобностью отпадает. Что касается колебательной составляющей энтропийной константы, то, как это явствует из предыдущего уравнения, она выражается через характеристические температуры колебаний следующим образом:

$$S^0_{\text{кол}} = R \ln \frac{e^f}{\Theta_1 \Theta_2 \ldots} .$$

Обращаясь к уравнению (5.59), мы видим, что

$$\Theta_{\text{кол}} = \frac{h\nu_{\text{кол}}}{k} .$$

Стало быть,

$$S^0_{\text{кол}} = fR \ln \frac{ke}{h\bar{\nu}} , \qquad (5.89)$$

где

$$\bar{\nu} = \sqrt[f]{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \ldots} \qquad (5.90)$$

Отсюда по (5.75) колебательная составляющая химической константы равна

$$i_{\text{кол}} = f \ln \frac{k}{h\bar{\nu}} , \qquad (5.91)$$

$$j_{\text{кол}} = -0{,}155f - \sum_{i=0}^{f} \lg \nu_i . \qquad (5.91')$$

Очевидно, что здесь знак суммы распространяется на все $f$ частот полностью возбужденных колебаний. Величина $\bar{\nu}$ представляет собой как бы усредненную собственную частоту полностью возбужденных колебаний, аналогично усреднению моментов инерции в (5.84′). Приведенные выражения показывают, что каждый раз, когда какое-либо из колебаний ядер мы признаем полностью возбужденным и в связи с этим вычеркнем в третьей квазиклассической формуле энтропии (5.88) функцию Эйнштейна, отражающую это колебание, то взамен вычеркнутой функции Эйнштейна мы должны увеличить значение энтропийной константы на величину

$$R \ln \frac{ke}{h\nu_i} ,$$

где $\nu_i$ — собственная частота колебания, достигшего полного возбуждения.

Таблица 5

## Функции Эйнштейна и Дебая

| $\overline{T}$ | $\tau = \frac{T}{\Theta}$ | Функции Эйнштейна | | | | Функции Дебая | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ |
| 0 | ∞ | 5,955 | 5,955 | ∞ | ∞ | 5,955 | 5,955 | ∞ | ∞ |
| 0,001 | 1000 | 5,955 | 5,952 | 41,2 | 47,2 | 5,955 | 5,952 | | |
| 0,01 | 100 | 5,954 | 5,925 | 27,5 | 33,4 | 5,954 | 5,932 | | |
| 0,10 | 10 | 5,947 | 5,663 | 14,006 | 19,67 | 5,95 | 5,7330 | 15,9180 | 21,6510 |
| 0,11 | 9,09 | | 5,634 | 13,44 | 19,07 | | 5,710 | 15,45 | 21,16 |
| 0,12 | 8,33 | | 5,605 | 12,93 | 18,54 | | 5,688 | 15,00 | 20,69 |
| 0,13 | 7,69 | | 5,576 | 12,47 | 18,05 | | 5,667 | 14,56 | 20,23 |
| 0,14 | 7,14 | | 5,548 | 12,07 | 17,62 | | 5,646 | 14,14 | 19,79 |
| 0,15 | 6,67 | 5,941 | 5,520 | 11,68 | 17,20 | | 5,625 | 13,74 | 19,37 |
| 0,16 | 6,25 | | 5,492 | 11,32 | 16,81 | | 5,604 | 13,39 | 18,99 |
| 0,17 | 5,88 | | 5,464 | 10,99 | 16,45 | | 5,583 | 13,04 | 18,62 |
| 0,18 | 5,56 | | 5,436 | 10,68 | 16,12 | | 5,562 | 12,70 | 18,26 |
| 0,19 | 5,26 | | 5,408 | 10,42 | 15,83 | | 5,541 | 12,35 | 17,79 |
| 0,20 | 5,00 | 5,935 | 5,380 | 10,170 | 15,55 | 5,94 | 5,5195 | 12,0098 | 17,5293 |
| 0,21 | 4,76 | | 5,352 | 9,92 | 15,27 | | 5,500 | 11,73 | 17,23 |
| 0,22 | 4,55 | | 5,324 | 9,68 | 15,00 | | 5,480 | 11,50 | 16,98 |
| 0,23 | 4,35 | | 5,296 | 9,44 | 14,74 | | 5,459 | 11,27 | 16,73 |
| 0,24 | 4,17 | | 5,268 | 9,21 | 14,48 | | 5,438 | 11,03 | 16,47 |
| 0,25 | 4,00 | 5,928 | 5,240 | 8,98 | 14,22 | | 5,417 | 10,80 | 16,22 |
| 0,26 | 3,85 | | 5,213 | 8,77 | 13,98 | | 5,396 | 10,57 | 15,97 |
| 0,27 | 3,70 | | 5,186 | 8,57 | 13,76 | | 5,375 | 10,36 | 15,74 |
| 0,28 | 3,57 | | 5,159 | 8,38 | 13,54 | | 5,354 | 10,17 | 15,52 |
| 0,29 | 3,45 | | 5,132 | 8,21 | 13,34 | | 5,333 | 9,98 | 15,31 |
| 0,30 | 3,33 | 5,921 | 5,106 | 8,041 | 13,15 | 5,93 | 5,3122 | 9,8111 | 15,1233 |
| 0,31 | 3,23 | | 5,080 | 7,87 | 12,95 | | 5,291 | 9,64 | 14,93 |
| 0,32 | 3,13 | | 5,053 | 7,71 | 12,76 | | 5,271 | 9,49 | 14,76 |
| 0,33 | 3,03 | | 5,027 | 7,55 | 12,57 | | 5,250 | 9,34 | 14,59 |
| 0,34 | 2,94 | | 5,001 | 7,40 | 12,40 | | 5,230 | 9,19 | 14,42 |
| 0,35 | 2,86 | 5,900 | 4,974 | 7,26 | 12,23 | 5,92 | 5,210 | 9,04 | 14,25 |
| 0,36 | 2,78 | | 4,948 | 7,13 | 12,08 | | 5,190 | 8,89 | 14,08 |
| 0,37 | 2,70 | | 4,921 | 6,99 | 11,91 | | 5,170 | 8,74 | 13,91 |
| 0,38 | 2,63 | | 4,895 | 6,86 | 11,76 | | 5,150 | 8,59 | 13,74 |
| 0,39 | 2,56 | | 4,869 | 6,74 | 11,61 | | 5,130 | 8,45 | 13,58 |
| 0,40 | 2,50 | 5,878 | 4,843 | 6,608 | 11,451 | 5,91 | 5,1100 | 8,3113 | 13,4213 |
| 0,41 | 2,44 | | 4,817 | 6,50 | 11,32 | | 5,091 | 8,18 | 13,27 |
| 0,42 | 2,38 | | 4,791 | 6,39 | 11,18 | | 5,071 | 8,06 | 13,13 |
| 0,43 | 2,33 | | 4,765 | 6,28 | 11,05 | | 5,051 | 7,95 | 13,00 |
| 0,44 | 2,27 | | 4,740 | 6,17 | 10,91 | | 5,031 | 7,83 | 12,86 |
| 0,45 | 2,22 | 5,856 | 4,715 | 6,07 | 10,79 | 5,90 | 5,012 | 7,72 | 12,73 |
| 0,46 | 2,17 | | 4,690 | 5,96 | 10,65 | | 4,992 | 7,61 | 12,60 |
| 0,47 | 2,13 | | 4,665 | 5,86 | 10,53 | | 4,972 | 7,50 | 12,47 |
| 0,48 | 2,08 | | 4,640 | 5,76 | 10,40 | | 4,952 | 7,40 | 12,35 |
| 0,49 | 2,04 | | 4,615 | 5,66 | 10,28 | | 4,933 | 7,29 | 12,22 |
| 0,50 | 2,00 | 5,833 | 4,590 | 5,560 | 10,150 | 5,88 | 4,9130 | 7,1921 | 12,1051 |
| 0,51 | 1,96 | | 4,565 | 5,47 | 10,04 | | 4,893 | 7,09 | 11,98 |
| 0,52 | 1,92 | | 4,540 | 5,38 | 9,92 | | 4,874 | 6,99 | 11,86 |
| 0,53 | 1,87 | | 4,515 | 5,28 | 9,80 | | 4,855 | 6,89 | 11,75 |
| 0,54 | 1,85 | | 4,490 | 5,19 | 9,68 | | 4,836 | 6,80 | 11,64 |

Таблица 5 (продолжение)

| $\frac{\Theta}{T}$ | $\tau = \frac{T}{\Theta}$ | Функции Эйнштейна | | | | Функции Дебая | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ |
| 0,55 | 1,82 | 5,806 | 4,465 | 5,10 | 9,57 | 5,87 | 4,817 | 6,71 | 11,53 |
| 0,56 | 1,79 | | 4,441 | 5,02 | 9,46 | | 4,798 | 6,62 | 11,41 |
| 0,57 | 1,75 | | 4,417 | 4,95 | 9,37 | | 4,779 | 6,54 | 11,32 |
| 0,58 | 1,72 | | 4,393 | 4,88 | 9,27 | | 4,760 | 6,46 | 11,22 |
| 0,59 | 1,70 | | 4,369 | 4,81 | 9,18 | | 4,741 | 6,38 | 11,12 |
| 0,60 | 1,67 | 5,780 | 4,345 | 4,740 | 9,085 | 5,85 | 4,7220 | 6,3134 | 11,0354 |
| 0,61 | 1,64 | | 4,321 | 4,66 | 8,98 | | 4,704 | 6,23 | 10,93 |
| 0,62 | 1,61 | | 4,297 | 4,59 | 8,89 | | 4,685 | 6,15 | 10,84 |
| 0,63 | 1,59 | | 4,273 | 4,52 | 8,79 | | 4,666 | 6,08 | 10,75 |
| 0,64 | 1,56 | | 4,250 | 4,45 | 8,70 | | 4,647 | 6,00 | 10,65 |
| 0,65 | 1,54 | 5,749 | 4,227 | 4,39 | 8,62 | 5,83 | 4,628 | 5,93 | 10,56 |
| 0,66 | 1,52 | | 4,203 | 4,32 | 8,52 | | 4,610 | 5,86 | 10,47 |
| 0,67 | 1,49 | | 4,180 | 4,26 | 8,44 | | 4,592 | 5,79 | 10,38 |
| 0,68 | 1,47 | | 4,157 | 4,20 | 8,36 | | 4,574 | 5,72 | 10,29 |
| 0,69 | 1,45 | | 4,134 | 4,14 | 8,27 | | 4,555 | 5,65 | 10,21 |
| 0,70 | 1,43 | 5,718 | 4,111 | 4,081 | 8,192 | 5,81 | 4,5364 | 5,5993 | 10,1357 |
| 0,71 | 1,41 | | 4,088 | 4,02 | 8,11 | | 4,518 | 5,52 | 10,04 |
| 0,72 | 1,39 | | 4,065 | 3,97 | 8,04 | | 4,500 | 5,46 | 9,96 |
| 0,73 | 1,37 | | 4,043 | 3,92 | 7,96 | | 4,483 | 5,40 | 9,88 |
| 0,74 | 1,35 | | 4,020 | 3,86 | 7,88 | | 4,465 | 5,34 | 9,80 |
| 0,75 | 1,33 | 5,683 | 3,998 | 3,81 | 7,81 | 5,79 | 4,447 | 5,28 | 9,73 |
| 0,76 | 1,32 | | 3,975 | 3,76 | 7,74 | | 4,429 | 5,23 | 9,66 |
| 0,77 | 1,30 | | 3,953 | 3,71 | 7,66 | | 4,412 | 5,17 | 9,58 |
| 0,78 | 1,28 | | 3,931 | 3,66 | 7,59 | | 4,394 | 5,12 | 9,51 |
| 0,79 | 1,27 | | 3,909 | 3,61 | 7,52 | | 4,376 | 5,07 | 9,45 |
| 0,80 | 1,25 | 5,648 | 3,887 | 3,546 | 7,433 | 5,77 | 4,3578 | 5,0065 | 9,3643 |
| 0,81 | 1,24 | | 3,865 | 3,51 | 7,38 | | 4,341 | 4,950 | 9,291 |
| 0,82 | 1,22 | | 3,843 | 3,47 | 7,31 | | 4,324 | 4,905 | 9,229 |
| 0,83 | 1,21 | | 3,821 | 3,42 | 7,24 | | 4,307 | 4,855 | 9,162 |
| 0,84 | 1,20 | | 3,799 | 3,38 | 7,18 | | 4,290 | 4,804 | 9,094 |
| 0,85 | 1,18 | 5,608 | 3,777 | 3,34 | 7,12 | 5,75 | 4,273 | 4,754 | 9,027 |
| 0,86 | 1,16 | | 3,755 | 3,29 | 7,05 | | 4,255 | 4,704 | 8,959 |
| 0,87 | 1,15 | | 3,743 | 3,25 | 6,98 | | 4,238 | 4,654 | 8,892 |
| 0,88 | 1,14 | | 3,713 | 3,21 | 6,92 | | 4,221 | 4,604 | 8,825 |
| 0,89 | 1,12 | | 3,692 | 3,16 | 6,85 | | 4,203 | 4,553 | 8,756 |
| 0,90 | 1,11 | 5,568 | 3,671 | 3,106 | 6,777 | 5,72 | 4,1862 | 4,5030 | 8,6892 |
| 0,91 | 1,10 | | 3,650 | 3,07 | 6,72 | | 4,169 | 4,461 | 8,630 |
| 0,92 | 1,09 | | 3,630 | 3,03 | 6,66 | | 4,152 | 4,412 | 8,564 |
| 0,93 | 1,08 | | 3,609 | 3,00 | 6,61 | | 4,135 | 4,360 | 8,495 |
| 0,94 | 1,06 | | 3,589 | 2,96 | 6,55 | | 4,118 | 4,322 | 8,440 |
| 0,95 | 1,05 | 5,526 | 3,569 | 2,93 | 6,50 | 5,70 | 4,101 | 4,278 | 8,379 |
| 0,96 | 1,04 | | 3,548 | 2,88 | 6,43 | | 4,084 | 4,236 | 8,320 |
| 0,97 | 1,03 | | 3,527 | 2,85 | 6,38 | | 4,067 | 4,196 | 8,263 |
| 0,98 | 1,02 | | 3,507 | 2,81 | 6,32 | | 4,050 | 4,156 | 8,206 |
| 0,99 | 1,01 | | 3,486 | 2,77 | 6,26 | | 4,033 | 4,117 | 8,150 |
| 1,00 | 1,00 | 5,483 | 3,466 | 2,731 | 6,197 | 5,670 | 4,0168 | 4,0766 | 8,0934 |
| 1,01 | 0,990 | | 3,445 | 2,692 | 6,137 | | 4,001 | 4,038 | 8,039 |
| 1,02 | 0,980 | | 3,425 | 2,655 | 6,080 | | 3,985 | 3,999 | 7,984 |
| 1,03 | 0,971 | | 3,405 | 2,620 | 6,025 | | 3,968 | 3,960 | 7,928 |
| 1,04 | 0,962 | | 3,385 | 2,587 | 5,972 | | 3,952 | 3,321 | 7,873 |

Таблица 5 (продолжение)

| $\frac{\Theta}{T}$ | $\tau = \frac{T}{\Theta}$ | Функции Эйнштейна | | | | Функции Дебая | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ |
| 1,05 | 0,952 | 5,442 | 3,365 | 2,556 | 5,921 | 5,64 | 3,935 | 3,883 | 7,818 |
| 1,06 | 0,943 | | 3,345 | 2,523 | 5,868 | | 3,918 | 3,844 | 7,762 |
| 1,07 | 0,935 | | 3,325 | 2,494 | 5,819 | | 3,902 | 3,805 | 7,707 |
| 1,08 | 0,926 | | 3,306 | 2,466 | 5,772 | | 3,886 | 3,767 | 7,653 |
| 1,09 | 0,917 | | 3,287 | 2,438 | 5,725 | | 3,870 | 3,731 | 7,601 |
| 1,10 | 0,909 | 5,401 | 3,268 | 2,409 | 5,677 | 5,61 | 3,8536 | 3,6949 | 7,5484 |
| 1,11 | 0,901 | | 3,259 | 2,380 | 5,629 | | 3,838 | 3,660 | 7,498 |
| 1,12 | 0,893 | | 3,230 | 2,352 | 5,582 | | 3,822 | 3,625 | 7,447 |
| 1,13 | 0,885 | | 3,210 | 2,324 | 5,534 | | 3,806 | 3,590 | 7,396 |
| 1,14 | 0,877 | | 3,191 | 2,297 | 5,488 | | 3,790 | 3,556 | 7,346 |
| 1,15 | 0,870 | 5,340 | 3,172 | 2,270 | 5,442 | 5,58 | 3,774 | 3,528 | 7,302 |
| 1,16 | 0,862 | | 3,153 | 2,243 | 5,396 | | 3,758 | 3,491 | 7,249 |
| 1,17 | 0,855 | | 3,134 | 2,215 | 5,349 | | 3,742 | 3,459 | 7,201 |
| 1,18 | 0,848 | | 3,116 | 2,188 | 5,304 | | 3,726 | 3,427 | 7,153 |
| 1,19 | 0,840 | | 3,098 | 2,161 | 5,259 | | 3,710 | 3,395 | 7,105 |
| 1,20 | 0,833 | 5,279 | 3,080 | 2,134 | 5,214 | 5,55 | 3,6951 | 3,3650 | 7,0601 |
| 1,21 | 0,826 | | 3,062 | 2,107 | 5,169 | | 3,680 | 3,335 | 7,015 |
| 1,22 | 0,820 | | 3,044 | 2,081 | 5,125 | | 3,665 | 3,305 | 6,970 |
| 1,23 | 0,813 | | 3,026 | 2,056 | 5,082 | | 3,650 | 3,275 | 6,925 |
| 1,24 | 0,807 | | 3,008 | 2,032 | 5,040 | | 3,635 | 3,245 | 6,880 |
| 1,25 | 0,800 | 5,231 | 2,990 | 2,008 | 4,998 | 5,52 | 3,620 | 3,215 | 6,835 |
| 1,26 | 0,794 | | 2,972 | 1,984 | 4,956 | | 3,605 | 3,186 | 6,791 |
| 1,27 | 0,787 | | 2,954 | 1,961 | 4,915 | | 3,590 | 3,158 | 6,748 |
| 1,28 | 0,781 | | 2,936 | 1,938 | 4,874 | | 3,575 | 3,131 | 6,706 |
| 1,29 | 0,775 | | 2,918 | 1,916 | 4,834 | | 3,560 | 3,103 | 6,663 |
| 1,30 | 0,769 | 5,184 | 2,900 | 1,894 | 4,794 | 5,48 | 3,5450 | 3,0756 | 6,6206 |
| 1,31 | 0,763 | | 2,882 | 1,872 | 4,754 | | 3,530 | 3,049 | 6,579 |
| 1,32 | 0,758 | | 2,865 | 1,850 | 4,715 | | 3,515 | 3,022 | 6,537 |
| 1,33 | 0,751 | | 2,848 | 1,828 | 4,676 | | 3,500 | 2,996 | 6,496 |
| 1,34 | 0,746 | | 2,831 | 1,807 | 4,638 | | 3,486 | 2,969 | 6,455 |
| 1,35 | 0,740 | 5,128 | 2,814 | 1,786 | 4,600 | 5,45 | 3,471 | 2,942 | 6,413 |
| 1,36 | 0,735 | | 2,797 | 1,766 | 4,563 | | 3,457 | 2,916 | 6,373 |
| 1,37 | 0,730 | | 2,780 | 1,746 | 4,526 | | 3,442 | 2,891 | 6,333 |
| 1,38 | 0,725 | | 2,763 | 1,726 | 4,489 | | 3,428 | 2,867 | 6,295 |
| 1,39 | 0,719 | | 2,746 | 1,706 | 4,452 | | 3,413 | 2,843 | 6,256 |
| 1,40 | 0,714 | 5,071 | 2,729 | 1,686 | 4,415 | 5,41 | 3,3991 | 2,8192 | 6,2183 |
| 1,41 | 0,709 | | 2,712 | 1,667 | 4,379 | | 3,385 | 2,796 | 6,181 |
| 1,42 | 0,704 | | 2,695 | 1,648 | 4,343 | | 3,371 | 2,773 | 6,144 |
| 1,43 | 0,699 | | 2,678 | 1,629 | 4,307 | | 3,357 | 2,750 | 6,107 |
| 1,44 | 0,694 | | 2,661 | 1,613 | 4,274 | | 3,343 | 2,726 | 6,069 |
| 1,45 | 0,690 | 5,013 | 2,645 | 1,597 | 4,242 | 5,38 | 3,329 | 2,703 | 6,032 |
| 1,46 | 0,685 | | 2,629 | 1,572 | 4,201 | | 3,315 | 2,680 | 5,995 |
| 1,47 | 0,680 | | 2,613 | 1,554 | 4,167 | | 3,301 | 2,657 | 5,958 |
| 1,48 | 0,676 | | 2,597 | 1,536 | 4,133 | | 3,287 | 6,634 | 5,921 |
| 1,49 | 0,671 | | 2,581 | 1,519 | 4,100 | | 3,273 | 2,612 | 5,885 |
| 1,50 | 0,667 | 4,954 | 2,565 | 1,502 | 4,067 | 5,34 | 3,2592 | 2,5899 | 5,8491 |
| 1,51 | 0,662 | | 2,550 | 1,486 | 4,036 | | 3,245 | 2,568 | 5,813 |
| 1,52 | 0,658 | | 2,534 | 1,470 | 4,004 | | 3,231 | 2,547 | 5,778 |
| 1,53 | 0,654 | | 2,518 | 1,454 | 3,972 | | 3,217 | 2,526 | 5,743 |
| 1,54 | 0,650 | | 2,502 | 1,438 | 3,940 | | 3,203 | 2,506 | 5,709 |

Таблица 5 (продолжение)

| $\frac{\Theta}{T}$ | $\tau=\frac{T}{\Theta}$ | Функции Эйнштейна | | | | Функции Дебая | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ |
| 1,55 | 0,645 | 4,893 | 2,487 | 1,423 | 3,910 | 5,30 | 3,190 | 2,485 | 5,675 |
| 1,56 | 0,641 | | 2,471 | 1,406 | 3,877 | | 3,176 | 2,464 | 5,640 |
| 1,57 | 0,637 | | 2,455 | 1,390 | 3,845 | | 3,163 | 2,444 | 5,607 |
| 1,58 | 0,632 | | 2,440 | 1,374 | 3,814 | | 3,150 | 2,424 | 5,574 |
| 1,59 | 0,629 | | 2,425 | 1,358 | 3,783 | | 3,136 | 2,404 | 5,540 |
| 1,60 | 0,625 | 4,832 | 2,410 | 1,342 | 3,752 | 5,26 | 3,1229 | 2,3839 | 5,5068 |
| 1,61 | 0,621 | | 2,395 | 1,327 | 3,722 | | 3,110 | 2,365 | 5,475 |
| 1,62 | 0,617 | | 2,380 | 1,312 | 3,692 | | 3,096 | 2,346 | 5,442 |
| 1,63 | 0,614 | | 2,365 | 1,297 | 3,662 | | 3,082 | 2,328 | 5,410 |
| 1,64 | 0,610 | | 2,350 | 1,283 | 3,633 | | 3,069 | 2,310 | 5,379 |
| 1,65 | 0,606 | 4,768 | 2,335 | 1,269 | 3,604 | 5,22 | 3,056 | 2,291 | 5,347 |
| 1,66 | 0,602 | | 2,320 | 1,255 | 3,575 | | 3,043 | 2,273 | 5,316 |
| 1,67 | 0,599 | | 2,305 | 1,241 | 3,546 | | 3,030 | 2,255 | 5,285 |
| 1,68 | 0,595 | | 2,291 | 1,227 | 3,518 | | 3,017 | 2,236 | 5,253 |
| 1,69 | 0,591 | | 2,277 | 1,214 | 3,491 | | 3,004 | 2,218 | 5,222 |
| 1,70 | 0,588 | 4,706 | 2,263 | 1,200 | 3,463 | 5,18 | 2,9920 | 2,1986 | 5,1906 |
| 1,71 | 0,585 | | 2,249 | 1,187 | 3,436 | | 2,979 | 2,181 | 5,160 |
| 1,72 | 0,581 | | 2,234 | 1,173 | 3,407 | | 2,966 | 2,164 | 5,130 |
| 1,73 | 0,578 | | 2,220 | 1,160 | 3,380 | | 2,953 | 2,147 | 5,100 |
| 1,74 | 0,575 | | 2,206 | 1,148 | 3,354 | | 2,940 | 2,130 | 5,070 |
| 1,75 | 0,571 | 4,640 | 2,192 | 1,135 | 3,327 | 5,13 | 2,927 | 2,114 | 5,041 |
| 1,76 | 0,568 | | 2,178 | 1,123 | 3,301 | | 2,915 | 2,097 | 5,012 |
| 1,77 | 0,565 | | 2,164 | 1,111 | 3,275 | | 2,902 | 2,080 | 4,982 |
| 1,78 | 0,561 | | 2,150 | 1,099 | 3,249 | | 2,890 | 2,063 | 4,953 |
| 1,79 | 0,559 | | 2,136 | 1,087 | 3,223 | | 2,877 | 2,047 | 4,924 |
| 1,80 | 0,556 | 4,578 | 2,122 | 1,075 | 3,197 | 5,09 | 2,8640 | 1,0307 | 4,8947 |
| 1,81 | 0,553 | | 2,108 | 1,063 | 3,171 | | 2,851 | 2,016 | 4,867 |
| 1,82 | 0,550 | | 2,094 | 1,051 | 3,145 | | 2,839 | 2,001 | 4,840 |
| 1,83 | 0,546 | | 2,081 | 1,040 | 3,121 | | 2,826 | 1,985 | 4,811 |
| 1,84 | 0,544 | | 2,068 | 1,029 | 3,097 | | 2,814 | 1,969 | 4,783 |
| 1,85 | 0,541 | 4,510 | 2,055 | 1,017 | 3,072 | 5,05 | 2,801 | 1,954 | 4,755 |
| 1,86 | 0,538 | | 2,042 | 1,005 | 3,047 | | 2,789 | 1,939 | 4,728 |
| 1,87 | 0,535 | | 2,029 | 0,994 | 3,023 | | 2,776 | 1,924 | 4,700 |
| 1,88 | 0,532 | | 2,016 | 0,983 | 2,999 | | 2,764 | 1,908 | 4,672 |
| 1,89 | 0,529 | | 2,003 | 0,972 | 2,975 | | 2,752 | 1,893 | 4,645 |
| 1,90 | 0,526 | 4,446 | 1,990 | 0,964 | 2,954 | 5,01 | 2,7395 | 1,8781 | 4,6176 |
| 1,91 | 0,524 | | 1,977 | 0,952 | 2,929 | | 2,727 | 1,863 | 4,590 |
| 1,92 | 0,521 | | 1,964 | 0,941 | 2,905 | | 2,716 | 1,849 | 4,565 |
| 1,93 | 0,518 | | 1,951 | 0,930 | 2,881 | | 2,704 | 1,835 | 4,539 |
| 1,94 | 0,516 | | 1,938 | 0,920 | 2,858 | | 2,692 | 1,821 | 4,513 |
| 1,95 | 0,513 | 4,379 | 1,926 | 0,910 | 2,836 | 4,96 | 2,681 | 1,807 | 4,488 |
| 1,96 | 0,510 | | 1,914 | 0,900 | 2,814 | | 2,670 | 1,793 | 4,463 |
| 1,97 | 0,508 | | 1,901 | 0,891 | 2,792 | | 2,659 | 1,779 | 4,438 |
| 1,98 | 0,505 | | 1,889 | 0,882 | 2,771 | | 2,648 | 1,766 | 4,414 |
| 1,99 | 0,503 | | 1,876 | 0,873 | 2,749 | | 2,637 | 1,753 | 4,390 |
| 2,00 | 0,500 | 4,312 | 1,864 | 0,864 | 2,728 | 4,918 | 2,6266 | 1,7414 | 4,3680 |
| 2,1 | 0,476 | 4,176 | 1,745 | 0,776 | 2,521 | 4,83 | 2,5138 | 1,6158 | 4,1296 |
| 2,2 | 0,455 | 4,039 | 1,633 | 0,698 | 2,331 | 4,74 | 2,4068 | 1,5016 | 3,9084 |
| 2,3 | 0,435 | 3,902 | 1,527 | 0,628 | 2,155 | 4,64 | 2,3047 | 1,3973 | 3,7020 |
| 2,4 | 0,417 | 3,764 | 1,427 | 0,565 | 1,992 | 4,54 | 2,2044 | 1,3011 | 3,5055 |

Таблица 5 (продолжение)

| $\frac{\Theta}{T}$ | $\tau=\frac{\Theta}{T}$ | Функции Эйнштейна | | | | Функции Дебая | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ |
| 2,5 | 0,400 | 3,626 | 1,332 | 0,509 | 1,841 | 4,45 | 2,1078 | 1,2125 | 3,3203 |
| 2,6 | 0,385 | 3,489 | 1,242 | 0,458 | 1,700 | 4,35 | 2,0166 | 1,1318 | 3,1484 |
| 2,7 | 0,370 | 3,353 | 1,158 | 0,412 | 1,570 | 4,25 | 1,9288 | 1,0573 | 2,9861 |
| 2,8 | 0,357 | 3,218 | 1,080 | 0,372 | 1,452 | 4,15 | 1,8446 | 0,9886 | 2,8332 |
| 2,9 | 0,345 | 3,086 | 1,006 | 0,335 | 1,341 | 4,05 | 1,7642 | 0,9251 | 2,6893 |
| 3,0 | 0,333 | 2,954 | 0,936 | 0,302 | 1,238 | 3,948 | 1,6873 | 0,8665 | 2,5538 |
| 3,1 | 0,323 | 2,827 | 0,871 | 0,273 | 1,144 | 3,85 | 1,6131 | 0,8122 | 2,4253 |
| 3,2 | 0,313 | 2,701 | 0,810 | 0,246 | 1,056 | 3,75 | 1,5423 | 0,7619 | 2,3042 |
| 3,3 | 0,303 | 2,578 | 0,753 | 0,222 | 0,975 | 3,65 | 1,4756 | 0,7157 | 2,1913 |
| 3,4 | 0,294 | 2,458 | 0,699 | 0,200 | 0,899 | 3,56 | 1,4118 | 0,6731 | 2,0849 |
| 3,5 | 0,286 | 2,342 | 0,649 | 0,181 | 0,830 | 3,46 | 1,3492 | 0,6324 | 1,9816 |
| 3,6 | 0,278 | 2,229 | 0,602 | 0,164 | 0,766 | 3,36 | 1,2917 | 0,5954 | 1,8871 |
| 3,7 | 0,270 | 2,119 | 0,559 | 0,148 | 0,707 | 3,27 | 1,2364 | 0,5612 | 1,7976 |
| 3,8 | 0,263 | 2,013 | 0,518 | 0,133 | 0,651 | 3,18 | 1,1825 | 0,5290 | 1,7115 |
| 3,9 | 0,256 | 1,910 | 0,480 | 0,119 | 0,599 | 3,09 | 1,1314 | 0,4992 | 1,6306 |
| 4,0 | 0,250 | 1,811 | 0,444 | 0,107 | 0,551 | 2,996 | 1,0821 | 0,4708 | 1,5529 |
| 4,1 | 0,244 | 1,715 | 0,411 | 0,097 | 0,508 | 2,91 | 1,0361 | 0,4449 | 1,4810 |
| 4,2 | 0,238 | 1,623 | 0,381 | 0,088 | 0,469 | 2,82 | 0,9931 | 0,4210 | 1,4141 |
| 4,3 | 0,233 | 1,536 | 0,352 | 0,079 | 0,431 | 2,74 | 0,9517 | 0,3985 | 1,3502 |
| 4,4 | 0,227 | 1,451 | 0,326 | 0,071 | 0,397 | 2,65 | 0,9118 | 0,3774 | 1,2892 |
| 4,5 | 0,222 | 1,370 | 0,301 | 0,064 | 0,365 | 2,57 | 0,8733 | 0,3576 | 1,2309 |
| 4,6 | 0,217 | 1,292 | 0,278 | 0,058 | 0,336 | 2,50 | 0,8361 | 0,3389 | 1,1750 |
| 4,7 | 0,213 | 1,218 | 0,257 | 0,052 | 0,309 | 2,42 | 0,8002 | 0,3212 | 1,1214 |
| 4,8 | 0,208 | 1,148 | 0,237 | 0,047 | 0,284 | 2,34 | 0,7654 | 0,3044 | 1,0698 |
| 4,9 | 0,204 | 1,081 | 0,219 | 0,042 | 0,261 | 2,27 | 0,7317 | 0,2885 | 1,0202 |
| 5,0 | 0,200 | 1,017 | 0,202 | 0,038 | 0,240 | 2,197 | 0,7009 | 0,2739 | 0,9748 |
| 5,1 | 0,196 | 0,956 | 0,186 | 0,034 | 0,220 | 2,13 | 0,6712 | 0,2605 | 0,9317 |
| 5,2 | 0,192 | 0,898 | 0,172 | 0,031 | 0,203 | 2,06 | 0,6438 | 0,2476 | 0,8914 |
| 5,3 | 0,189 | 0,843 | 0,158 | 0,028 | 0,186 | 1,99 | 0,6187 | 0,2361 | 0,8548 |
| 5,4 | 0,185 | 0,791 | 0,146 | 0,025 | 0,171 | 1,93 | 0,5944 | 0,2251 | 0,8195 |
| 5,5 | 0,182 | 0,745 | 0,134 | 0,022 | 0,156 | 1,87 | 0,5708 | 0,2146 | 0,7854 |
| 5,6 | 0,179 | 0,696 | 0,124 | 0,020 | 0,144 | 1,81 | 0,5478 | 0,2047 | 0,7525 |
| 5,7 | 0,175 | 0,652 | 0,114 | 0,018 | 0,132 | 1,75 | 0,5255 | 0,1951 | 0,7206 |
| 5,8 | 0,172 | 0,610 | 0,106 | 0,016 | 0,122 | 1,69 | 0,5037 | 0,1860 | 0,6897 |
| 5,9 | 0,170 | 0,571 | 0,098 | 0,014 | 0,112 | 1,63 | 0,4824 | 0,1771 | 0,6595 |
| 6,0 | 0,167 | 0,535 | 0,0890 | 0,013 | 0,102 | 1,582 | 0,4618 | 0,1688 | 0,6306 |
| 6,1 | 0,164 | 0,499 | 0,0817 | 0,011 | 0,093 | 1,53 | 0,4437 | 0,1613 | 0,6050 |
| 6,2 | 0,161 | 0,466 | 0,0751 | 0,009 | 0,084 | 1,48 | 0,4259 | 0,1540 | 0,5799 |
| 6,3 | 0,159 | 0,436 | 0,0690 | 0,008 | 0,077 | 1,43 | 0,4088 | 0,1474 | 0,5562 |
| 6,4 | 0,156 | 0,407 | 0,0634 | 0,007 | 0,070 | 1,39 | 0,3926 | 0,1408 | 0,5334 |
| 6,5 | 0,154 | 0,379 | 0,0583 | 0,006 | 0,064 | 1,34 | 0,3787 | 0,1351 | 0,5138 |
| 6,6 | 0,151 | 0,354 | 0,0535 | 0,005 | 0,059 | 1,30 | 0,3652 | 0,1298 | 0,4950 |
| 6,7 | 0,149 | 0,330 | 0,0492 | 0,004 | 0,053 | 1,26 | 0,3519 | 0,1246 | 0,4765 |
| 6,8 | 0,147 | 0,307 | 0,0452 | 0,004 | 0,049 | 1,21 | 0,3387 | 0,1196 | 0,4583 |
| 6,9 | 0,145 | 0,286 | 0,0415 | 0,003 | 0,045 | 1,18 | 0,3257 | 0,1146 | 0,4403 |
| 7,0 | 0,143 | 0,266 | 0,0380 | 0,003 | 0,041 | 1,137 | 0,3128 | 0,1097 | 0,4225 |
| 7,1 | 0,141 | 0,248 | 0,0349 | 0,002 | 0,037 | 1,100 | 0,3017 | 0,1055 | 0,4072 |
| 7,2 | 0,139 | 0,231 | 0,0320 | 0,002 | 0,034 | 1,065 | 0,2908 | 0,1014 | 0,3922 |
| 7,3 | 0,137 | 0,215 | 0,0924 | 0,001 | 0,030 | 1,031 | 0,2803 | 0,0974 | 0,3777 |
| 7,4 | 0,135 | 0,200 | 0,0269 | 0,001 | 0,028 | 0,998 | 0,2702 | 0,0937 | 0,3639 |

Таблица 5 (продолжение)

| $\frac{\Theta}{T}$ | $\tau = \frac{T}{\Theta}$ | Функции Эйнштейна | | | | Функции Дебая | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ |
| 7,5 | 0,133 | 0,185 | 0,0248 | 0,000 | 0,025 | 0,966 | 0,2605 | 0,0901 | 0,3506 |
| 7,6 | 0,132 | 0,172 | 0,0227 | 0,000 | 0,023 | 0,935 | 0,2513 | 0,0868 | 0,3381 |
| 7,7 | 0,130 | 0,160 | 0,0208 | | 0,021 | 0,906 | 0,2423 | 0,0835 | 0,3258 |
| 7,8 | 0,128 | 0,149 | 0,0190 | | 0,019 | 0,878 | 0,2340 | 0,0804 | 0,3144 |
| 7,9 | 0,127 | 0,138 | 0,0174 | | 0,017 | 0,850 | 0,2263 | 0,0776 | 0,3033 |
| 8,0 | 0,125 | 0,128 | 0,0160 | | 0,0160 | 0,823 | 0,2195 | 0,0751 | 0,2946 |
| 8,1 | 0,124 | 0,119 | 0,0146 | | 0,0146 | 0,798 | 0,2135 | 0,0730 | 0,2865 |
| 8,2 | 0,122 | 0,110 | 0,0134 | | 0,0134 | 0,774 | 0,2077 | 0,0709 | 0,2786 |
| 8,3 | 0,120 | 0,102 | 0,0123 | | 0,0123 | 0,750 | 0,2017 | 0,0687 | 0,2704 |
| 8,4 | 0,119 | 0,0945 | 0,0113 | | 0,0113 | 0,727 | 0,1959 | 0,0667 | 0,2626 |
| 8,5 | 0,118 | 0,0884 | 0,0103 | | 0,0103 | 0,704 | 0,1905 | 0,0646 | 0,2551 |
| 8,6 | 0,116 | 0,0811 | 0,0094 | | 0,0094 | 0,683 | 0,1855 | 0,0629 | 0,2484 |
| 8,7 | 0,115 | 0,0752 | 0,0086 | | 0,0086 | 0,662 | 0,1797 | 0,0609 | 0,2406 |
| 8,8 | 0,114 | 0,0695 | 0,0079 | | 0,0079 | 0,642 | 0,1744 | 0,0590 | 0,2334 |
| 8,9 | 0,112 | 0,0650 | 0,0072 | | 0,0072 | 0,623 | 0,1691 | 0,0572 | 0,2263 |
| 9,0 | 0,111 | 0,0600 | 0,0066 | | 0,0066 | 0,604 | 0,1639 | 0,0554 | 0,2193 |
| 9,1 | 0,110 | 0,0554 | 0,0061 | | 0,0061 | 0,588 | 0,1588 | 0,0536 | 0,2124 |
| 9,2 | 0,109 | 0,0509 | 0,0055 | | 0,0055 | 0,570 | 0,1536 | 0,0518 | 0,2054 |
| 9,3 | 0,108 | 0,0468 | 0,0050 | | 0,0050 | 0,552 | 0,1485 | 0,0500 | 0,1985 |
| 9,4 | 0,106 | 0,0435 | 0,0046 | | 0,0046 | 0,537 | 0,1435 | 0,0483 | 0,1918 |
| 9,5 | 0,105 | 0,0400 | 0,0042 | | 0,0042 | 0,521 | 0,1384 | 0,0466 | 0,1850 |
| 9,6 | 0,104 | 0,0372 | 0,0039 | | 0,0039 | 0,507 | 0,1336 | 0,0449 | 0,1785 |
| 9,7 | 0,103 | 0,0340 | 0,0035 | | 0,0035 | 0,492 | 0,1289 | 0,0433 | 0,1722 |
| 9,8 | 0,102 | 0,0310 | 0,0032 | | 0,0032 | 0,478 | 0,1242 | 0,0417 | 0,1659 |
| 9,9 | 0,101 | 0,0286 | 0,0030 | | 0,0030 | 0,465 | 0,1195 | 0,0401 | 0,1596 |
| 10,0 | 0,100 | 0,0266 | 0,0027 | | 0,0027 | 0,452 | 0,1149 | 0,0386 | 0,1535 |
| 10,1 | 0,099 | 0,0247 | 0,0025 | | 0,0025 | 0,439 | 0,1107 | 0,0371 | 0,1478 |
| 10,2 | 0,098 | 0,0231 | 0,0023 | | 0,0023 | 0,427 | 0,1070 | 0,0358 | 0,1428 |
| 10,3 | 0,097 | 0,0212 | 0,0021 | | 0,0021 | 0,415 | 0,1038 | 0,0348 | 0,1386 |
| 10,4 | 0,096 | 0,0196 | 0,0019 | | 0,0019 | 0,404 | 0,1009 | 0,0338 | 0,1347 |
| 10,5 | 0,095 | 0,0180 | 0,0017 | 0,0000 | 0,0017 | 0,394 | 0,0983 | 0,0329 | 0,1312 |
| 10,6 | 0,0943 | 0,0167 | 0,0016 | | 0,0016 | 0,383 | 0,0957 | 0,0320 | 0,1277 |
| 10,7 | 0,0935 | 0,0152 | 0,0014 | | 0,0014 | 0,373 | 0,0931 | 0,0311 | 0,1242 |
| 10,8 | 0,0926 | 0,0142 | 0,0013 | | 0,0013 | 0,363 | 0,0907 | 0,0303 | 0,1210 |
| 10,9 | 0,0917 | 0,0129 | 0,0012 | | 0,0012 | 0,353 | 0,0886 | 0,0296 | 0,1182 |
| 11,0 | 0,0909 | 0,0119 | 0,0011 | | 0,0011 | 0,345 | 0,0866 | 0,0289 | 0,1155 |
| 11,1 | 0,0901 | 0,0110 | 0,0010 | | 0,0010 | 0,335 | 0,0845 | 0,0282 | 0,1127 |
| 11,2 | 0,0892 | 0,0102 | 0,0009 | | 0,0009 | 0,324 | 0,0824 | 0,0275 | 0,1099 |
| 11,3 | 0,0885 | 0,0093 | 0,0008 | | 0,0008 | 0,319 | 0,0804 | 0,0268 | 0,1072 |
| 11,4 | 0,0877 | 0,0085 | 0,0008 | | 0,0008 | 0,310 | 0,0783 | 0,0261 | 0,1044 |
| 11,5 | 0,0870 | 0,0078 | 0,0007 | | 0,0007 | 0,303 | 0,0763 | 0,0254 | 0,1017 |
| 11,6 | 0,0862 | 0,0073 | 0,0006 | | 0,0006 | 0,295 | 0,0742 | 0,0247 | 0,0989 |
| 11,7 | 0,0855 | 0,0067 | 0,0006 | | 0,0006 | 0,287 | 0,0722 | 0,0241 | 0,0963 |
| 11,8 | 0,0848 | 0,0062 | 0,0005 | | 0,0005 | 0,280 | 0,0704 | 0,0235 | 0,0939 |
| 11,9 | 0,0840 | 0,0057 | 0,0005 | | 0,0005 | 0,273 | 0,0686 | 0,0229 | 0,0915 |
| 12,0 | 0,0833 | 0,0052 | 0,0004 | | 0,0004 | 0,267 | 0,0671 | 0,0224 | 0,0895 |
| 12,1 | 0,0826 | 0,0048 | 0,0004 | | 0,0004 | 0,260 | 0,0655 | 0,0218 | 0,0873 |
| 12,2 | 0,0820 | 0,0045 | 0,0003 | | 0,0003 | 0,254 | 0,0640 | 0,0213 | 0,0853 |
| 12,3 | 0,0813 | 0,0041 | 0,0003 | | 0,0003 | 0,248 | 0,0625 | 0,0208 | 0,0833 |
| 12,4 | 0,0807 | 0,0038 | 0,0002 | | 0,0002 | 0,242 | 0,0610 | 0,0203 | 0,0813 |

Таблица 5 (окончание)

| $\frac{\Theta}{T}$ | $\tau = \frac{T}{\Theta}$ | Функции Эйнштейна | | | | Функции Дебая | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ | $C_v$ | $\frac{U}{T}$ | $-\frac{F}{T}$ | $S$ |
| 12,5 | 0,0800 | 0,0035 | 0,0002 | | 0,0002 | 0,237 | 0,0595 | 0,0198 | 0,0793 |
| 12,6 | 0,0794 | 0,0032 | 0,0001 | | 0,0001 | 0,231 | 0,0580 | 0,0193 | 0,0773 |
| 12,7 | 0,0787 | 0,0029 | 0,0001 | | 0,0001 | 0,226 | 0,0565 | 0,0188 | 0,0753 |
| 12,8 | 0,0781 | 0,0027 | 0,0001 | | 0,0001 | 0,221 | 0,0552 | 0,0184 | 0,0736 |
| 12,9 | 0,0775 | 0,0024 | 0,0000 | | 0,0000 | 0,216 | 0,0540 | 0,0180 | 0,0720 |
| 13,0 | 0,0769 | 0,0022 | | | | 0,211 | 0,0526 | 0,0175 | 0,0701 |
| 13,1 | 0,0763 | 0,0020 | | | | 0,206 | 0,0514 | 0,0172 | 0,0686 |
| 13,2 | 0,0758 | 0,0019 | | | | 0,202 | 0,0502 | 0,0167 | 0,0669 |
| 13,3 | 0,0752 | 0,0017 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,197 | 0,0491 | 0,0164 | 0,0655 |
| 13,4 | 0,0746 | 0,0016 | | | | 0,193 | 0,0481 | 0,0160 | 0,0641 |
| 13,5 | 0,0741 | 0,0015 | | | | 0,188 | 0,0471 | 0,0157 | 0,0628 |
| 13,6 | 0,0735 | 0,0014 | | | | 0,184 | 0,0461 | 0,0154 | 0,0615 |
| 13,7 | 0,0730 | 0,0013 | | | | 0,180 | 0,0451 | 0,0150 | 0,0601 |
| 13,8 | 0,0725 | 0,0012 | | | | 0,176 | 0,0441 | 0,0147 | 0,0588 |
| 13,9 | 0,0719 | 0,0011 | | | | 0,172 | 0,0431 | 0,0144 | 0,0575 |
| 14,0 | 0,0714 | 0,001 | | | | 0,169 | 0,0420 | 0,0140 | 0,0560 |
| 14,1 | 0,0709 | 0,001 | | | | 0,165 | 0,0411 | 0,0137 | 0,0548 |
| 14,2 | 0,0704 | 0,001 | | | | 0,162 | 0,0403 | 0,0134 | 0,0537 |
| 14,3 | 0,0699 | 0,001 | | | | 0,159 | 0,0395 | 0,0132 | 0,0527 |
| 14,4 | 0,0694 | 0,001 | | | | 0,155 | 0,0388 | 0,0129 | 0,0517 |
| 14,5 | 0,0690 | 0,001 | | | | 0,152 | 0,0380 | 0,0126 | 0,0506 |
| 14,6 | 0,0685 | 0,001 | | | | 0,149 | 0,0373 | 0,0124 | 0,0497 |
| 14,7 | 0,0680 | 0,001 | | | | 0,146 | 0,0365 | 0,0122 | 0,0487 |
| 14,8 | 0,0676 | 0,000 | | | | 0,143 | 0,0358 | 0,0119 | 0,0477 |
| 14,9 | 0,0671 | | | | | 0,140 | 0,0350 | 0,0117 | 0,0467 |
| 15,0 | 0,0067 | | | | | 0,137 | 0,0343 | 0,0114 | 0,0457 |
| 15,1 | 0,0662 | | | | | 0,135 | 0,0335 | | |
| 15,2 | 0,0658 | | | | | 0,132 | 0,0328 | | |
| 15,3 | 0,0654 | | | | | 0,130 | 0,0320 | | |
| 15,4 | 0,0649 | | | | | 0,127 | 0,0313 | | |
| 15,5 | 0,0645 | | | | | 0,125 | 0,0308 | | |
| 15,6 | 0,0641 | | | | | 0,122 | 0,0303 | | |
| 15,7 | 0,0637 | | | | | 0,120 | 0,0298 | | |
| 15,8 | 0,0633 | | | | | 0,118 | 0,0293 | | |
| 15,9 | 0,0629 | | | | | 0,116 | 0,0288 | | |
| 16,0 | 0,0625 | | | | | 0,113 | 0,0283 | | |
| 17 | 0,0588 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,0945 | 0,0236 | | |
| 18 | 0,0556 | | | | | 0,0796 | 0,0199 | | |
| 19 | 0,0526 | | | | | 0,0677 | 0,0169 | | |
| 20 | 0,0500 | | | | | 0,0581 | 0,0145 | | |
| 21 | 0,0476 | | | | | 0,0502 | 0,0125 | | |
| 22 | 0,0455 | | | | | 0,0436 | 0,0109 | | |
| 23 | 0,0435 | | | | | 0,0382 | 0,0095 | | |
| 24 | 0,0417 | | | | | 0,0336 | 0,0084 | | |
| 25 | 0,0400 | | | | | 0,0298 | | | |
| 26 | 0,0385 | | | | | 0,0264 | | | |
| 27 | 0,0370 | | | | | 0,0236 | | | |
| 28 | 0,0357 | | | | | 0,0212 | | | |
| 29 | 0,0345 | | | | | 0,0190 | | | |
| 30 | 0,0333 | | | | | 0,0172 | | | |
| $\infty$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

*ГЛАВА ШЕСТАЯ*

# ТЕПЛОВОЙ ЗАКОН НЕРНСТА И ЭМПИРИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ И СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

## 6.1. Физический смысл закона Нернста

Для пояснения содержания закона Нернста я обычно прибегаю к одному, в некоторых отношениях довольно своеобразному способу рассмотрения.

Представим себе газ, заключенный в цилиндр, который термически изолирован, и будем подвергать этот газ равновесному адиабатному сжатию. Известно, что температура газа повышается. Спрашивается, почему она возрастает, как это понять с молекулярной точки зрения? Молекулы газа находятся в движении. Ударяясь о стенки и о поршень, они изменяют направление своего движения, причем каждый раз, когда какая-либо молекула ударяется о движущийся поршень, эта молекула приобретает некоторый прирост скорости, заимствованный от поршня. При каждом таком соударении этот прирост скорости, конечно, весьма мал. Однако он не равен нулю. Допустим, что мы стали двигать поршень в два раза медленнее; тогда раньше, чем он пройдет определенное расстояние, та же, какая-то замеченная нами молекула успеет в два раза большее число раз удариться о поршень, и поэтому (хотя каждый раз она получит теперь в два раза меньший прирост скорости, но так как число ударов также в два раза возрастет) общий прирост скорости, а стало быть, в итоге и общее повышение температуры, вызванное определенным перемещением поршня, останутся без изменения. Поэтому, когда мы переходим в пределе к бесконечно медленному перемещению поршня, эффект повышения температуры сохраняется и равновесное адиабатное сжатие приводит к разогреву газа. Эти простые соображения об адиабатно сжимаемом газе полезно иметь в виду, анализируя содержание закона Нернста.

Допустим, что под поршнем в непроницаемом для тепла цилиндре в начальный момент процесса находился кристалл (или вообще конденсат), охлажденный до абсолютного нуля. Спросим себя, имеются ли какие-либо физические основания к тому, чтобы кристалл этот стал нагреваться, когда, постепенно повышая давление на поршень, мы подвергнем кристалл равновесному адиабатному сжатию. Если при абсолютном нуле частицы кристалла неподвижны (а внутриатомные движения в данном случае нас не интересуют), то поршень, перемещаемый бесконечно медленно, будет, оттесняя, только сближать частицы, расположенные в узлах кристаллической решетки, преодолевая действующие между ними силы отталкивания, и не видно, чтобы он мог сообщить этим частицам какую-либо скорость колебательного движения. Действительно, откуда могло бы возникнуть ускорение частиц, если с самого начала опыта они не имели некоторой хотя бы малой скорости, с которой ударялись бы об оттесняющий их поршень.

Воздействие поршня на частицы кристалла при бесконечно медленном смещении поршня не обязательно рассматривать как удар, способный привести ранее неподвижные частицы кристалла в колебание; действительно, можно представить себе, что в начальный момент поршень, находясь в соприкосновении с поверхностью кристалла, был неподвижен; силу, вызывающую смещение поршня, а стало быть, и частиц кристалла, мы будем считать плавно, бесконечно медленно возрастающей от нуля; при таких условиях явление удара не имеет места.

Итак, мы вправе заключить, что начатое при абсолютном нуле равновесное адиабатное сжатие кристалла не вызывает разогревания кристалла. Мы

приходим, таким образом, к важному выводу, что *изотерма абсолютного нуля совпадает с адиабатой.*

Отложим на оси абсцисс удельные объемы, а на оси ординат — давление (рис. 15). Изберем в качестве *нулевого состояния* состояние $C_0$ кристалла при нулевом давлении и при температуре абсолютного нуля. Адиабату, проходящую через точку $C_0$, назовем *нулевой адиабатой.* Учитывая, что энтропия есть величина разностная ,мы должны сказать, что все состояния, лежащие на нулевой адиабате, имеют энтропию, равную нулю по отношению к избранному нами начальному состоянию. Нулевая адиабата есть в то же время нулевая изоэнтропа. Мы пришли к выводу, что нет никаких физических оснований ожидать, чтобы процесс, изображаемый нулевой адиабатой, сопровождался каким-либо повышением температуры. Иначе говоря, мы пришли к выводу, что *при абсолютном нуле равновесное сжатие кристалла происходит без изменения энтропии, остающейся равной нулю.*

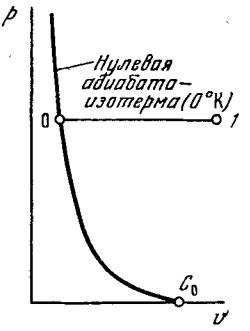


Рис. 15. К пояснению физического смысла закона Нернста

В указанном положении, если его распространить на все процессы, проводимые в аналогичной обстановке, заключается суть закона Нернста, который можно сформулировать так: *любой равновесный адиабатный процесс, начатый при абсолютном нуле, не сопровождается повышением температуры.* Иначе ту же мысль можно высказать следующим образом: изотерма абсолютного нуля совпадает с изоэнтропой. Это, в частности, означает (если учесть сделанное соглашение о выборе «нулевого состояния»), что *энтропия приобретает нулевое значение при любом давлении, коль скоро тело охлаждено до абсолютного нуля.*

В связи с вышеприведенным рассуждением может возникнуть ряд сомнений. Действительно, считается,— и с этим, конечно, все согласны,— что теорема Нернста в основном имеет квантовое содержание. Изложенное же мной рассуждение не выходит за рамки чисто классических взглядов, и тем не менее оно позволяет предвидеть закон Нернста. Как объяснить, что это чисто классическое рассмотрение вплотную подводит нас к выводам, которые в действительности имеют квантовое содержание? По этому поводу нужно отметить несколько обстоятельств.

А именно, прежде всего, следует обратить внимание на внутреннюю противоречивость классического рассмотрения затронутой проблемы о свойствах вещества при абсолютном нуле. Действительно, наряду с вышеприведенным рассуждением можно построить другое, исходящее из классического максвеллова закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы, причем, как известно, в этом случае вывод гласит, что теплоемкость тел должна оставаться неизменной вплоть до самых низких температур. Но этот вывод противоречит закону Нернста, так как из утверждения, что при абсолютном нуле адиабата совпадает с изотермой, как будет показано ниже, с неизбежностью вытекает следствие, что теплоемкость тел при понижении температуры до абсолютного нуля тоже постепенно убывает до нуля.

Таким образом, из двух классических рассуждений, имеющих, казалось бы, одинаковые основания, одно приводит к закону Нернста, другое — к его отрицанию. Такая внутренняя противоречивость типична для классической теории в тех областях, где она должна быть заменена квантовой теорией. Можно указать аналогичный пример в теории теплового излучения. Здесь классическое рассмотрение, с одной стороны, приводит к правильным законам Стефана — Больцмана и Вина, с другой стороны, оно приводит

к неправильной и парадоксальной формуле Рэлея — Джинса, которая противоречит факту теплового равновесия, тогда как в других случаях классическая теория отлично объясняет тепловое равновесие. Известно, что исторически как раз раскрытие указанного противоречия в термодинамике излучения вызвало замену классических взглядов квантовыми (это было сделано Планком в 1900 г.).

Мне кажется, что вышеприведенное рассуждение, касающееся молекулярного механизма равновесного адиабатного сжатия при абсолютном нуле, интересно и поучительно в том отношении, что, с одной стороны, оно ведет к закону Нернста и в то же время вскрывает противоречивость классических взглядов на свойства веществ при температурах, близких к абсолютному нулю.

Далее, существенно отметить, что упомянутое рассуждение успешно только для температуры абсолютного нуля, но не для температур, близких к абсолютному нулю. Действительно, рассматривая адиабатное сжатие кристалла, имеющего температуру, близкую к абсолютному нулю (но не равную нулю), мы уже не можем на основании молекулярной картины сжатия предугадать, что в этом случае сжатие почти не приведет к повышению температуры.

Наконец, можно, отметить и то, что нами не была принята во внимание нулевая энергия; строго следуя классическим взглядам, мы считали, что при абсолютном нуле все атомы находятся в полном покое. Квантовая же теория указывает, что твердые тела, да и газы в состоянии вырождения имеют при абсолютном нуле некоторую остаточную энергию. Если бы мы приняли существование этой нулевой энергии, то приведенное выше рассуждение не привело бы к цели.

Несмотря на все перечисленные обстоятельства, существенно осложняющие дело, я все же склонен считать, что указанное рассуждение близко соответствует физической сути закона Нернста. Руководствуясь этим, я возражаю против, как мне кажется, неосновательного обобщения закона Нернста, предложенного Льюисом.

В 1927 г. Льюис выдвинул гипотезу, что энтропия стремится к нулю, когда при неизменной температуре бесконечно повышается давление. Это утверждение как бы является аналогом закона Нернста, по которому энтропия стремится к нулю, когда при неизменном давлении бесконечно повышается величина $1/T$, где $T$ — абсолютная температура. Мне кажется, что эта идея Льюиса не имеет и тени правдоподобия. Более того, я думаю, что при повышении давления до чрезмерно больших величин даже на нулевой адиабате должен начаться разогрев, т. е. нарушиться теорема Нернста.

Действительно, обратимся снова к молекулярной картине адиабатного бесконечно медленного сжатия кристалла, взятого при абсолютном нуле. Мы заключили, что нет оснований для разогрева, пока мы осторожно, постепенно оттесняем атомы из их положения равновесия в узлах кристаллической решетки, приближая их друг к другу. Однако в конце концов при чрезмерном повышении давления будет достигнуто столь тесное расположение атомов, что электронные оболочки атомов перекроются. Поскольку электроны атомов всегда находятся в движении, то весьма вероятно, что смыкание электронных оболочек вызовет такие пертурбации, которые могут породить колебание атомов, т. е. создадут повышение температуры. Все это говорит в пользу предположения, противоположного гипотезе Льюиса, а именно, что при очень больших давлениях закон Нернста может не оправдаться: на нулевой адиабате в области очень больших давлений температура может оказаться не равной абсолютному нулю.

Нужно заметить, что на основании экспериментальных данных Бриджмен пришел к точно такому же заключению. Он утверждает, что будущее должно доказать ограниченную применимость закона Нернста в области весьма больших давлений.

Обратимся к статистической интерпретации закона Нернста. Очевидно, что поскольку энтропия при абсолютном нуле становится равной нулю, то при абсолютном нуле термодинамическая вероятность, связанная с энтропией соотношением Больцмана (3.24)

$$S = k \ln W,$$

должна равняться единице. Это означает, что *макросостояние при абсолютном нуле реализуется посредством некоторого единственного, вполне определенного микрораспределения.* По законам механики это микрораспределение соответствует минимуму потенциальной энергии. Такое статистическое понимание закона Нернста показывает, что мы можем встретиться с исключениями. Во-первых, исключения можно ожидать тогда, когда мы имеем при абсолютном нуле несколько возможных микрораспределений, отвечающих минимальному значению энергии. Однако для твердых тел возможность такой мультиплетности минимального уровня энергии квантовая теория отрицает. Во-вторых, отступления от закона Нернста могут быть связаны также с нарушением регулярного строения твердого тела. Это обычно имеет место, так как в большинстве случаев твердое тело представляет собой не монокристалл, а совокупность мельчайших кристалликов («зерен») с искаженной решеткой.

Для тел поликристаллического строения (и при всех вообще искажениях кристаллической решетки) термодинамическая вероятность макросостояния при абсолютном нуле, очевидно, уже не равна единице, и поэтому энтропия таких тел при абсолютном нуле может на некоторую небольшую величину отличаться от нуля.

Обычно отступления от закона Нернста вследствие искажений кристаллической решетки или зернистости тела чрезвычайно малы. Но по понятным причинам эти отступления оказываются весьма значительными, если вместо кристаллического тела мы имеем аморфное тело, т. е. переохлажденную жидкость, застывшую в виде стекла. В этом случае макросостоянию при абсолютном нуле может отвечать (соответственно различным расположениям молекул) множество микрораспределений. В связи с этим энтропия аморфного тела при абсолютном нуле может существенно отличаться от нуля. По исследованию Келли, сделанному в 1919 г. (и опубликованному в J. Am. Chem. Soc., 51, 779), для кварцевого стекла при абсолютном нуле энтропия имеет значение 0,9 *кал/град·моль*, для этилового спирта 2,6 *кал/град·моль*, для глицерина 4,6 *кал/град·моль*.

В связи с возможностью подобного рода отступлений обычно в термодинамике различают *тела Нернста* от тел, не являющихся таковыми, причем под телами Нернста подразумевают те термодинамические системы, которые, по соображениям статистики, должны вполне строго следовать закону Нернста и должны иметь при абсолютном нуле энтропию, точно равную нулю.

## 6.2. Вычисление энтропии на основе закона Нернста и некоторые следствия закона Нернста

Закон Нернста в особенности важен благодаря упрощениям, которые он приносит в задачу эмпирического вычисления энтропий и свободной энергии.

До установления Нернстом его теплового закона эмпирическое вычисление энтропии являлось необходимым производить по формуле Кирхгофа [1]

$$S_2 - S_1 = \left(\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p_2} dT}{T}\right)_{p_2} - \left(\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp\right)_{T_1}. \qquad (6.1)$$

[1] Она выводится из уравнений (4.27) и (*d*); см. стр. 118, гл. IV.

Мы видим, что для пользования формулой Кирхгофа нужно было знать зависимость теплоемкости от температуры и зависимость коэффициента расширения от давления. Таким образом, нужно было иметь, в сущности, почти полную картину уравнения состояния. Поэтому возможность эмпирического вычисления энтропии была фактически крайне ограничена.

Закон Нернста чрезвычайно упростил вычисление энтропии. Желая вычислить энтропию какого-либо тела в состоянии *1* по отношению к его «нулевому состоянию» $C_0$ (кристалл при $p = 0$ и $T = 0$) и учитывая, что энтропия как сумма приведенных теплот не зависит от пути процесса, мы можем избрать любой путь перехода из $C_0$ в *1*. Для применения закона Нернста проще всего избрать такой путь перехода: исходя из нулевого состояния $C_0$, адиабатно сжать тело до требуемого давления и затем изобарно нагреть его до требуемой температуры (см. рис. 15).

Поскольку первая часть процесса, проводимая по адиабате, не связана ни с притоком, ни с отдачей тела, то ясно, что энтропия тела в состоянии *1* по отношению к $C_0$ определяется суммой приведенных теплот во второй изобарной части процесса:

$$S = \left(\int_0^T \frac{C_p dT}{T}\right)_p . \qquad (6.2)$$

Здесь в силу закона Нернста нижним пределом интегрирования служит $T = 0°$ K. Если бы закон Нернста не был справедлив, то в результате первой стадии рассмотренного нами процесса температура сделалась бы отличной от нуля и нижний предел интегрирования в (6.2) оказался бы величиной, нам не известной.

Энтропию по отношению к какому-либо иному начальному состоянию (например, по отношению к «нормальному» — «стандартному» — состоянию при $p_0 = 1$ *атм* и $t_0 = 0°$ C или 25° C) вычисляют как разность «абсолютных» энтропий

$$S - S_0 = \left(\int_0^T \frac{C_p dT}{T}\right)_p - \left(\int_0^{T_0} \frac{C_{p_0} dT}{T}\right)_{p_0} . \qquad (6.3)$$

Таким образом, для полного вычисления энтропии из экспериментальных данных достаточно изучить, как изменяется теплоемкость тела при охлаждении его до абсолютного нуля при неизменности интересующего нас давления. Благодаря закону Нернста отпала необходимость знать для вычисления энтропии зависимость коэффициента расширения от давления, что раньше требовалось согласно (6.1). Это, конечно, весьма значительное упрощение.

На практике вычисление энтропии часто проводят графическим способом. С этой целью (учитывая, что $\frac{dT}{T} = d\ln T = \ln 10 d \lg T$ и что при $T = 0$ $\lg T = -\infty$) выражение энтропии, по Нернсту, переписывают так:

$$S = \ln 10 \int_{-\infty}^{\lg T} C_p d \lg T. \qquad (6.4)$$

На оси абсцисс откладывают логарифмы температуры, а на оси ординат — теплоемкость как функцию логарифма температуры. Получается график типа, изображенного на рис. 16. При $\lg T = 0$, т. е. при $T = 1°$ K, теплоемкость $C_p$ уже близка к нулю, а при дальнейшем уменьшении температуры, в области отрицательных логарифмов температуры, кривая теплоемкости должна еще больше спадать к оси абсцисс. Поэтому площадью под этой кривой в области отрицательных логарифмов температуры смело можно пренебречь и считать, что энтропия пропорциональна площади, за-

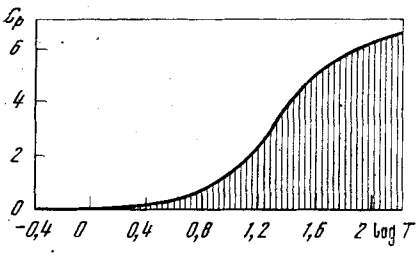



Рис. 16. К расчету энтропии вещества по температурной зависимости его теплоемкости

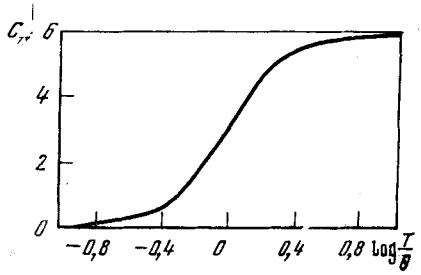



Рис. 17. Зависимость изохорной теплоемкости от приведенной температуры $T/\Theta$

штрихованной на рис. 16. Построив по экспериментальным данным кривую $C_p = f(\lg T)$, вычисляют энтропию, взвешивая указанную площадь или измеряя ее планиметром (в первом случае, чтобы получить $S = f(T)$, перед каждым следующим взвешиванием отрезают от площади полоску, соответствующую по ширине определенному уменьшению температуры, например каждый раз на 10°).

Во многих случаях для более или менее точного вычисления энтропии кристаллических тел по формуле (6.2) оказывается достаточным произвести измерение теплоемкости всего лишь при одной какой-либо достаточно низкой температуре. Пользуясь таблицей дебаевской функции теплоемкости, устанавливают, какому значению приведенной температуры $\tau = T/\Theta$ соответствует полученная из опыта величина теплоемкости (отнесенной к грамматому), и, разделив абсолютную температуру, при которой было произведено измерение, на найденное значение приведенной температуры, узнают, таким образом, характеристическую температуру тела $\Theta = T/\tau$, что позволяет воспользоваться таблицей дебаевской функции энтропии. Удобно иметь график дебаевской функции теплоемкости в форме

$$C_p^{\text{Деб}} = f\left(\lg \frac{T}{\Theta}\right)$$

(рис. 17, изображенный на кальке). Очевидно, что значение характеристической температуры не влияет на форму кривой; когда по оси абсцисс отложены значения $\lg T$, а не $\lg T/\Theta$, то разным значениям $\Theta$ соответствуют кривые, получаемые перемещением одной и той же кривой параллельно оси абсцисс (так как $\lg \frac{T}{\Theta} = \lg T - \lg \Theta$). Если мы возьмем точку пересечения кривой с прямой, проведенной параллельно оси абсцисс на высоте полученного из опыта значения теплоемкости, и определим, насколько абсцисса этой точки меньше $\lg T$, где $T$ — абсолютная температура, при которой производилось измерение теплоемкости, то получим $\lg \Theta$. Если же для интересующего нас тела измерения теплоемкости проведены при нескольких достаточно низких температурах, то, зафиксировав экспериментальные точки в аналогичном графике $C_p = f(\lg T)$ и накладывая на него кальку с функцией Дебая, можно сразу видеть, удовлетворяет ли температурный ход теплоемкости дебаевскому закону; когда экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на теоретическую кривую при том или ином горизонтальном сдвиге кальки относительно графика, то расстояние между нулевыми абсциссами дает $\lg \Theta$.

Льюис обнаружил любопытное обстоятельство: когда температурное изменение теплоемкости какого-либо многоатомного твердого тела ни при каких значениях $\Theta$ не может быть представлено функцией Дебая, то оно довольно точно может быть выражено той же функцией, если аргументом взята приведенная температура в степени $n$, где $n$ — эмпирический показатель

степени, различный для разных тел ($n < 1$):

$$C_p = C_p^{\text{Деб}} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^n .$$

Очевидно, что в этом случае (когда мы имеем дело с твердыми телами «второго класса», как их называет Льюис) для использования таблиц дебаевских функций требуется произвести по меньшей мере два измерения теплоемкости тела при двух каких-либо достаточно низких температурах $T_1$ и $T_2$. Установив соответствующие им приведенные температуры $\tau_1$ и $\tau_2$, нетрудно определить $\Theta$ и $n$ из двух уравнений

$$\tau_1 = \left(\frac{T_1}{\Theta}\right)^n \text{ и } \tau_2 = \left(\frac{T_2}{\Theta}\right)^n .$$

Как я уже упоминал, излагая квантовую теорию твердого тела, хорошее согласие с данными опыта часто может быть получено, если в теоретическое выражение для теплоемкости наряду с дебаевской функцией ввести эйнштейновскую функцию для теплоемкости ядерных колебаний в атомных группах, расположенных в узлах кристаллической решетки.

Обычно закон Нернста формулируют как утверждение, что (когда в качестве «нулевого состояния» избрано состояние кристалла при абсолютном нуле) энтропия (отнесенная к указанному начальному состоянию) при понижении температуры до абсолютного нуля стремится к нулю:

$$S_{T \to 0} \to 0. \tag{6.5}$$

Это есть математическое выражение того обстоятельства, что при приближении к абсолютному нулю изотермы теснятся к «нулевой адиабате», для которой энтропия при указанном выборе начального состояния есть нуль. Но если левая часть уравнения (6.2) стремится к нулю при понижении температуры до абсолютного нуля, то, значит, и теплоемкость $C_p$, входящая в подынтегральное выражение правой части, также должна стремиться к нулю

$$(C_p)_{T \to 0} \to 0. \tag{6.6}$$

Аналогично из (6.1) мы заключаем, что производная $(\partial v/\partial T)_P$, а следовательно, и коэффициент расширения $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ также стремятся к нулю при $T \to 0$:

$$\alpha_{T \to 0} \to 0. \tag{6.7}$$

Согласно уравнению (4,33′)

$$C_p - C_v = \alpha^2 T P_P v$$

$C_p - C_v$ пропорциональна квадрату коэффициента расширения, следовательно, при абсолютном нуле не только $C_p$, но также и $C_v$ стремятся к нулю:

$$(C_v)_{T \to 0} \to 0. \tag{6.8}$$

Так как свободная энергия меньше внутренней энергии на величину связанной энергии, которая выражается произведением температуры на энтропию ($F = U - TS$), то очевидно, что при абсолютном нуле свободная энергия совпадает с внутренней

$$F_{T \to 0} \to U. \tag{6.9}$$

Более того, совпадают также и температурные производные обеих этих

величин, причем обе они равны нулю. Действительно,

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T} - S;$$

если дифференцирование проводится при неизменном объеме, то в правой части приведенного уравнения первые два члена сокращаются и

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S;$$

если же дифференцирование проводится при неизменном давлении, то два упомянутых члена могут быть заменены (из уравнения $TdS = dU + pdv$) через $-p\,(\partial v/\partial T)_p$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S - p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

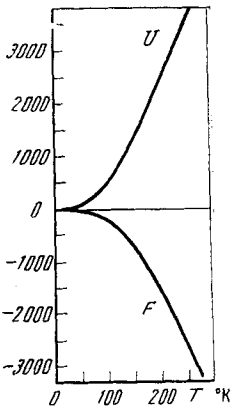



Рис. 18. Температурная зависимость внутренней энергии $U$ и свободной энергии $F$ для Fe (в *дж*)

Из уравнений (6.5) и (6.7) мы видим, что в обоих случаях температурная производная свободной энергии при $T \to 0$ стремится к нулю. Что касается температурной производной внутренней энергии, то ее равенство нулю установлено формулами (6.6) и (6.8). Таким образом, при $p = \text{const}$ или при $v = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T\to 0} \to \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{T\to 0} \to 0. \qquad (6.10)$$

Связанная энергия $TS$ по абсолютной величине обычно превышает внутреннюю энергию; поэтому при сделанном соглашении и выборе нулевого состояния свободная энергия является величиной отрицательной. Если при неизменном давлении (или при неизменном объеме) понижать температуру, то внутренняя энергия убывает, а свободная энергия возрастает; в графике, где на оси ординат отложены значения $U$ и $F$ и на оси абсцисс $T$, кривые внутренней энергии и свободной энергии при $T = 0$ сходятся в одной точке ($U_0$), причем, подходя к ней, они имеют по формуле (6.10) общую горизонтальную касательную (рис. 18).

### 6.3. Вычисление полного термодинамического потенциала (и свободной энергии) на основе закона Нернста

Закон Нернста вносит значительные упрощения вычисление свободной энергии $F$ и полного термодинамического потенциала $Z$. Для конденсированных состояний величина $pv$, на которую отличается полный термодинамический потенциал от свободной энергии, весьма мала в сравнении с внутренней энергией. Поэтому формулы, которые мы сейчас выведем для полного термодинамического потенциала, в случае конденсированных состояний обычно применяют также для расчета свободной энергии.

Для какого-либо состояния *1* при давлении $p$ и температуре $T$ (см. рис. 15)

$$Z = U - TS + pv,$$

а для состояния 0 при том же давлении $p$ и температуре абсолютного нуля

$$Z_0 = U_0 + pv_0,$$

так как по закону Нернста $S_0 = 0$. Следовательно,

$$Z - Z_0 = (U - U_0) + p(v - v_0) - TS.$$

Первые два члена правой части этого уравнения в сумме представляют собой ту теплоту $Q_p$, которую нужно сообщить телу, чтобы нагреть его при неизменном давлении $p$ от абсолютного нуля до рассматриваемой температуры. Следовательно, $Q_p = \int_0^T C_p dT$. Воспользовавшись еще формулой (6.2) для $S$, получаем важное выражение для полного термодинамического потенциала

$$Z = Z_0 + \int_0^T C_p dT - T\int_0^T \frac{C_p dT}{T} \tag{6.11}$$

(оба интегрирования при $p = \text{const}$). Формулу (6.11) можно преобразовать к виду

$$Z = Z_0 - T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p dT, \tag{6.12}$$

$$Z = Z_0 - \int_0^T dT \int_0^T \frac{C_p dT}{T}. \tag{6.13}$$

Преобразование, позволяющее заменить (6.11) уравнением (6.12) или (6.13) основано на формуле интегрирования по частям [1].

Для вычисления полного термодинамического потенциала (и свободной энергии) можно с равным основанием пользоваться любой формулой. Если из опытных данных установлен температурный ход энтальпии $H$

$$H - H_0 = \int_0^T C_p dT,$$

то понятно, что из трех вышеуказанных формул наиболее удобно применить формулу (6.12), которую можно переписать так:

$$Z = Z_0 - \int_0^T \frac{H - H_0}{T^2} dT. \tag{6.12'}$$

Если же известно температурное изменение энтропии, то удобна формула (6.13), которая устанавливает, что

$$Z = Z_0 - \int_0^T S dT. \tag{6.13'}$$

[1] Эта формула получается, если проинтегрировать дифференциал произведения двух функций $u$ и $v$:

$$d(u \cdot v) = udv + vdu.$$

Отсюда

$$\int vdu - uv = -\int udv. \tag{а}$$

Если положить $u = \int \frac{C_p dT}{T}$ и $v = T$ (тогда $du = \frac{C_p dT}{T}$ и $dv = T$), то левая часть тождества (а) даст два интеграла формулы (6.11), а правая часть — двойной интеграл формулы (6.13).

В тождественности формул (6.11) и (6.12) можно убедиться, если, разделив обе эти формулы на $T$ и переменив в них знаки на обратные, положить в (а) $u = \int C_p\, dT$ и $v = 1/T$ (тогда $du = C_p\, dT$ и $dv = -(1/T^2)\, dT$); левая часть тождества (а) даст два интеграла формулы (6.11), правая — двойной интеграл формулы (6.12).

Наконец, если вычисление приходится проводить, исходя из температурного изменения теплоемкости $C_p$, то обычно применяют формулу (6.11).

За многие десятилетия со времени установления закона Нернста рядом исследователей были проведены расчеты энтропии и свободной энергии для тех твердых тел, теплоемкость которых при низких температурах была изучена достаточно тщательно. Большую работу в этом направлении проделала Митинг, которая в 1920 г. издала таблицы, содержащие числовые значения внутренней и свободной энергии при низких температурах для 78 тел (H. M i e t h i n g. Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper. Halle, 1920). Эти таблицы воспроизведены и в последующие годы дополнены в справочнике Ландольта.

### 6.4. Формула Нернста для давления насыщенного пара

Выше мы вывели формулы для полного потенциала (и свободной энергии) непосредственно из выражений энтальпии и энтропии. Но можно прибегнуть и к другому приему вычисления, основанному на том фундаментальном законе термодинамики, что *для двух фаз, находящихся в равновесии, полные термодинамические потенциалы равны.* Этот закон в простейших случаях, например при равновесии пара и конденсата, легко обосновать интегрированием основного уравнения термодинамики

$$TdS = dU + pdv$$

при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$, отнеся пределы интегрирования к переходу одного моля вещества из конденсата в пар:

$$T(S_{\text{пар}} - S_{\text{конд}}) = (U_{\text{пар}} - U_{\text{конд}}) + p(v_{\text{пар}} - v_{\text{конд}}),$$

и, следовательно, $Z_{\text{конд}} = Z_{\text{пар}}$.

Допустим, что пар имеет достаточно малую плотность, чтобы к нему можно было прилагать законы квазиклассической теории идеальных газов. Тогда нетрудно вычислить приращение полного потенциала конденсата по приращению полного потенциала насыщенного пара, находящегося в равновесии с этим конденсатом.

С указанной целью проанализируем выражение

$$Z_{\text{пар}} = U_{\text{пар}} + pv_{\text{пар}} - TS_{\text{пар}}.$$

Здесь первый член правой части представляет собой внутреннюю энергию пара. Мы должны помнить, что в качестве начального состояния, которому приписывается нулевое значение внутренней энергии, избрано состояние кристалла при абсолютном нуле. Следовательно, $U_{\text{пар}} = r_0 + E$, где $r_0$ — та энергия, которую надо затратить, чтобы расщепить кристалл на отдельные, удаленные друг от друга покоящиеся молекулы ($r_0$ — *энергия сублимации* кристалла при 0° К), а $E$ — молекулярно-кинетическая энергия пара. Если (в отличие от теплоемкости конденсата, которую мы попрежнему будем обозначать через $C_p^{\text{к}}$) теплоемкость идеального газа, являющуюся постоянной величиной, мы обозначим символом $C_p^*$, то, очевидно, что

$$U_{\text{пар}} + pv_{\text{пар}} = r_0 + C_p^* T.$$

Теперь рассмотрим третий член в выражении для $Z_{\text{пар}}$, а именно связанную энергию пара $TS_{\text{пар}}$. Здесь $S_{\text{пар}}$ — энтропия пара, причем в качестве нулевого состояния принимается состояние конденсата при 0° К. Пусть при указанном выборе нулевого состояния $S_0$ означает энтропию моля пара при температуре $T_0 = 1°$ К и при давлении $p_0 = 1$ *атм.* Это есть, как мы знаем, не что иное, как энтропийная константа. Если из указанного промежуточного состояния мы переведем пар в интересующее

нас состояние, которое характеризуется температурой $T$ и давлением $p$, то энтропия одного моля пара возрастет на величину

$$C_p^* \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} = C_p^* \ln T - R \ln p,$$

так как $\ln 1 = 0$ (для упрощения мы не выписываем поправочных квантовых членов). Следовательно, обычную формулу энтропии

$$S_{\text{пар}} = C_p^* \ln T - R \ln p + S_0$$

действительно можно рассматривать как выражение энтропии пара по отношению к конденсату при 0° К, причем численные значения энтропийной константы $S_0$, отвечающие такому рассмотрению, определяются как раз теми формулами квазиклассической теории, которые были довольно подробно рассмотрены в предыдущей главе (обсуждению физического смысла энтропийных констант будет посвящена бо́льшая часть следующего параграфа).

Единственное, но, к сожалению, довольно неприятное затруднение заключается в том, что в области интересующих нас температур $T$ может оказаться необходимым прилагать иную квазиклассическую формулу энтропии, а не ту, которая законна для весьма низкой температуры $T_0 = 1°$ К. Такое положение будет иметь место, если, например, пар данного вещества ведет себя при 1° К как одноатомный (благодаря тому, что еще почти не возбуждено вращательное движение молекул), а расчет мы желаем провести для температур, когда вращательное движение молекул пара возбуждено полностью, или даже для таких температур, когда требуется учесть колебания атомных ядер.

Мы пока оставим в стороне анализ неточностей, которые могут быть порождены указанным затруднением. Следует пользоваться той квазиклассической формулой энтропии, которая выражает бо́льшую часть прироста энтропии, а так как при повышении температуры рост энтропии усиливается, то это означает, что нужно пользоваться той из указанных в предыдущей главе формул энтропии и тем значением энтропийной константы $S°$, которые по квазиклассической теории законны для достаточно широкой области более высоких температур из числа областей, лежащих в интересующем нас интервале от 1° К до $T$. При соблюдении этого правила обычно является возможным избежать таких неточностей, которые, с практической точки зрения, угрожали бы обесценить излагаемый прием вычисления. Однако, судя по литературе, не всегда соблюдают должную осторожность в выборе теоретических численных значений $C_p^*$ и $S_0$, что, естественно, приводит к недоразумениям.

Итак, из предыдущих выражений мы находим, что

$$Z_{\text{конд}} = Z_{\text{пар}} = r_0 + C_p^* T - C_p \ln T + R T \ln p - S_0 T.$$

Обычно эту формулу записывают в следующем виде:

$$Z = r_0 + RT \left( \ln p - \frac{C_p^*}{R} \ln T - i \right), \qquad (6.14)$$

где $i$ — химическая постоянная:

$$i = \frac{S_0 - C_p^*}{R}.$$

Следует помнить, что в приведенно́м начертании формула (6.14) не полна: при выводе ее, воспользовавшись квазиклассическим выражением энтропии, мы ради упрощения не выписали дополнительные квантовые чле-

ны. Не желая ограничиться первым приближением, мы должны к правой части (6.14) приписать квантовые члены энтропии пара:

$$-T\sum S^{\text{Эйнш т}}\left(\frac{\Theta}{T}\right)$$

где знак суммы относится к недовозбужденным степеням свободы, не учтенным в величинах $C_p^*$ и $i$.

Для вычисления полного потенциала (и свободной энергии) формула (6.14), в сравнении с ранее рассмотренными нами формулами (6.11) — (6.13), не имеет преимуществ. Поэтому для указанной цели она применяется не часто. Но ею широко пользуются для вычисления давления насыщенного пара, которое входит в эту формулу:

$$\ln p = -\frac{r_0}{RT} + \frac{C_p^*}{R}\ln T + \frac{Z_{\text{конд}}}{RT} + i. \qquad (6.15)$$

Подставляя сюда вместо $Z_{\text{конд}}$ выражение (6.11) или (6.12), (6.13), получаем три равноценные формулы Нернста для логарифма давления насыщенного пара. Обычно при этом отбрасывают член, содержащий $Z^0_{\text{конд}}$, так как он при не слишком больших давлениях весьма мал сравнительно с другими членами ($Z_0 = H_0 = U_0 + pv$), где, если обратиться к рис. 15, $U^0$ есть энергия адиабатного сжатия кристалла от $C_0$ до 0). Итак,

$$\ln p = -\frac{r_0}{RT} + \frac{C_p^*}{R}\ln T + \frac{1}{RT}\int_0^T C_{p_{\text{конд}}}dT - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{C_{p_{\text{конд}}}dT}{T} + i, \qquad (6.16)$$

$$\ln p = -\frac{r_0}{RT} + \frac{C_p^*}{R}\ln T - \frac{1}{RT}\int_0^T \frac{H_{\text{конд}}}{T^2}dT + i, \qquad (6.17)$$

$$\ln p = -\frac{r_0}{RT} + \frac{C_p^*}{R}\ln T - \frac{1}{RT}\int_0^T S_{\text{конд}}dT + i. \qquad (6.18)$$

В отношении приведенных формул для давления насыщенного пара следует сделать ту же оговорку, что и для (6.14); все они не полны, так как ради упрощения при выводе их мы не выписывали квантовые члены энтропии пара для недовозбужденных степеней свободы; в связи с этим, если нас не удовлетворяет первое приближение, мы должны к правой части перечисленных формул приписать

$$+\frac{1}{R}\sum S^{\text{Эйнш т}}\left(\frac{\Theta}{T}\right).$$

По смыслу вывода очевидно, что в (6.16) — (6.18) величины, стоящие под знаком интеграла, можно было бы считать относящимися к самому пару, а не к конденсату, но тогда $r_0 = 0$, и мы имели бы тривиальные тождества.

Для вычисления давления насыщенного пара над чистыми веществами обычно применяют формулу (6.16), причем нередко зависимость теплоемкости конденсата $C_p^*$ от температуры представляют в виде ряда по степеням температуры с эмпирически подобранными коэффициентами

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + \ldots$$

(чаще всего ограничиваются двумя-тремя членами). Такие эмпирические формулы для теплоемкости применимы только в сравнительно узких интервалах температуры; при низких температурах свободный член должен отсутствовать ($a_0 = 0$), так как по закону Нернста с приближением к абсо-

лютному нулю теплоемкость падает до нуля; по закону кубов Дебая при самых низких температурах $a_1$ и $a_2$ также равны нулю, так как теплоемкость становится пропорциональной кубу температуры; при комнатных температурах, напротив, доминирующую роль играют свободный член $a_0$ (это — дюлонгово значение теплоемкости) и первые два коэффициента $a_1$ и $a_2$.

Для вычисления химического сродства и выхода продуктов реакций по равновесным парциальным давлениям паров особо удобной является формула (6.17). В этом случае приходится вычислять произведение парциальных давлений паров, а так как логарифм произведения равен сумме логарифмов, то берут сумму правых частей (6.17) (с указанными знаками для исходных веществ и с противоположными — для продуктов реакции), причем алгебраическая сумма энтальпий под знаком интеграла дает температурный член теплового эффекта реакции при постоянном давлении $Q_p$, а сумма числителей первого члена — величину «теплового эффекта при абсолютном нуле» $Q_p^0$.

## 6.5. Эмпирическое вычисление энтропийных и химических констант и физический смысл этих величин

Мы видели, что для вычисления давления насыщенного пара по формуле Нернста, а также для использования этой формулы при расчетах химического сродства необходимо знать численные значения химических постоянных. Если интересующие нас вещества достаточно полно изучены оптически, то сведения о химических постоянных можно почерпнуть из формул, обзор которых был приведен в предыдущей главе. Если же молекулярный спектр вещества еще не расшифрован, то химическую постоянную приходится определять эмпирически, подставляя в формулу Нернста найденные из опыта величины давления насыщенного газа. По уравнению (6.18)

$$i = \frac{r_0}{RT} - \frac{C_p^*}{R} \ln T + \ln p_{\text{пар}} - \frac{1}{R} \sum S^{\text{Эйнш}}\left(\frac{\Theta}{T}\right) + \frac{1}{R} \int_0^T S_{\text{конд}} dT. \quad (6.19)$$

Зная энергию сублимации $r_0$ и энтропию конденсата и выбрав по возможности такую температуру, когда одни степени свободы движения молекул пара полностью возбуждены, а другие, напротив, возбуждены столь мало, что заметно не проявляются (и когда вследствие этого отпадает поправочный член эйнштейновских функций от характеристических температур пара, определение которых требует специального исследования), по формуле (6.19) можно вычислить химическую постоянную вещества по одной точке температурной кривой давления насыщенного пара. Однако игнорирование квантовых членов ($S^{\text{Эйнш}}$) может оказаться источником ошибок, и поэтому эмпирическое определение химической постоянной ради осторожности следует основывать не на одной, а на нескольких точках граничной кривой, расположенных, конечно, в том температурном интервале, для которого законно принимаемое значение $C_p^*$.

Расчеты такого рода для веществ, хорошо изученных оптически, приводят к вполне удовлетворительному согласию теоретических и эмпирических значений химических постоянных, а стало быть, и энтропийных констант

$$S_0 = Ri + C_p^*.$$

При достаточно низких температурах, в области одноатомности любого многоатомного пара (когда $C_p^* = {}^5/_2 R$ и когда величиной $S_{\text{конд}}$, ввиду ма-

лости ее, можно пренебречь), формула (6.19) упрощается:

$$i_{\text{поступ}} = \frac{r_0}{RT} - \frac{5}{2}\ln T + \ln p_{\text{пар}} \qquad (6.20)$$

и приводит к таким же значениям химических постоянных, как и формула Тетродэ.

Поскольку в формулу для химического сродства входит сумма правых частей уравнения (6.17), т. е., в частности, алгебраическая сумма химических постоянных, то (в тех случаях, когда почему-либо трудно измерить давление насыщенного пара) химическую постоянную можно вычислить, изучив на опыте сродство какой-либо реакции, в которой участвует это вещество, и зная химические постоянные других реагирующих веществ.

Изложенный метод эмпирического вычисления химических постоянных и энтропийных констант и совпадение результатов такого вычисления с квантовыми формулами доказывают справедливость понимания энтропийной константы как энтропии газа при $T = 1°$ К и $p = 1$ *атм* по отношению к кристаллу того же вещества при 0° К.

Сделаем здесь оговорку, чтобы не возвращаться к этому вопросу, что при этом мы предполагаем (конечно, в порядке идеализации), что при 1° К и $p = 1$ *атм* газ сохраняет, во-первых, вообще свойства идеального газа и, во-вторых, специально те свойства, которые зафиксированы применяемой формулой энтропии и отражены в значении энтропийной константы. Это означает, что для константы $S^0_{\text{поступ}}$ мы предполагаем полностью возбужденными только три степени свободы поступательного движения молекул, тогда как для того же газа при истолковании других энтропийных констант, например $(S^0_{\text{поступ}} + S^0_{\text{вращ}})$, приходится предположить, что при 1° К возбуждены все степени свободы вращения или даже (для $S^0_{\text{кол}}$) колебания атомных ядер. В связи с этим нужно было бы говорить так: такая-то энтропийная константа (например, $S^0_{\text{поступ}}$) есть та энтропия, которую газ имел бы при 1° К и $p = 1$ *атм* по отношению к кристаллу того же вещества при 0° К, если бы в указанном состоянии при 1° К и $p = 1$ газ сохранял свойства идеального газа и имел полностью возбужденными такие-то степени свободы движения частиц (например, три поступательные степени свободы и т. д.). В дальнейшем, не воспроизводя того, что сказано после слов «если бы», мы будем считать все это подразумевающимся.

В аспекте квазиклассической теории газов, изложенной в предыдущей главе, вышеуказанное понимание энтропийной константы не является самоочевидным. Идеальный газ вследствие предполагаемого отсутствия сил взаимодействия между частицами не должен конденсироваться ни при каких температурах; поэтому, применив к идеальному газу методы квантовой статистики и установив, что в выражение энтропии входит член, не зависящий от температуры, казалось бы, мы не имеем права истолковывать этот член как энтропию газа по отношению к кристаллу. Здесь ощущается некоторая неясность, которую формально можно устранить ссылкой на закон Нернста. А именно мы могли бы истолковать энтропийную константу как *энтропию идеального газа в состоянии* 1° К и $p = 1$ *атм по отношению к какому-то такому состоянию газа при* 0° К, *когда, в согласии с законом Нернста, его энтропия равна нулю*. Однако, имея в виду газы, действительно существующие в природе, упомянутое *нулевое состояние газа* мы ни в коем случае не может отождествить с состоянием бесконечно разреженного насыщенного пара при абсолютном нуле. При понижении температуры до абсолютного нуля теплота испарения $r$ отнюдь не стремится к нулю, но приближается к характерной для каждого вещества величине $r_0$. А так как

$$S_{\text{пар}} = S_{\text{конд}} + \frac{r}{T},$$

то, стало быть, при понижении температуры до абсолютного нуля когда энтропия конденсата стремится к нулю, энтропия пара стремится к плюс бесконечности.

Очевидно, что упомянутое «нулевое состояние» газа, когда при 0° К его энтропия равна нулю, есть такое воображаемое состояние, которое оказалось бы реализованным, если бы имелась возможность равновесно адиабатно сублимировать кристалл при абсолютном нуле. Такой процесс принципиально был бы возможен, если бы в нашем распоряжении имелся идеальный растворитель, в котором силы взаимодействия между частицами растворенного вещества были бы настолько ослаблены, чтобы при любой концентрации и при сколь угодно низкой температуре раствор был подобен идеальному газу. Вообразим, что кристалл при абсолютном нуле приведен в соприкосновение с этим идеальным растворителем и что мы равновесно адиабатно (при энтропии, остающейся равной нулю) вдавливаем его в этот растворитель. По закону Нернста температура будет при этом оставаться равной нулю. Только такой воображаемый процесс может привести к упомянутому «нулевому состоянию» газа.

Указанное выше понимание энтропийной константы в итоге подтверждается.

«Нулевое состояние» газа лежит в области вырождения, где свойства газа определяются квантованием поступательного движения частиц и где квазиклассическое выражение энтропии неприменимо. Естественно поэтому, что квазиклассическое выражение энтропии не дает никаких указаний об этом воображаемом нулевом состоянии газа. Как я упоминал в предыдущей главе, область вырождения газа ограничена крайне низкими температурами при более или менее значительной плотности газа. При самых низких температурах, близ абсолютного нуля, газ может оставаться невырожденным в случае, если понижение температуры компенсировано возрастанием объема газа. Поэтому вдоль граничной кривой пар — кристалл, когда с понижением температуры объем газообразной фазы быстро возрастает, газ, по-видимому, остается невырожденным вплоть до абсолютного нуля. Вследствие сказанного применение квазиклассических выражений энтропии для насыщенных паров при температурах, близких к абсолютному нулю, является, по-видимому, законным.

Может показаться неясным, каким образом при $T = 1°$ К и $p = 1$ *атм* энтропия газа по отношению к кристаллу равна *конечной величине*, тогда как энтропия насыщенного пара по отношению к кристаллу при понижении температуры до абсолютного нуля, как мы видели, *стремится к плюс бесконечности*. Здесь следует обратить внимание на то, что по отношению к газовому состоянию при 1° К и $p = 1$ *атм* тот же насыщенный пар при абсолютном нуле приобретает энтропию, также равную плюс бесконечности: при низких температурах доминирующим членом в квазиклассическом выражении энтропии является, по-видимому, член $-R \ln p$, а при $p \to 0$ $\ln \frac{1}{p} \to +\infty$.

Таким образом, если вообразить переход кристалл $(0° \text{К}, p = 0) \to$ насыщенный пар $(0° \text{К}, p = 0) \to$ газ $(1° \text{К}, p = 1$ *атм*$)$, то первая стадия (сублимация при абсолютном нуле) даст бесконечно большое возрастание энтропии, а вторая стадия (уплотнение газа от $p = 0$ до $p = 1$ *атм*) даст бесконечно большое убывание энтропии. При какой-либо температуре, отличной от абсолютного нуля, но весьма близкой к нему, эти два изменения энтропии будут представлять собой чрезвычайно большие, но не бесконечно большие величины, и, оставаясь противоположными по знаку, они будут компенсировать друг друга так, что их алгебраическая сумма всегда будет численно равна энтропийной константе.

Допустим, что сублимация проводится при температуре $T$, близкой к абсолютному нулю (стало быть, в области одноатомности любого газа,

когда $C_p^* = {}^5/_2 R$); пусть при этой температуре давление насыщенного пара над кристаллом есть $p_{\text{пар}}$, а теплота сублимации есть $r$. Известно, что

$$r = (U + pv)_{\text{пар}} - (U + pv)_{\text{конд}}.$$

Пренебрегая малой величиной энтальпии конденсата, а также и малой величиной энтропии кристалла при температуре $T$ и учитывая, что

$$(U + pv)_{\text{пар}} = r_0 + C_p^* T,$$

находим, что прирост энтропии при переходе от кристалла при 0° К к насыщенному пару при $T$ приближенно равен

$$\Delta S_1 \approx \frac{r_0}{T} + C_p^*.$$

Вторая стадия рассматриваемого нами процесса (изменение давления газообразной фазы от $p_{\text{пар}}$ до $p_0 = 1$ *атм* с изменением температуры от $T$ до $T_0 = 1°$ К) дает алгебраический прирост энтропии, равный

$$\Delta S_2 = C_p^* \ln \frac{T_0}{T} - R \ln \frac{p_0}{p_{\text{пар}}} = -C_p^* \ln T + R \ln p_{\text{пар}},$$

Очевидно, что сумма $\Delta S_1 + \Delta S_2$ представит собой энтропию газового состояния при 1° К и $p = 1$ *атм* по отношению к кристаллу, взятому при абсолютном нуле, т.е. энтропийную константу $S_0$, точнее $S^0_{\text{поступ}}$, так как в данном случае была рассмотрена температурная область одноатомности любого газа (когда $C_p^* = {}^5/_2 R$):

$$S^0_{\text{поступ}} = \frac{r_0}{T} + \frac{5}{2} R - \frac{5}{2} R \ln T + R \ln p_{\text{пар}}. \qquad (6.21)$$

Это та же самая формула, которая непосредственно получается из (6.20), если учесть, что $S_0 = iR + C_p^*$.

Если бы мы пожелали повторить тот же переход от кристалла при 0° К к газовому состоянию при 1° К и $p = 1$ *атм* через процесс сублимации при более высокой температуре, то в этом случае не всегда можно было бы пренебречь приростом энтропии кристалла при его нагревании от 0° К до $T$ и энтальпией кристалла, отношение которой к абсолютной температуре входит, как мы видели, в величину $\Delta S_1$ со знаком минус. Тогда

$$\Delta S_1 = \frac{r_0}{T} + C_p^* - \frac{1}{T}\int_0^T C_{p\,\text{конд}}\, dT + \int_0^T \frac{C_{p\,\text{конд}}\, dT}{T}$$

В выражении для $\Delta S_2$ мы должны были бы учесть квантовые члены энтропии

$$\Delta S_2 = -C_p^* \ln T + R \ln p_{\text{пар}} - \Sigma S^{\text{Эйнш}}_{\left(\frac{\Theta}{T}\right)}.$$

Таким образом, в этом, более общем, случае

$$S_0 = \frac{r_0}{T} + C_p^* - C_p^* \ln T + R \ln p_{\text{пар}} - \sum S^{\text{Эйнш}}_{\left(\frac{\Theta}{T}\right)} -$$

$$- \frac{1}{T}\int_0^T C_{p\,\text{конд}}\, dT + \int_0^T \frac{C_{p\,\text{конд}}\, dT}{T}. \qquad (6.22)$$

Это та же самая формула, которая непосредственно получается из (6.19) (поскольку два интеграла в (6.22) можно заменить по формулам (6.11) и (6.13′) через $\frac{1}{T}\int_0^T S_{\text{конд}}\,dT\Big)$.

### 6.6. Принцип термодинамической допустимости и связь эмпирического и теоретического способов вычисления химических постоянных

Энтропийные и химические постоянные играют настолько большую роль в термодинамике, что небесполезно изложить еще одно рассуждение об этих величинах, интересное тем, что оно позволяет уяснить внутреннюю связь между эмпирическим и квантовотеоретическим способами расчета этих констант. В вопросах такого рода, касающихся связи теоретических и эмпирических методов расчета, часто удается достигнуть ясности, вводя в рассмотрение специально придуманные идеализированные по своим свойствам тела и механизмы. Так возникли: в учении о растворах — полупроницаемые перегородки, в умении о сродстве—ящик Вант-Гоффа, в термодинамике излучения — идеальные зеркала и идеальные светофильтры и т. д. Многих исследователей шокирует апелляция к таким идеализированным, и обычно неправдоподобным, телам и механизмам. Эти исследователи, пользуясь ради ясности подобными представлениями, вначале останавливаются на полпути и, наделяя воображаемые тела и механизмы удобными для хода рассуждений свойствами, стремятся по возможности не порывать с действительностью. Но проходит некоторое время, и введенные не без робости в термодинамику вспомогательные тела и механизмы делаются привычными, получают все более широкое применение в разнообразных мысленных экспериментах и, в связи с этим, обрастают новыми упрощающими дело, но неправдоподобными свойствами (невесомостью, нетеплоемкостью, абсолютными нетеплопроводностью, несжимаемостью и т. п.).

Каждый ученый, работая в области термодинамики, неизбежно бывает принужден определить свое отношение к использованию в мысленных экспериментах идеализированных тел и механизмов. Благоприятная позиция в этом вопросе делает ученого сторонником метода круговых процессов; при отрицательной позиции предпочтение отдается методу потенциалов.

Метод потенциалов и метод круговых процессов равноценны, поскольку любой вопрос термодинамики, решенный одним из этих методов, может быть решен также и с помощью другого метода. Но эти методы неравноценны в отношении формальности, строгости и конкретности. В формальном отношении метод потенциалов является более строгим, так как его применение не связано с использованием таких представлений, законность которых почему-либо могла бы вызвать сомнение.

Напротив, в методе круговых процессов существенную роль играют полупроницаемые перегородки или другие воображаемые приспособления. Сторонники метода круговых процессов ссылаются на то, что свойства реальных тел, по их мнению, не могут зависеть от того, осуществима в действительности та или иная полупроницаемая перегородка или нет. Конечно, эта мотивировка не убедительна. Если природой наложены принципиальные ограничения на возможность реализовать тот или иной воображаемый механизм, то, игнорируя эти ограничения, мы рискуем привести наши логические построения к противоречию с фактом. Однако в действительности метод круговых процессов, если не было допущено ошибки в рассуждениях, всегда приводил к тем же выводам, что и формально безукоризненный метод потенциалов Гиббса. Это показывает, что идея полупроницаемых перегородок, идеальных светофильтров и других воображаемых механизмов законна как удачный постулат.

С точки зрения конкретности (образности мышления) метод круговых процессов имеет несоизмеримое преимущество в сравнении с методом потенциалов. Чем конкретнее мышление, тем оно плодотворнее. Поэтому Нернст — настойчивый поборник метода круговых процессов — в известной мере прав, когда пишет: «Карно и в особенности Клаузиус пришли к своим замечательным, наметившим новые пути выводам, исследуя и подсчитывая круговые процессы. Просматривая литературу по термодинамике, легко убедиться, что во всех тех случаях, когда автор добивался ясных конечных результатов, он производил расчет по соответственным круговым процессам» ( Н е р н с т. Теоретические и опытные обоснования нового теплового закона. Русский перевод, 1929, стр. 7).

Чем разнообразнее и шире арсенал используемых нами воображаемых идеализированных механизмов, упрощающих мысленные эксперименты, тем плодотворнее метод круговых процессов. В особенности существенным, как мне кажется, является следующее: если так же свободно, как полупроницаемыми перегородками, пользоваться представлением об идеализированных растворителях (о воображаемых, упрощающих расчеты фазах), то метод круговых процессов можно привести к своеобразному синтезу с методом потенциалов. В этом случае главным мысленным экспериментом будет являться равновесие изучаемого реального тела с удобными для решения задачи воображаемыми фазами, а также процессы внедрения реального вещества в эти воображаемые фазы и извлечения его оттуда. При этом легко могут быть использованы все фундаментальные теоремы теории потенциалов и сохранена наглядность метода круговых процессов.

Чтобы в принципиальной плоскости решить вопрос, насколько допустимы в термодинамике представления об идеализированных телах и механизмах, нужно обратить внимание на одну характерную черту основных законов термодинамики.

Первое начало утверждает *невозможность* перпетуум-мобиле первого рода; второе начало — *невозможность* перпетуум-мобиле второго рода. Таким образом, оба эти начала универсальным отрицанием отграничивают область процессов, которые можно только воображать, от процессов существующих и возможных. Мне кажется, что эта характерная черта начал термодинамики позволяет сформулировать и делает полезным принцип: *в термодинамике допустимо пользоваться какими угодно воображаемыми идеализированными по своим свойствам телами и приспособлениями без риска, применяя эти представления в рассуждениях, прийти к неверным результатам, если предварительно доказано, что их реализация, как бы ни были неправдоподобны их свойства, не противоречила бы ни первому, ни второму началу.*

Это утверждение я называю *принципом термодинамической допустимости.* Принцип термодинамической допустимости позволяет расширить арсенал вспомогательных идеализированных тел и приспособлений, мысленно применяемых в методе круговых процессов; обсуждение правдоподобности таких тел может быть оставлено в стороне, но полет фантазии стеснен требованием, чтобы реализация вымышленных тел не противоречила ни первому, ни второму началу.

Можно показать, что в отношении полупроницаемых перегородок, идеальных светофильтров и идеальных зеркал не составляет труда дать строгое доказательство их непротиворечивости началам термодинамики. Коль скоро такое доказательство представлено, мы ничем не рискуем, используя в наших рассуждениях эти или аналогичные приспособления. Действительно, если по вине специально придуманного идеализированного тела или приспособления, реализация которого не противоречит ни первому, ни второму началу, мы пришли бы в наших рассуждениях к неверным выводам, это означало бы, что мы столкнулись с таким явлением, которое, хотя и дозволяется первым и вторым началом, но тем не менее принадлежит

к числу явлений,' принципиально невозможных. Таким образом, принцип термодинамической допустимости во всяком случае имеет тот плюс, что пользование им, если оно проводится с должной осмотрительностью, может привести нас лишь к той «неприятности», которая для каждого термодинамика представляла бы в сущности большое удовольствие,— к неприятности обнаружить новую категорию процессов, не запрещенных ни первым, ни вторым началом, но вместе с тем невозможных в природе. Очевидно, что такого рода перспектива только заманчива, а не опасна, так как принципиальное отрицание возможности новой независимой категории процессов могло бы оказаться равносильным открытию нового начала термодинамики.

Я не могу сейчас подробнее остановиться на развитии принципа термодинамической допустимости; это не составляет задачи данной главы. Позволю себе только упомянуть, что за последние годы, когда я привык пользоваться принципом термодинамической допустимости, я нашел в нем ценное подспорье для решения довольно сложных термодинамических задач, которые вне этого принципа не всегда легко решить. В частности, я убедился, что удобно и термодинамически допустимо пользоваться представлением о так называемых *деэлектризующих фазах* (в зависимости от приписываемых им свойств я различаю $\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$- и $\omega$-фазы).

Для целей, преследуемых в данной главе, большую пользу может принести тот воображаемый идеальный растворитель, к представлению о котором мы принуждены были обратиться, желая как-либо конкретизировать нулевое состояние газа. Вспомним, что главное свойство упомянутого воображаемого растворителя заключается в том, что раствор любой концентрации в нем подобен идеальному газу. Допустим еще, что в этом идеальном растворителе любое вещество растворяется при предельно низких температурах без теплового эффекта, так что $r_0 = 0$. Иными словами, мы предполагаем, что когда молекулы какого-либо реального вещества попадают в среду идеального растворителя, то силы взаимодействия между молекулами вещества исчезают и заменяются «сторонними» силами, связывающими молекулы растворенного вещества со средой растворителя, причем энергия этой связи молекул со средой растворителя как раз равна энергии сублимации кристалла при $T = 0°$ К и $p = 0$. Сверх того, ради удобства можно наделить наш идеальный растворитель свойствами абсолютной несжимаемости, нетеплоемкости, невесомости и еще тем свойством, что молекулы растворенного вещества движутся в нем, не испытывая сопротивления со стороны среды растворителя, как в вакууме. В таком виде назовем этот идеальный растворитель $\omega$-*фазой*, а растворенное в нем вещество $\omega$-*паром*.

Поскольку мы наделили $\omega$-*фазу* свойством нетеплоемкости, то,— будь она реализована,—ничто в ходе тепловых процессов не изменилось бы и, следовательно, второе начало термодинамики не могло бы оказаться нарушенным. Непротиворечивость первому началу вытекает из того, что процессы внедрения реального вещества в $\omega$-фазу и извлечения его оттуда мы, согласно условию, подчиняем закону сохранения энергии.

Квантовая статистика приводит к интересным выводам о свойствах идеального газа при малых температурах и значительных плотностях. Но в любом реальном газе при уплотнении его проявляются силы взаимодействия между частицами газа и при охлаждении газ конденсируется. Поэтому выводы квантовой статистики о свойствах идеального газа при низких температурах и малых объемах остаются в термодинамике мало использованными. Для $\omega$-фазы эти выводы статистики справедливы при сколь угодно больших концентрациях и при сколь угодно малых температурах, так как, по самому определению идеализированных свойств $\omega$-фазы, внедряемые в нее молекулы реальных тел утрачивают силы взаимодействия друг с другом, и поэтому $\omega$-пар всегда является идеальным газом.

С точки зрения квантовой статистики, все возможные состояния идеаль-

ного газа можно разделить на три области. В одной области полный термодинамический потенциал $Z$ газа значительно меньше нуля. Вследствие этого величина $e^{\frac{Z}{kT}}$, которая часто фигурирует в статистике, имея отрицательный показатель степени, будет значительно меньше единицы. Это — область нормальных состояний газа, или, иначе говоря, область малого вырождения, когда с квантованием поступательного движения частиц газа практически можно почти не считаться. Если же полный термодинамический потенциал, являясь отрицательной величиной, близок к нулю или даже положителен (последнее — по статистике Ферми; по статистике Бозе положительным он не может стать), то соответственно величина $e^{\frac{Z}{kT}}$ не мала, и в связи с этим уравнения газового состояния приобретают иной вид. Это — область вырождения, область низких температур и малых объемов, где свойства газа определяются главным образом квантованием поступательного движения частиц. По статистике Ферми — между этими двумя областями, а по статистике Бозе — на грани их расположена область, когда термодинамический потенциал газа равен нулю. Эту область называют в квантовой статистике *областью насыщения идеального газа*. В таком названии имеется некоторое внутреннее противоречие: с одной стороны, идеальный газ принципиально не должен конденсироваться, а с другой стороны, термин «насыщенный газ» говорит о каком-то равновесии с конденсатом.

Для состояний насыщения одноатомного идеального газа квантовая статистика дает следующее уравнение:

$$p = \frac{\sigma}{2^{5/2}} \frac{RT^{5/2}}{b}, \tag{6.23}$$

т. е. давление насыщенного идеального газа, так же как и его объем, является функцией температуры, причем давление прямо пропорционально, а объем обратно пропорционален абсолютной температуре в степени $^5/_2$; величина $\sigma$, входящая в коэффициент пропорциональности, определяется рядом

$$\sigma = 1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} + \frac{1}{3^{5/2}} \pm \frac{1}{4^{5/2}} + \cdots$$

Здесь знак плюс перед четными членами получается по статистике Бозе — Эйнштейна, а знак минус — по статистике Ферми — Дирака.

Что касается величины $b$, то, по обеим статистикам, эта величина (параметр вырождения) равняется

$$b = \frac{N}{16 g_0} \left( \frac{h}{\sqrt{\pi m k}} \right)^3, \tag{6.24}$$

где $g_0$ — статистический вес низшего квантового состояния молекулы, $m$ — масса молекулы.

Эти формулы я привел со следующей целью. Поставим вопрос, чему равен полный термодинамический потенциал ω-пара при температурах, достаточно низких, когда ω-пар находится в равновесии с конденсатом. К ω-пару, как и ко всякому идеальному газу, по тем соображениям, которые были выше изложены, приложима формула (6.21) для эмпирического вычисления энтропийной константы. Но по определению ω-фазы как идеального растворителя теплота сублимации $r_0$ при абсолютном нуле в этом случае есть нуль. Поэтому из (6.21) следует, если принять $T = 1°$ K, что

$$S_0 = C_p^* + R \ln p \tag{6.25}$$

или

$$\ln p = \frac{S_0 - C_p^*}{R} = i. \tag{6.25'}$$

Мы видим, таким образом, что *химическая постоянная есть не что иное, как логарифм давления ω-пара, находящегося в равновесии с конденсатом при температуре* 1° К.

Можно ли воспользоваться этой интерпретацией химических постоянных для их теоретического вычисления? Несомненно можно; при этом, как мы сейчас убедимся, получается формула Тетродэ, которая в предыдущей главе была приведена нами без вывода.

Поскольку при низких температурах $r = r_0 + C_p^* T$, а для ω-фазы $r_0 = 0$, то энтропия ω-пара по отношению к кристаллу при низких температурах равна $C_p^*$ ($= {}^5/_2 R$). Энтальпия пара равна $C_p^* T$. Следовательно, полный термодинамический потенциал $U + pv - TS$ равен нулю. Поэтому мы должны обратиться к формулам (6.23) и (6.24), которые квантовая статистика дает для насыщенного идеального газа. Какой статистике отдать предпочтение: статистике ли Бозе — Эйнштейна или статистике Ферми — Дирака? Поскольку энтропийные константы и химические постоянные введены нами в квазиклассические формулы, которые вырождения газа не учитывают, а различие между статистикой Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака сказывается только в отношении вырождения, постольку мы, очевидно, должны оставаться на стыке обеих статистик; это означает, что в вышеприведенном уравнении фактор σ следует признать равным единице. Тогда из (6.25′) и (6.23) следует, что

$$\ln p = i = \ln \frac{R}{2^{5/2} b}. \tag{6.26}$$

Подставляя сюда значение параметра $b$ из (6.24), получаем уравнение Тетродэ

$$i = \ln \left( \sqrt{\frac{2\pi m k}{h}} \right)^3 k + \ln g_0. \tag{6.27}$$

*ГЛАВА СЕДЬМАЯ*

# ТЕОРИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

### 7.1. Основы теории

Прошло более 90 лет со времени, когда Гиббс внес в термодинамику свой ценнейший вклад — учение о термодинамических и химических потенциалах. В принципиальной части теория потенциалов была разработана Гиббсом настолько совершенно, что ни в каких коррективах, как показали последующие годы, она не нуждается.

За истекшие годы то, что сделал Гиббс, дополнено было только в одном отношении, а именно были установлены способы теоретического и эмпирического вычисления потенциалов. Развитие статистики сделало возможным теоретическое вычисление потенциалов газов из оптических данных, а для твердых тел — из констант упругости. Эмпирическое определение потенциалов химически простых веществ тепловой закон Нернста позволил свести в основном к изучению зависимости теплоемкости от температуры. Для химических соединений нужно знать еще предел, к которому стремится теплота образования при понижении температуры до абсолютного нуля. Для растворов эмпирическое вычисление потенциалов как функций концентрации было сведено Льюисом к определению по экспериментальным данным активности, в связи с чем гальваническая цепь сделалась важнейшим измерительным прибором экспериментальной термодинамики. Метод Льюиса не внес в термодинамику ничего принципиально нового. Тем не менее он оказался плодотворным, так как привел эмпирику в области растворов к разумной стандартизации. Помимо того, метод Льюиса вызвал попытки молекулярно-теоретического расчета активности.

Гиббс дал теорию потенциалов в безупречно строгом изложении. Поэтому первые популяризаторы и пропагандисты трудов Гиббса (Оствальд, переведший труды Гиббса на немецкий язык, Ле Шателье, переведший часть трудов Гиббса на французский язык, Ван-дер-Ваальс, Ван Лаар и др.) могли ограничиться разъяснением или же реферированием теории потенциалов. Но, по-видимому, уже довольно давно назрела потребность в существенно ином изложении теории потенциалов. Форма, которую Гиббс придал своей теории потенциалов, далеко не обеспечивает простоту понимания теории, легкость ее запоминания. Вместе с тем термодинамика постепенно сделалась необходимым орудием исследования самых разнообразных вопросов физики и химии, и поэтому теперь весьма обширный круг ученых нуждается в практическом использовании метода термодинамических потенциалов.

Для применения какого-либо теоретического метода нужно не только убедиться в его точности, но и овладеть им. Поэтому форма изложения приобретает большое значение, если, конечно, под формой подразумевать здесь все те особенности теории, которые могут сделать ее более или менее ясной и конкретной, не изменяя ее существа.

Дюгем, затративший много труда на разработку теории потенциалов к сожалению, не достиг указанной цели. Овладение методом потенциалов, по Дюгему составляет еще более трудную задачу, чем по Гиббсу. Некоторые

вопросы по теории потенциалов были с успехом рассмотрены Умовым, Натанзоном и Шиллером, но в целом эта теория, в смысле придания ей рациональной формы изложения, выиграла от указанных исследований не очень много. Что касается позднейших руководств по термодинамике, например Шотки, Льюиса и Рендэлла, Констамма, Планка, то в них теория потенциалов для упрощения излагается преимущественно на частных примерах, вследствие чего главное достоинство метода — его общность — остается невыявленным.

Я делаю попытку восполнить этот пробел и пытаюсь придать изложению метода потенциалов рациональную и удобную для освоения форму. Содержание понятия термодинамических потенциалов, содержание основных теорем, а также и всех важнейших формул я при этом не только не суживаю, сравнительно с тем, что мы имеем по Гиббсу, но напротив, расширяю, что облегчает применение метода к случаям, которые не были раньше рассмотрены. Вначале я стремлюсь выяснить принципиальные вопросы, связанные с определением понятия потенциалов, и доказываю фундаментальные теоремы теории потенциалов и, только после такого логического обоснования теории, в последующих разделах перехожу к математическому аппарату теории потенциалов. Подобный способ изложения, в котором на первое место выдвигается логическая сторона проблемы, пожалуй, не самый краткий, но мне кажется, что только такой способ легче всего обеспечивает правильное понимание всех связанных с теорией потенциалов вопросов, и поэтому только такой способ изложения мне представляется рациональным и — даже скажу сильнее — допустимым в дедуктивных науках, где надлежит требовать, чтобы строгое определение всякой величины предшествовало введению этой величины в формулы.

Ниже рассмотрены пять разделов теории потенциалов: 1) физический смысл теории потенциалов; 2) вывод (из принципа максимальной работы) закона термодинамического равновесия; 3) вывод общей формулы теории потенциалов; 4) анализ этой формулы и пояснение ее примерами; 5) вывод закона обратимого процесса и метод вычисления максимальной работы.

### 7.2. Физический смысл термодинамического потенциала

В термодинамике, так же как и во всех других отделах физики, под потенциалом понимают величину, убыль которой определяет производимую системой работу, причем эта работа может быть отнесена к различным единицам массы, что соответствует понятию удельных и мольных термодинамических потенциалов. Однако в термодинамике понятие потенциала неизбежно приходится значительно усложнять и, сверх того, в известном смысле специализировать. Здесь сказываются две причины. Во-первых, для термодинамики обязательно расчленение процессов на обратимые и необратимые. Стало быть, сразу возникает вопрос, с какой работой — с максимально возможной или же с фактически производимой — следует связывать понятие потенциала. Оказывается, в термодинамике понятие потенциала должно быть связано ни с той и ни с другой из упомянутых работ, но с их разностью. Во-вторых, работа термодинамической системы зависит от пути процесса. Стало быть, необходимо так оговорить условия опыта, чтобы эта зависимость от пути процесса была заведомо исключена.

Прежде всего сделаем соглашение, касающееся обозначений. В предыдущих главах мы обозначали максимально возможную работу через $A_{\text{равн}}$ в случае равновесного перехода и через $A_{\text{квазиравн}}$, когда вследствие неравновесности проходимых системой состояний процесс, обеспечивающий наибольшую работу,' является квазиравновесным. Теперь оба эти случая мы объединим в обозначении $A_{\max}$, так что $A_{\max} = A_{\text{равн}}$, или, при иных обстоятельствах, $A_{\max} = A_{\text{квазиравн}}$. Вместо применявшегося нами ранее обозначения $A_{\text{неравн}}$ мы будем писать $A_{\text{факт}}$.

Будем рассматривать переход термодинамической системы из произвольно избранного «нулевого состояния» 0 в некоторое рассматриваемое состояние *1*. Пусть этот переход осуществляется посредством любого процесса, но в такой обстановке опытов, чтобы максимально возможная работа перехода $A_{max}$ (которая могла бы быть произведена системой, если бы *все* развиваемые системой силы были на каждом элементе процесса уравновешены внешними силами), а также и фактически производимая работа $A_{факт}$ являлись величинами, зависящими только от исходного и конечного состояний. Для последующего эта оговорка весьма важна. Я не буду отдельно напоминать о ней; будем считать, что мы раз и навсегда, говоря о величинах $A_{max}$ и $A_{факт}$, делаем соглашение рассматривать только такую обстановку опытов, когда обе эти работы, в отличие от обычного случая, превращаются в функции состояния, т. е. перестают зависеть от пути процесса. Как должны быть оговорены при этом условия опыта, будет проанализировано впоследствии. Сейчас, оставляя пока открытым вопрос, какие именно ограничения нужно наложить на возможное развитие процесса, чтобы максимальная работа $A_{max}$ равновесного перехода из состояния *0* в *1* и фактическая работа $A_{факт}$ того же перехода сделались функциями состояний *1* и *0*, мы будем считать, что должные ограничения гарантированы. При этом условии мы назовем термодинамическим потенциалом величину $\varphi$, убыль которой ($\varphi_0 - \varphi$) определяет ту часть максимально возможной работы $A_{max}$, которая в действительности при заданных условиях опыта не производится вследствие того, что развиваемые системой силы остаются частично, а может быть, и вовсе не уравновешенными внешними силами [1]. Таким образом, по самому определению потенциал есть величина, убыль которой равна разности $A_{max} - A_{факт}$:

$$-\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi = A_{max} - A_{факт}. \qquad (7.1)$$

В химических приложениях термодинамики чаще всего приходится иметь дело со случаями, когда почти все силы, развиваемые системой, остаются неуравновешенными извне и, следовательно, остаются неиспользованными для производства работы. Такими обычно неуравновешенными силами в химических системах являются: собственно химические силы; осмотические силы; градиенты парциальных давлений, вызванные неоднородностями концентрации; поверхностное натяжение и т. д. Только давление, оказываемое системой на оболочку, обычно бывает уравновешено давлением извне. В связи с этим мы условимся в дальнейшем называть термодинамическую систему *пассивной*, если все развиваемые ею силы, кроме давления, остаются неуравновешенными извне. Это и будет обычный случай в химической термодинамике. Большинство химических систем, анализируемых в термодинамике, суть, по нашей терминологии, пассивные системы. Далее, мы будем говорить, что система *активирована*, когда не только давление, но еще некоторые развиваемые системой силы уравновешены извне и, следовательно, использованы для производства работы. Наконец, если уравновешены все силы системы, то мы будем говорить, что система *полностью активирована*.

Из сделанных определений с очевидностью следует, что для полностью активированной системы фактически производимая работа равна максимальной работе и, стало быть, изменение термодинамического потенциала равно нулю. Иначе говоря, термодинамический потенциал полностью активированной системы для всех состояний системы одинаков (при всех переходах неизменен). Для всякой другой системы убыль термодинамического потенциала определяет собой работу, которую могли бы произвести неуравновешенные силы, если бы мы эти силы уравновесили.

---

[1] Термин «силы» здесь и ниже применяется в смысле «обобщенные силы» (см. стр. 69,230).

Возьмем для примера одну из наиболее простых систем — водный раствор какой-нибудь соли — и будем сопоставлять друг с другом различные состояния этой системы, беря их при одинаковой энтропии и при одинаковом объеме. Эти состояния могут различаться, например, неоднородностями концентрации (такие состояния неравновесны). Градиенты парциального давления соли, вызванные неоднородностями концентрации, остаются неуравновешенными извне. Работа, которая могла бы быть совершена этими силами, если бы мы их уравновесили, была бы равна, вследствие оговоренной адиабатности процесса, убыли внутренней энергии. Следовательно, для указанной пассивной системы при данных условиях термодинамическим потенциалом является внутренняя энергия системы.

Другой пример — эмульсия масла в водном растворе какой-нибудь соли. Здесь наряду с парциальным давлением соли остаются неиспользованными для производства работы силы поверхностного натяжения. При неизменности энтропии и объема потенциалом этой системы, как и в предыдущем случае, будет внутренняя энергия системы.

Обратимся, однако, к третьему примеру, в котором опять-таки будет фигурировать поверхностное натяжение; а именно рассмотрим пленку водного раствора мыла, образованную на подвижном проволочном каркасе, упругой реакцией которого уравновешивается натяжение пленки, так что оказывается возможным использовать работу поверхностного натяжения при сокращении пленки. Здесь, как и в предыдущем примере, возможные градиенты парциального давления мыла остаются неуравновешенными извне, но, в отличие от предыдущего примера, поверхностное натяжение является силой, которая уравновешена извне реакцией проволочного каркаса. В данном случае $A_{\text{факт}}$ уже не равно нулю; $A_{\text{факт}} = \sigma(q_0 - q)$, где $\sigma$ — поверхностное натяжение и $q$ — площадь поверхности пленки; $A_{\max}$ по-прежнему определяется убылью внутренней энергии. В связи с этим термодинамическим потенциалом данной системы, при неизменности энтропии и поверхностного натяжения, будет не внутренняя энергия, а, как нетрудно сообразить, внутренняя энергия за вычетом произведения поверхностного натяжения на площадь пленки.

### 7.3. Гиббсовские критерии равновесия

При построении теории термодинамических потенциалов Гиббс исходил из двух принципов, которые теперь принято называть *гиббсовскими условиями равновесия.*

Первый из этих принципов Гиббс формулирует следующим образом:

«1. Для равновесия изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния этой системы, оставляющих ее энергию $U$ неизменной, вариация энтропии $S$ была отрицательной или равной нулю»:

$$(\delta S)_U \leqslant 0. \tag{7.2}$$

Нетрудно видеть, что этот принцип представляет собой перефразировку теоремы о возрастании энтропии (см. стр. 78). Действительно, поскольку всякое самопроизвольное неравновесное изменение состояния изолированной системы обязательно связано с увеличением энтропии, очевидно, что, когда энтропия изолированной системы максимальна, никакое самопроизвольное изменение состояния уже не может осуществиться и, следовательно, система будет пребывать в устойчивом равновесии.

Более удобным для применения Гиббс считал второй принцип:

«II. Для равновесия изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния этой системы, оставляющих ее энтропию $S$ неизменной, вариация энергии $U$ была положительной

или равной нулю»:

$$(\delta U)_S \geqslant 0. \tag{7.3}$$

Гиббс показал, что этот принцип можно рассматривать как следствие первого принципа (и наоборот).

В своем классическом труде «Равновесие разнородных веществ» Гиббс не остановился на обосновании условий равновесия. По этой причине гиббсовские условия равновесия нередко именуют постулатами, хотя в действительности они являются следствием начал термодинамики.

Довольно распространено некоторое видоизменение гиббсовских условий равновесия: равновесие определяют как состояние, отвечающее экстремуму энтропии при неизменности энергии или экстремуму энергии при неизменности энтропии. При этом равновесие может оказаться устойчивым (стабильным) или неустойчивым (лабильным), что определяется знаком вариации второго порядка. Так, устойчивое равновесие имеет место, если при

$$U = \text{const} \quad \delta S = 0 \text{ и } \delta^2 S < 0$$

или при

$$S = \text{const} \quad \delta U = 0 \text{ и } \delta^2 U > 0.$$

Если же вариации второго порядка имеют знак, противоположный указанному, то равновесие является неустойчивым. Такое формальное объединение равновесий, стабильных и лабильных, вряд ли можно признать полезным, поскольку, имея лабильное «равновесие», система вообще не находится в состоянии термодинамического равновесия (об этом говорилось подробнее в одной из предыдущих глав — стр. 97—99).

Следует отметить, что принятые самим Гиббсом аналитические выражения условий равновесия (7.2) и (7.3) в действительности не адекватны вышеприведенным словесным формулировкам принципов I и II. Совершенно обязательное требование полной изолированности системы, высказанное в словесной формулировке принципов, аналитически здесь остается неоговоренным.

Требование, чтобы энергия системы оставалась неизменной, конечно, неравнозначно требованию изолированности системы: сообщая системе тепло и получая от нее *равное* количество работы (т. е. явно нарушая условие изолированности), мы не изменяем энергии системы. Точно так же и требование неизменности энтропии вовсе не равноценно требованию изолированности системы: при неизменной энтропии на систему могут быть оказываемы адиабатные обратимые механические воздействия, способные, в случае использования каких-либо автоматически действующих реле, крайне усложнить условия равновесия системы. Более того, требование $S = \text{const}$ не означает даже адиабатной изолированности системы, так как неизменность суммарной энтропии системы может явиться следствием притока веществ, составляющих систему, и попутного охлаждения системы (в этом случае энтропия системы имела бы тенденцию возрастать на величину энтропии привносимых в систему масс; но, отнимая у системы тепло, мы всегда можем сохранить суммарную энтропию системы неизменной, явно нарушая адиабатную изолированность).

Создавая теорию термодинамических потенциалов, Гиббс имел в виду применение этой теории к различным случаям равновесия химически разнородных веществ. В этой области принятые Гиббсом аналитические выражения условий равновесия достаточно удобны и ясны. Но если поставить себе целью более широкое использование теории термодинамических потенциалов, то, как это отчасти явствует из сказанного выше, применение гиббсовских условий равновесия в их аналитическом выражении может в некоторых случаях оказаться затруднительным. По этой причине, а также

вследствие некоторых методологических соображений для обоснования теории потенциалов вместо гиббсовских условий равновесия я пользуюсь одним из самых фундаментальных принципов термодинамики — принципом максимальной работы. Этот принцип был довольно подробно рассмотрен и уточнен в гл. III.

### 7.4. Выводы закона термодинамического равновесия из принципа максимальной работы

Определив термодинамический потенциал, мы условились рассматривать только такие процессы, когда и максимальная и фактически производимая системой работа не зависит от пути процесса.

Для общности примем, что сопоставляемые друг с другом состояния *1* и *0* являются в одних случаях состояниями равновесными и в других случаях состояниями неравновесными. Когда рассматриваемое и нулевое состояния системы неравновесны или неравновесно хотя бы одно из них, то для получения максимально возможной работы $A_{max}$ нужно было бы осуществить квазиравновесный переход системы из 0 в *1*. Согласно принципу максимальной работы, работа, производимая системой, при самопроизвольном или же вынужденном неравновесном переходе системы из состояния *0* в *1* всегда меньше, чем та работа, которая могла бы быть произведена системой при том же переходе, осуществленном равновесно или квазиравновесно; т. е. $A_{факт}$ всегда меньше, чем $A_{max}$. Это означает, что убыль термодинамического потенциала для указанных процессов положительна:

$$-\Delta\varphi = A_{max} - A_{факт} > 0.$$

Принцип максимальной работы в гл. III был нами доказан для изолированных, адиабатно изолированных и изотермических систем. Теперь же мы должны построить теорию, охватывающую какие угодно системы. В связи с этим поступим следующим образом. Изучаемую систему будем называть в дальнейшем *основной*; образуем также расширенную систему, включив в нее все те тела, которые для основной системы служат нагревателями, холодильниками или термостатами.

Важно при этом отметить следующее. Мы должны озаботиться, чтобы тела, составляющие дополнительную часть расширенной системы, исполняли только функции теплоприемников или теплоисточников, но не производили и не потребляли на себя никакой работы. Некоторые из этих тел могут в расширенной системе термически соприкасаться с основной системой. Другие на данной стадии процесса могут быть отделены от основной системы не пропускающими тепла оболочками. Таким образом, наша расширенная система есть адиабатно изолированная система, производящая работу исключительно за счет основной системы (стало быть, величина $A_{факт}$ для расширенной системы есть в то же время работа, фактически производимая основной системой).

Теперь, пользуясь принципом максимальной работы, мы легко можем установить условия равновесия любой системы. Рассуждаем так.

Когда расширенная система в целом находится в состоянии термодинамического равновесия, то и основная система, составляющая часть расширенной, также, очевидно, пребывает в термодинамическом равновесии. И наоборот, если состояние основной системы неравновесно, то уже не может считаться равновесным состояние расширенной системы. Принцип максимальной работы утверждает, что для всех возможных процессов в адиабатно изолированной системе (как самопроизвольных, так и вынужденных неравновесных)

$$\delta A_{max} - \delta A_{факт} \geqslant 0. \qquad (7.4)$$

Категория равновесных и квазиравновесных процессов также охватывается этим соотношением, поскольку в нем наряду со знаком «больше» поставлен также знак равенства. Мы, однако, временно оставим в стороне равновесные и квазиравновесные переходы и даже вынужденные неравновесные переходы. Тогда, имея в виду одни только самопроизвольные процессы, мы можем в вышеприведенном соотношении ограничиться знаком «больше», отбросив знак равенства. Согласно сделанному ранее соглашению, обстановка опытов такова, что $A_{max}$ и $A_{факт}$ являются функциями состояния. В соответствии с этим вышеприведенное неравенство для всех самопроизвольно идущих в системе процессов можно переписать так:

$$\delta (A_{max} - A_{факт}) > 0. \qquad (7.4')$$

Стало быть, если наша адиабатно изолированная расширенная система находится в таком состоянии, что для всех возможных бесконечно малых изменений состояния, которые могли бы возникнуть в системе самопроизвольно,

$$\delta (A_{max} - A_{факт}) \leqslant 0,$$

то ни одно из этих самопроизвольных изменений состояния не может реализоваться. Следовательно, в этом случае расширенная система в целом, а стало быть, и основная система пребывают в термодинамически равновесном состоянии.

Если учесть определение понятия термодинамического потенциала (7.1), то предыдущее неравенство, являющееся фундаментальным условием термодинамического равновесия, можно переписать так:

$$-\delta\varphi \leqslant 0, \qquad (7.5)$$

или, что то же,

$$\delta\varphi \geqslant 0. \qquad (7.5')$$

Следовательно, *система находится в термодинамическом равновесии тогда, когда термодинамический потенциал системы, определяемый заданными условиями опыта, минимален.*

### 7.5. О понятии самопроизвольности процесса

Только что высказанный фундаментальный закон термодинамического равновесия иначе можно выразить так: *самопроизвольно возникают только такие процессы, которые, по крайней мере в начальный момент, приводят к убыли термодинамического потенциала.*

В связи с такой формулировкой закона равновесия возникает необходимость детальнее рассмотреть понятие «самопроизвольности» процесса. Мне кажется, что анализу этого понятия в логическом обосновании термодинамики не было уделено достаточного внимания.

Когда речь идет о вполне изолированной системе, понятие самопроизвольного процесса является самоочевидным: всякий процесс, возникший и протекающий в изолированной системе, есть процесс самопроизвольный. Но понятием «самопроизвольности» процесса пользуются шире, применяя его к системам неизолированным, например к системам, помещенным в термостат, и к системам адиабатным. Как известно, адиабатная система, в отличие от изолированной системы, имеет возможность производить или потреблять работу; здесь устранен только теплообмен с окружающими телами. Если бы мы сказали, что в адиабатно-изолированной системе самопроизвольным процессом должен считаться процесс, протекающий без отдачи и потребления работы, то (в желании избежать какую-либо трудность) мы

просто подменили бы случай адиабатно-изолированной системы случаем вполне изолированной системы, где всякий процесс есть процесс самопроизвольный.

Правильнее считать, что в случае адиабатно-изолированной системы *самопроизвольным* процессом является любой процесс, который *не вынуждается извне затратой работы*. Возьмем, например, газ, заключенный в цилиндр с подвижным поршнем; пусть цилиндр и поршень будут непроницаемы для тепла. Это, как известно, простейший пример адиабатно-изолированной системы. Если в цилиндре, находящемся в вакууме, сделать отверстие, то газ будет самопроизвольно выходить из цилиндра в вакуум В этом случае работа не производится. Если же с поршня снять нагрузку, которая уравновешивала давление газа, то газ будет самопроизвольно расширяться, перемещая поршень и производя работу поднятия оставшегося груза. Итак, под «самопроизвольностью» процесса (в случае адиабатной изолированности системы) надлежит подразумевать тенденцию к производству работы.

В противоположность двум приведенным примерам мы будем называть процесс *вынужденным*, когда на него приходится затрачивать работу. Например, если рывком резко увеличить внешнее давление на поршень, то газ окажется сжатым и адиабатно нагретым; общепринято считать такой процесс вынужденным.

Условность термина «самопроизвольный процесс» сразу обнаруживается, если перейти к рассмотрению более сложных примеров.

Возьмем ту же систему: газ, заключенный в цилиндр с подвижным поршнем. На поршне лежит несколько гирь, которые в совокупности уравновешивают своим весом давление газа. На некоторой высоте над поршнем на горизонтальной подставке покоится тяжелый груз. Поршень посредством особого механизма так связан с этим грузом, что, если газ начнет расширяться, механизм сдвинет груз, лежавший на горизонтальной подставке, и груз упадет всей своей тяжестью на поднимавшийся поршень. Такая система (включая механизм и груз) является изолированной. Если нарушить равновесие системы, сняв несколько небольших гирь с поршня, система испытает самопроизвольный процесс, в первой стадии которого газ немного расширится, а в последующей стадии газ будет сильно сжат тяжестью груза. Однако по отношению к газу, который представляет собой адиабатно изолированную часть системы, только первая стадия этого процесса (расширение газа) будет самопроизвольным процессом. Что же касается последующего сжатия газа, то этот процесс, будучи самопроизвольным для изолированной системы в целом, для адиабатной ее части является вынужденным неравновесным процессом. В более общем случае какой угодно системы (термически не изолированной) под «самопроизвольностью» процесса подразумевается тенденция к производству системой работы или к отдаче системой тепла.

Приведенная в начале данного раздела перефразировка закона термодинамического равновесия показывает, что тенденция к производству системой работы и к отдаче тепла сопряжена с убылью термодинамического потенциала.

### 7.6. Вывод общей формулы термодинамических потенциалов

Мне кажется, что существенное преимущество той формы теории потенциалов, в которой я излагаю здесь эту теорию (сознательно отступив от текста Гиббса), заключается в возможности указать общую формулу, определяющую все виды термодинамических потенциалов для любых заданных условий, причем эта общая формула получается в высшей степени просто.

Обратимся к основному уравнению термодинамики, написанному для равновесного или квазиравновесного элемента процесса:

$$\delta Q = dU + \delta A_{\max}.$$

Поскольку в это основное уравнение термодинамики мы хотим ввести термодинамический потенциал, нам предстоит сделать простое преобразование, заключающееся в том, что из обеих частей уравнения мы должны вычесть работу, фактически производимую системой (когда для рассматриваемого элемента процесса не все развиваемые системой силы уравновешены):

$$\delta Q - \delta A_{\text{факт}} = dU + (\delta A_{\max} - \delta A_{\text{факт}}).$$

Вспомним теперь сделанное нами соглашение рассматривать только такую обстановку опытов, когда и максимальная работа, и фактически производимая работа являются функциями состояния. Это позволяет в выражении $(\delta A_{\max} - \delta A_{\text{факт}})$ вынести знак вариации за скобки. Приняв это во внимание, перепишем предыдущее выражение следующим образом:

$$-\delta(A_{\max} - A_{\text{факт}}) = dU - \delta Q + \delta A_{\text{факт}}.$$

Вновь воспользовавшись тем, что по условию опытов производимая работа, а следовательно, и получаемая системой теплота — функции состояния, интегрируем вышеприведенное уравнение в пределах от состояния *0* до *1*

$$-(A_{\max} - A_{\text{факт}}) = U - U_0 - Q + A_{\text{факт}}.$$

Учитывая (7.1), получаем искомую общую формулу для термодинамических потенциалов

$$\varphi - \varphi_0 = U - U_0 - Q + A_{\text{факт}}. \tag{7.6}$$

Эта формула настолько обща, что, пожалуй, полезно сразу несколько сузить ее. Она справедлива, в частности, для того весьма общего случая, когда температура рассматриваемой системы не только меняется во время процесса, но когда и в различных участках системы и на каждой стадии процесса, включая состояния *1* и *0*, она неодинакова. Этот слишком общий случай редко рассматривают в приложениях термодинамики.

Обычен тот случай, когда если не промежуточные, то хотя бы начальное и конечное состояния системы являются равновесными. В этом случае всегда принципиально возможно осуществить равновесный переход системы из *0* в *1* через ряд промежуточных состояний, из которых каждое характеризуется некоторой определенной, одинаковой во всех участках системы температурой. Тогда в (7.6) весьма общее обозначение элемента тепла $\delta Q$ можно заменить через $\delta Q_{\text{равн}} = TdS$.

Если бы мы отказались от такого сужения формулы (7.6), то эта формула могла бы служить для вычисления потенциалов неравновесных состояний системы по теплоте и работе квазиравновесного перехода $0 \to 1$. Следуя, однако, обычному ограничению приложений термодинамики, мы будем считать интересующее нас состояние *1* системы равновесным. Тогда (7.6) упрощается следующим образом:

$$\varphi - \varphi_0 = U - U_0 - \int_0^1 T\,dS + \delta A_{\text{факт}}. \tag{7.7}$$

Чтобы приблизить наше изложение теории потенциалов к изложению Гиббса, мы еще несколько сузим формулу (7.7). Вспомним сделанное нами определение: мы называли систему пассивной, если из всех сил, развиваемых ею, уравновешено только давление, оказываемое системой на оболочку. Для пассивных систем фактически производимая системой работа пред-

ставляет собой работу расширения. Возможны случаи, когда при равновесии системы отдельные подвижные части оболочки находятся при неодинаковом давлении. Поэтому в общем случае работа расширения в процессе $0 \to 1$ выразится суммой $\sum\int_0^1 p_i\,dv_i$, причем $\Sigma v_i = v$ есть общий объем системы. Если же система частично активирована, то в величину $A_{\text{факт}}$ наряду с работой расширения входит еще работа тех обобщенных сил, которые уравновешены внешними силами. Обозначим эти обобщенные силы через $P_n$, а соответствующие координаты через $q_n$. Тогда

$$A_{\text{факт}} = \sum_0^1 \int_0^1 p_i\,dv_i + \sum \int_0^1 P_n\,dq_n. \tag{7.8}$$

Подставляя это выражение в (7.7), получаем формулу

$$\varphi - \varphi_0 = U - U_0 - \int_0^1 T\,dS + \sum \int_0^1 p_i\,dv_i + \sum \int_0^1 P_n\,dq_n, \tag{7.9}$$

определяющую все термодинамические потенциалы равновесного состояния системы. Из этой формулы, как пояснено ниже, легко получаются, в частности, четыре потенциала Гиббса, сыгравшие такую большую роль в развитии термодинамики. Кроме того, формула (7.9) позволяет установить вид потенциала для всех случаев, которые ни Гиббсом, ни другими авторами еще не были рассмотрены.

### 7.7. Анализ общей формулы, определяющей термодинамические потенциалы. Четыре потенциала Гиббса

Формула (7.9) указывает, как должны быть определены условия опыта, чтобы фактически производимая работа, а также максимально возможная работа не зависели от пути процесса и, следовательно, являлись бы функциями состояния. Мы видим, что условия опыта должны быть оговорены так, чтобы имелась возможность вычислить интегралы, входящие в (7.9). Стало быть, обстановка опытов должна быть такова, чтобы, во-первых, существовала определенная зависимость между температурой и энтропией

$$f_1(T, S) = \alpha = \text{const}. \tag{7.10}$$

В частном случае функция $f_1$ может сводиться к прямолинейной зависимости такого типа, что для всех значений температуры энтропия остается неизменной или же, наоборот, для всех значений энтропии температура остается неизменной. Эти два случая рассмотрены Гиббсом. В более общем случае зависимость (7.10) может быть дана в виде какой угодно (допускающей интегрирование) функциональной связи между температурой и энтропией. Необходимо только, чтобы условия опыта автоматически обеспечивали эту функциональную связь между $T$ и $S$.

Во-вторых, обстановка опытов должна быть такова, чтобы существовала определенная зависимость между давлением и объемом. Если при равновесии системы давление на все подвижные части оболочки одинаково

$$\left(\sum \int p_i\,dv_i = \int p\,dv\right),$$

то условия опытов должны гарантировать зависимость

$$f_2(p, v) = \beta = \text{const}. \tag{7.10'}$$

В более общем случае (когда $p_1 \neq p_2 \neq p_3$ и т. д.) условия опытов должны обеспечивать существование ряда аналогичных зависимостей

$$f_{2,1}(p_1, v_1) = \beta_1 = \text{const},$$

$$f_{2,2}(p_2, v_2) = \beta_2 = \text{const} \text{ и т. д.}$$

Наконец, когда, помимо давления, уравновешены еще одна или несколько обобщенных сил, то обстановка опытов должна быть такова, чтобы существовала определенная зависимость между каждой уравновешенной обобщенной силой $P_i$ и ее обобщенной координатой $q_i$:

$$\begin{aligned} f_{3,1}(P_1, q_1) &= \gamma_1 = \text{const}, \\ f_{3,2}(P_2, q_2) &= \gamma_2 = \text{const}. \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \tag{7.10''}$$

Оставим пока в стороне рассмотрение активированных систем и, ограничившись классическим случаем пассивных систем, рассмотрим последовательно все простейшие, в смысле реализации, условия опыта, обеспечивающие существование термодинамического потенциала. Ограничимся также случаем, когда давление при равновесии на все подвижные части оболочки одинаково. Тогда

$$\varphi - \varphi_0 = U - U_0 - \int_0^1 T\,dS + \int_0^1 p\,dv. \tag{7.11}$$

Обращаясь к требованиям (7.10) и (7.10'), мы сразу замечаем, что простейшие в смысле реализации условия опыта, отвечающие этим требованиям, определяются следующими соображениями. Функциональная зависимость $f_1$ может быть задана в простейшем случае так, что при любой температуре энтропия остается неизменной (адиабатная система) или, же, наоборот, при любой энтропии температура остается неизменной (изотермическая система). С каждой из этих двух возможностей можно согласовать два простейших условия для функции $f_2$: при любом давлении сохраняется неизменным объем (условие изохорности) или же при любом объеме поддерживается неизменное давление (условие изобарности). Получаются четыре простейшие категории систем и соответственно четыре потенциала Гиббса.

1. Для адиабатно-изохорной системы всегда $dS = 0$, $dv = 0$, и формула (7.9) предельно упрощается, так как все интегралы в ней отпадают. Мы видим, что для адиабатно-изохорной пассивной системы термодинамическим потенциалом служит *энергия* системы

$$\varphi_{S,v} = U. \tag{7.12}$$

2. В случае адиабатно-изобарной системы в (7.9) отпадает первый интеграл (так как всегда $dS = 0$), а второй интеграл, выражающий работу расширения, оказывается равным благодаря постоянству давления произведению $p(v - v_0)$. Таким образом,

$$\varphi_{S,p} = H = U + pv, \tag{7.13}$$

т. е. термодинамическим потенциалом адиабатно-изобарной пассивной системы служит *энтальпия*.

3. Для изотермически-изохорной системы $dv = 0$ и в (7.9) отпадает второй интеграл, выражающий работу расширения, тогда как первый интеграл благодаря постоянству температуры при равновесных процессах в такой системе оказывается равным произведению $T(S - S_0)$. Мы видим, что термодинамическим потенциалом изотермически-изохорной пассивной

системы является так называемая *свободная энергия* $F$:

$$\varphi_{T,v} = F = U - TS. \qquad (7.14)$$

4. Для изотермически-изобарной системы (7.9) приводит, как легко видеть, к следующему выражению термодинамического потенциала, который в этом случае мы обозначим через $Z$:

$$\varphi_{T,p} = Z = U - TS + pv. \qquad (7.15)$$

Функцию $Z$ некоторые авторы называют «свободной энергией при постоянном давлении»; другие — изобарно-изотермическим, или, кратко, изобарным потенциалом; применяется термин «полный термодинамический потенциал». Мы будем пользоваться последним, хотя, следуя (как выяснится дальше) физическому смыслу этой функции, ее, может быть, надо было бы назвать полным химическим потенциалом [1].

Гиббс пользовался для обозначения термодинамических потенциалов буквами греческого алфавита $U = \xi$, $H = \chi$, $F = \psi$, $Z = \zeta$.

Принятые нами и применяемые другими авторами названия и обозначения, касающиеся потенциалов, введенных в термодинамику Гиббсом, сведены в табл. 6.

Таблица 6

**Термодинамические потенциалы (термины и обозначения)**

| Наименование системы и параметры $\alpha$ и $\beta$, остающиеся постоянными | Функциональный вид потенциала | Принимаемое нами обозначение потенциала | Обозначение по Гиббсу | Название потенциала | Названия, применяемые другими авторами |
|---|---|---|---|---|---|
| Изотермически-изобарная $\alpha = T$ $\beta = p$ | $U - TS + pv$ | $Z$ | $\zeta$ | Полный термодинамический потенциал | Свободная энергия при постоянном давлении, изобарно-изотермический потенциал, свободная энтальпия |
| Изотермически-изохорная $\alpha = T$ $\beta = v$ | $U - TS$ | $F$ | $\psi$ | Свободная энергия | Изохорный потенциал |
| Адиабатно-изобарная $\alpha = S$ $\beta = p$ | $U + pv$ | $H$ | $\chi$ | Энтальпия | Теплосодержание, $I$-функция |
| Адиабатно-изохорная $\alpha = S$ $\beta = v$ | $U$ | $U$ | $\xi$ | Энергия | Внутренняя энергия |

## 7.8. Полные термодинамические потенциалы активированных систем

Четыре перечисленных выше потенциала для пассивных систем мы будем называть *гиббсовскими потенциалами*, в отличие от *полных термодинамических потенциалов активированных систем*, где в выражении

[1] Изобарно-изотермический потенциал в последние годы в честь Гиббса чаще стали обозначать буквой $G$ и, принимая во внимание аналогию между уравнениями (7.12) и (7.14) и (7.13) и (7.15), пользоваться термином-синонимом «свободная энтальпия». (*Прим. ред.*

потенциалов появляются дополнительные члены, определяющие наряду с $\sum\int p_i dv_i$ работу, фактически производимую системой.

Из сопоставления формул (7.9) и (7.11) следует, что для активированных систем (термостатных и адиабатных) полный термодинамический потенциал равен

$$\Phi_{\alpha,\beta} = \Phi_{\alpha,\beta}^{\text{Гиббс}} + \sum\int P_{n,i}\, dq_{n,i}. \tag{7.16}$$

Здесь $\Phi_{\alpha,\beta}^{\text{Гиббс}}$ обозначает один из четырех гиббсовских потенциалов.

Простейшей частично активированной системой является *осмотическая система*, разделенная на две или большее число частей подвижными перегородками, проницаемыми не для всех компонентов; при термодинамическом равновесии системы каждая из этих «полупроницаемых» перегородок испытывает, вообще говоря, неодинаковое давление со стороны двух соприкасающихся с нею фаз, и поэтому перемещение такой перегородки (если разность давлений на нее уравновешена силами, приложенными извне) может служить для производства работы. В данном случае последний член в (7.16) выражает упомянутую осмотическую работу. Очевидно, что полный термодинамический потенциал осмотической системы может быть представлен следующим образом:

$$\Phi_{\alpha,\beta} = \Phi_{\alpha,\beta}^{\text{Гиббс}} + \sum\int p_{n,i}\, dv_{n,i}. \tag{7.17}$$

Здесь величина $p_{n,i}$ означает давление, оказываемое $i$-й фазой системы на $n$-ю полупроницаемую перегородку, а $dv_{n,i}$ означает изменение объема $i$-й фазы, связанное с перемещением $n$-й полупроницаемой перегородки. (Каждую фазу мы будем представлять себе расчлененной воображаемыми неподвижными поверхностями на столько частей, сколько различных полупроницаемых перегородок соприкасается с этой фазой; таким образом, $v_{n,i}$ есть та часть объема $i$-й фазы, которая примыкает к $n$-й полупроницаемой перегородке; суммарный объем $i$-фазы обозначим через $v_i$; очевидно, что $v_i = v_{1,i} + v_{2,i} + v_{3,i} + \ldots$, где число членов в правой части уравнения равно числу различных полупроницаемых перегородок, соприкасающихся с $i$-й фазой.)

Очевидно, что обстановка опытов должна быть регламентирована так, чтобы все $p_{n,i}$ были функциями соответствующих $v_{n,i}$. В простейшем случае разность давлений, действующих на полупроницаемые перегородки, может быть уравновешена извне постоянными по величине силами. Полный термодинамический потенциал такой осмотической системы будет равен, как легко заключить по формуле (7.17),

$$\Phi_{\alpha,\beta} = \Phi_{\alpha,\beta}^{\text{Гиббс}} + \sum(p_{n,i'} - p_{n,i'})\, v_{n,i}, \tag{7.18}$$

где $i$ и $i'$ — индексы сложных фаз, разделенных полупроницаемой перегородкой $n$ (очевидно, что $dv_{n,i} = -dv_{n,i'}$). Например, если осмотическая система состоит всего из двух фаз, имеющих объемы $v_1$ и $v_2$ и разделенных одной полупроницаемой перегородкой, то

$$\Phi_{\alpha,\beta} = \Phi_{\alpha,\beta}^{\text{Гиббс}} + (p_2 - p_1)\, v_2,$$

где $p_1$ и $p_2$ — давления на полупроницаемую перегородку со стороны этих фаз.

В еще более частном случае, когда одна из фаз, скажем, первая, представляет собой чистый растворитель, свободно проникающий через полупроницаемую перегородку, а другая фаза представляет собой раствор, то давление $p_1 = 0$, а давление $p_2$ есть осмотическое давление; поэтому

$$\Phi_{\alpha,\beta} = \Phi_{\alpha,\beta}^{\text{Гиббс}} + p_{\text{осм}} v_{\text{раств}}. \tag{7.19}$$

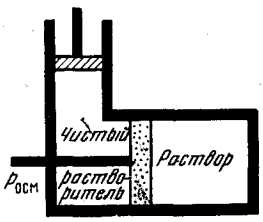



Рис. 19. Схема осмотической системы (первый вариант)

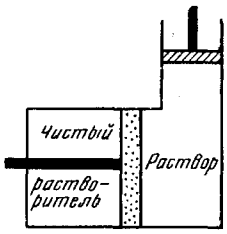



Рис. 20. Схема осмотической системы (второй вариант)

Если же, напротив, под $v_2$ мы будем подразумевать объем фазы чистого растворителя, то $p_2 = 0$ и $p_1$ будет осмотическое давление; тогда

$$\Phi_{\alpha, \beta} = \Phi_{\alpha, \beta}^{\text{Гиббс}} - p_{\text{осм}} v_{\text{чист. раств}}. \qquad (7.20)$$

В выражение гиббсовских потенциалов $Z$ и $H$ входят общий объем системы $v$ и давление $p$, оказываемое системой на подвижную часть оболочки.

Для простейшей осмотической системы, схематически представленной на рис. 19, давление $p$, входящее в функции $Z$ и $H$, есть давление чистого растворителя. Если отвлечься от влияния силы тяжести и обозначить давление чистого растворителя через $p'$, а давление раствора через $p''$, то $p = p'$ и, так как все развиваемые системой силы должны уравновешиваться вокруг центра массы системы, то

$$p' + p_{\text{осм}} = p'', \text{ т. е. } p_{\text{осм}} = p'' - p'.$$

Согласно формуле (7.19) для осмотической системы, изображенной на рис. 19 и поставленной в изотермически-изобарные условия, полный термодинамический потенциал равен

$$\Phi_{T, p', p''} = U - TS + p(v' + v'') + p_{\text{осм}} v'',$$

или, принимая во внимание, что $p = p'$ и $p_{\text{осм}} = p'' - p'$,

$$\Phi_{T, p', p''} = U - TS + p'v' + p''v''. \qquad (7.21)$$

Аналогично для той же осмотической системы, поставленной в адиабатно-изобарные условия, полный термодинамический потенциал равен

$$\Phi_{S, p', p''} = U + p'v' + p''v''. \qquad (7.22)$$

Нетрудно убедиться, что формулы (7.21) и (7.22) справедливы и для системы, схематически представленной на рис. 20. Мы придем к этим форму-

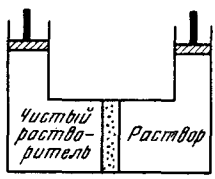



Рис. 21. Схема осмотической системы (третий вариант)

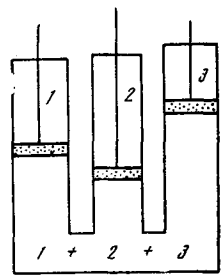



Рис. 22. Схема осмотической системы

лам, если будем исходить из формулы (7.20) и учтем, что $p = p''$. Формулы (7.21) и (7.22) мы вывели здесь только для того, чтобы на простом примере пояснить более общую формулу (7.17). Следует отметить, что на функции (7.21) и (7.22) можно смотреть так же, как на потенциал пассивной системы, схематически представленной на рис. 21. Действительно, в этом случае, вычисляя величину $A_{\text{факт}}$, мы должны принять во внимание, что две подвижные части оболочки находятся под неодинаковым давлением; вследствие этого в формуле (7.11) вместо $\int p\,dv$ придется поставить сумму $\int p'\,dv' + \int p''\,dv''$. Тогда функция (7.15) заменяется, очевидно, функцией (7.18) и аналогично функция (7.13) заменяется функцией (7.22).

Вернемся к общей формуле (7.17), определяющей полный термодинамический потенциал осмотической системы, и рассмотрим эту формулу в применении к другому частному случаю. А именно, пусть в нашу осмотическую систему входит фаза, представляющая собой *смесь идеальных газов*, и пусть эта фаза приведена к равновесию через полупроницаемые перегородки с чистыми фазами тех же газов. Схематически такая система изображена на рис. 22. Каждый полупроницаемый поршень пусть будет проницаем только для одного компонента газовой смеси и непроницаем для остальных компонентов. Общий объем системы пусть будет неизменен, и допустим, что система помещена в термостат. Тогда в (7.17).

$$\varphi_{\alpha,\beta}^{\text{Гиббс}} = F = U - TS.$$

Объем, занятый газовой смесью, обозначим через $v$, а объемы чистых фаз компонентов — через $v'$, $v''$, $v'''$, ... Парциальные давления газов в смеси равны, очевидно, давлениям соответствующих чистых фаз; мы обозначим их через $p'$, $p''$,... Суммарное давление газовой смеси

$$p = p' + p'' + p''', \ldots$$

Так как давление на полупроницаемые поршни со стороны чистых фаз равно нулю, а давление на любой из этих поршней со стороны смеси равно суммарному давлению смеси за вычетом парциального давления газа, проникающего через данный поршень, то, очевидно, что сумму интегралов в (7.17) можно переписать следующим образом:

$$\sum \int p_n\,dv_n = \int (p - p')\,dv_1 + \int (p - p'')\,dv_2 + \ldots,$$

где $v_1$— часть объема $v$ смеси, смежная с первым полупроницаемым поршнем; $v_2$ — часть того же объема $v$, смежная со вторым полупроницаемым поршнем, и т. д.

Очевидно, что

$$dv_1 = -dv', \quad dv_2 = -dv'' \quad \text{и т. д.}$$

Стало быть,

$$\sum \int p_n\,dv_n = -\left[\int (p - p')\,dv' + \int (p - p'')\,dv'' + \ldots\right] = \\ = \int p\,dv + \int (p'\,dv' + p''\,dv'' + \ldots)$$

(так как $dv' + dv'' + \ldots = -dv$).

Обозначим через $\nu_1$ число молей первого газообразного компонента во всей системе, т. е. в объеме смеси $v$ и в объеме чистой фазы этого компонента $v'$. Аналогично для других компонентов введем обозначения $\nu_2$, $\nu_3$ и т. д. Очевидно, что числа эти $\nu_1$, $\nu_2$, ... при перемещении поршней остаются неизменными. По уравнению Клапейрона — Менделеева

$$p\,(v + v') = \nu_1 RT,$$

откуда

$$dv + dv' = \frac{\nu_1 RT}{p'^2} dp',$$

аналогично

$$dv + dv'' = -\frac{\nu_2 RT}{p''^2} dp'' \text{ и т. д.}$$

Следовательно,

$$v' dv' = p' \left( -\frac{\nu_1 RT}{p'^2} dp' - dv \right) = -\frac{\nu_1 RT}{p'} dp' - p' dv,$$

$$p'' dv'' = -\frac{\nu_2 RT}{p''} dp'' - p'' dv \text{ и т. д.}$$

Подставляя эти выражения в вышеприведенное уравнение, получаем

$$\sum \int p_n dv_n = \int p\, dv - \sum \int \frac{\nu_1 RT}{p'} dp' - \int (p' + p'' + \ldots) dv.$$

Здесь первый и третий интегралы в правой части сокращаются, так как $p' + p'' + \ldots = p$. Таким образом, имеем

$$\sum \int p_n dv_n = \sum \nu_1 RT \ln \frac{p'}{p_0}.$$

Стало быть, полный термодинамический потенциал газовой смеси в равновесии с чистыми фазами, когда эта система активирована посредством полупроницаемых поршней и при неизменном общем объеме заключена в термостат, имеет вид:

$$\varphi = F - RT \ln [(p')^{\nu_1} (p'')^{\nu_2} \ldots]. \qquad (7.23)$$

По смыслу вывода формулы (7.23) очевидно, что в случае, когда требование неизменности общего объема заменено требованием неизменности суммарного давления смеси, полный термодинамический потенциал системы будет определяться аналогичной формулой, только функция $F$ заменяется функцией $Z$.

В химических приложениях термодинамики часто рассматривают активированные системы типа равновесных гальванических цепей («электрифицированные» реакции). Для таких систем в простейших случаях, когда потенциалы электродов неизменны и когда на состояние системы не влияет действие еще каких-либо уравновешенных извне обобщенных сил (капиллярных, магнитных и т. п.), полный термодинамический потенциал системы слагается из соответствующего гиббсовского потенциала и функции, изменение которой определяет работу переноса электричества от одного электрода к другому. В одной из последующих глав мы обстоятельно рассмотрим системы подобного рода и убедимся, что для гальванической системы в упомянутом простейшем случае

$$\varphi = \varphi^{\text{Гиббс}} + EQ\lambda, \qquad (7.24)$$

где $E$ — электродвижущая сила гальванической цепи; $\lambda$ — отвлеченное число, характеризующее состояние системы в смысле так называемого «пробега электрохимической реакции»; $Q$ — количество электричества, переносимое от одного электрода к другому при определенном значении $\lambda$ (например, при $\lambda = 1$).

Пользуясь формулой (7.16), нетрудно выявить функциональное строение полных потенциалов для термодинамических систем, помещенных в электростатическое или магнитное поле и активированных в том смысле, что некоторые силы электрического или магнитного происхождения, развиваемые отдельными частями системы, уравновешены извне, тогда как

другие силы того же рода или иного происхождения остаются неуравновешенными. Здесь, однако, неуместно анализировать эти примеры, принципиально не более сложные, чем уже рассмотренные нами, но требующие знакомства с многочисленными специальными параметрами, достаточно полно характеризующими термодинамическое состояние подобных систем.

### 7.9. Примеры термодинамических потенциалов пассивных систем

В предыдущем параграфе речь шла об активированных системах и было показано, что во многих случаях, интересных для приложений термодинамики, полный потенциал активированной системы слагается из гиббсовского потенциала и некоторой дополнительной функции. Конечно, гиббсовский потенциал входит в выражение полного потенциала только тогда, когда условия опытов определены неизменностью $T$ или $S$, а также неизменностью $p$ или $v$.

Могут встретиться случаи, даже среди весьма простых в конструктивном отношении систем, когда условия опытов, обеспечивающие применимость одного из потенциалов Гиббса, являются стеснительными и когда оказывается более удобным придать требованиям (7.10) и (7.10′) какую-либо иную, негиббсовскую форму. Тогда и для пассивной системы потенциал будет иметь несколько необычный вид.

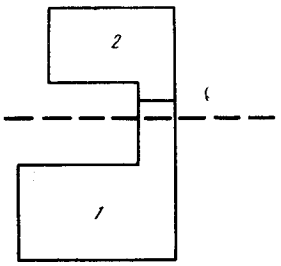



Рис. 23. Термодинамическая система
*1* — рассматриваемая система ($T$ = const); *2* — «газовая подушка» ($T'$ = const)

Представим себе, например, что изучаемая система помещена в термостат, но ни давление, ни объем ее не поддерживаются неизменными, а связь между давлением и объемом автоматически регулируется изотермической «газовой подушкой», как это схематически показано на рис. 23. Под «газовой подушкой» мы подразумеваем здесь некоторый объем $v'$ газа, температура которого может быть отличной от температуры рассматриваемой системы. Легко подвижный поршень, не пропускающий тепло, отделяет «газовую подушку» от интересующей нас системы. В данном случае зависимость (7.10′) между давлением $p$ и объемом $v$ интересующей нас системы определяется уравнением

$$p(V - v) = \beta = \nu RT' = \text{const},$$

где $V$ — суммарный объем рассматриваемой системы и газовой подушки, $\nu$ — число молей газа в «подушке», $V = v + v' = \text{const}$.

Обращаясь к формуле (7.11) и принимая во внимание, что $dv = -dv'$, а $v' = \nu RT/p$ и, стало быть,

$$dv' = -\frac{\nu RT'}{p^2}\,dp,$$

находим

$$\int p\,dv = \int \frac{\nu RT'}{p}\,dp = \nu RT' \ln p.$$

Таким образом, потенциалом пассивной системы, давление которой автоматически регулируется изотермической газовой подушкой, является функция

$$\varphi = U - TS + \beta \ln p, \tag{7.25}$$

где $\beta = \text{const}$.

Если бы в разобранных выше примерах активированных осмотических систем условие $p = \text{const}$ мы заменили применением газовой подушки, то в формулах (7.16) — (7.20) вместо гиббсовской функции мы должны были бы поставить функцию (7.25).

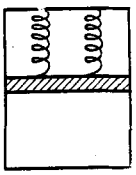


Рис. 24. Адиабатная система, давление в которой регулируется амортизатором

Аналогично предыдущему нетрудно установить вид потенциала для изотермической пассивной системы с адиабатной газовой подушкой. В этом случае мы должны были бы, очевидно, исходить не из уравнения Клапейрона — Менделеева, а из уравнения Пуассона; соответственно этому соотношение (7.10′) запишется так:

$$p^{1/\varkappa}(V - v) = \beta = \text{const},$$

где $V$, как и раньше, есть суммарный неизменный объем рассматриваемой системы и газовой подушки, а $\varkappa = C_p/C_v$ для газа, наполняющего подушку. Простое вполне аналогичное вычисление приводит к следующему выражению для потенциала данной системы:

$$\varphi = U - TS + \frac{\beta}{\varkappa - 1} p^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}. \tag{7.26}$$

В некоторых случаях для пассивных систем термодинамический потенциал, получаемый по формуле (7. 11), столь же просто может быть получен из гиббсовского потенциала для расширенной системы. Примером может служить адиабатная система, давление которой регулируется идеально упругим пружинным амортизатором (рис. 24). Обозначим через $v_0$ тот объем системы, который соответствует положению поршня, когда пружины не сжаты и не растянуты. Смещение поршня из этого положения обозначим через $x$, коэффициент возвращающей силы всей совокупности пружин обозначим через $K$, а площадь поперечного сечения цилиндра через $s$. Сила, действующая на пружины $ps$, по закону Гука численно равна $Kx$. Смещение $x$ можно представить как отношение $(v - v_0)/s$. Стало быть,

$$\frac{v - v_0}{p} = \beta = \text{const},$$

где $\beta = s^2/K$. Отсюда

$$dv = \beta\, dp \quad \text{и} \quad \int p\, dv = \frac{\beta}{2} p^2.$$

Следовательно, потенциал данной системы

$$\varphi = U + \frac{\beta}{2} p^2. \tag{7.27}$$

Здесь $U$ — энергия рассматриваемой системы, а $(\beta/2)\, p^2$—упругая энергия пружин. Таким образом, в данном случае функция (7.27) представляет со-

бой не что иное, как гиббсовский потенциал расширенной изолированной системы.

К формуле (7.25) также можно было бы прийти из выражения гиббсовского потенциала для расширенной системы; то же можно сказать и про формулу (7.26), последний член которой представляет собой энергию газа в «подушке» (в чем нетрудно убедиться, если рассмотреть значение параметра $\beta$, определяемого в данном случае уравнением Пуассона).

Мне кажется, однако, что даже для более или менее узкого класса пассивных систем излагаемая мной форма теории термодинамических потенциалов имеет то существенное преимущество, что для определения вида потенциала по формуле (7.11) нет необходимости рассматривать (как часть расширенной системы) приспособления, обеспечивающие автоматическую связь между давлением и объемом и между температурой и энтропией. Например, если нам указано, что посредством каких-то (весьма сложных) приспособлений для всех возможных изменений состояния системы поддерживаются неизменными произведения

$$TS = \alpha = \text{const}, \qquad pv = \beta = \text{const},$$

то, не вдаваясь в рассмотрение расширенной системы, включающей в себя упомянутые приспособления, мы сразу можем сказать на основании формулы (7.11), что потенциал интересующей нас системы имеет вид

$$\varphi = U + \alpha \ln T - \beta \ln p. \tag{7.28}$$

### 7.10. Закон обратимого процесса и метод вычисления максимальной работы

Первым фундаментальным законом теории термодинамических потенциалов является уже выведенный нами закон термодинамического равновесия, согласно которому система пребывает в равновесии тогда и только тогда, когда ее термодинамический потенциал минимален, т. е. когда любая совместимая с обстановкой системы вариация потенциала больше нуля (устойчивое равновесие) или равна нулю (нормальное равновесие):

$$\delta\varphi \geqslant 0.$$

В частности, согласно указанному закону равновесие адиабатно-изолированной системы определяется условием

$$\delta U \geqslant 0 \quad \text{при } v = \text{const},$$
$$\delta H \geqslant 0 \quad \text{при } p = \text{const},$$

а системы, помещенной в термостат,— условием

$$\delta F \geqslant 0 \quad \text{при } v = \text{const},$$
$$\delta Z \geqslant 0 \quad \text{при } p = \text{const}.$$

Вторым фундаментальным законом теории термодинамических потенциалов является закон обратимого процесса, гласящий, что *процесс обратим тогда и только тогда, когда термодинамический потенциал системы остается во время процесса неизменным*. (Лучше было бы пользоваться здесь термином «равновесный» процесс, так как понятие обратимого процесса, строго говоря, относится только к изолированной системе. Но почти общепринято применять термин «обратимый», кроме прямого смысла этого слова, также и в качестве синонима «равновесности», что в некоторой мере оправдывается связью этих понятий.) Сформулированный сейчас закон обратимого процесса с очевидностью вытекает из сделанного нами определения понятия

термодинамического потенциала. Достаточно вспомнить, что по определению (7.1)

$$\varphi_0 - \varphi = A_{max} - A_{факт}.$$

Если фактически протекающий процесс обратим (точнее, если он равновесен), то только в этом случае $A_{факт} = A_{max}$ и

$$\Delta\varphi = 0, \text{ т. е. } \varphi = \text{const}.$$

Закон обратимых процессов, во-первых, устанавливает критерий обратимости процессов: процесс обратим, когда полный термодинамический потенциал остается неизменным. Во-вторых, этот закон указывает метод вычисления максимальной работы $A_{max}$, которая могла бы быть произведена пассивной системой, если бы эта система была полностью активирована. Работа, фактически произведенная пассивной системой, есть работа расширения $A_{факт} = A_{расш}$. Обозначим потенциал пассивной системы через $\varphi^{пасс}$; в простейшем случае это есть один из четырех потенциалов Гиббса ($\varphi^{пасс} = \varphi^{Гиббс}_{\alpha,\beta}$). Сопоставим два состояния этой системы — *0* и *1*. Для перехода $0 \to 1$ согласно (7.1)

$$\varphi_0^{пасс} - \varphi^{пасс} = A_{max} - A_{расш}.$$

Следовательно,

$$A_{max} = -\Delta\varphi^{пасс} + A_{расш}, \tag{7.29}$$

т. е. максимальная работа, которую способна совершить пассивная система, если бы эта система была полностью активирована (т. е. поставлена в условия обратимого изменения состояния), равна убыли термодинамического потенциала пассивной системы плюс работа расширения, фактически производимая пассивной системой. В простейших случаях, как было упомянуто, $\varphi^{пасс} = \varphi^{Гиббс}_{\alpha,\beta}$ и

$$A_{max} = -\Delta\varphi^{Гиббс}_{\alpha,\beta} + A_{расш}, \tag{7.29'}$$

т. е. максимальная работа, которую способна совершить система при $T$ или $S = \text{const}$ одновременно при $p$ или $v = \text{const}$, равна убыли гиббсовского потенциала системы плюс работа расширения. Это равносильно, как нетрудно убедиться, утверждению, что для термостатных систем максимальная работа всегда равна убыли свободной энергии, а для адиабатных систем — убыли энергии.

Например, при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$

$$A_{max} = -\Delta Z + p(v - v_0) = (U_0 - TS_0 + pv_0) - \\ - (U - TS - pv) + p(v - v_0) = F_0 - F.$$

Аналогично при $S = \text{const}$ и $p = \text{const}$

$$A_{max} = -\Delta H + p(v - v_0) = U_0 - U.$$

Если обратимый переход системы из состояния *0* в *1* не требует уравновешивания каких бы то ни было сил, кроме давления, оказываемого системой, то, стало быть, для обоих состояний *0* и *1* гиббсовский потенциал одинаков: $\varphi_0^{Гиббс} = \varphi^{Гиббс}$ (или в более общем случае $\varphi_0^{пасс} = \varphi^{пасс}$) и $A_{max} = A_{расш}$.

Если же для обратимости перехода системы из состояния *0* в *1* необходимо уравновесить еще другие силы, развиваемые системой (помимо давления на подвижную часть оболочки), т. е. необходимо активировать систему, то в состояниях *0* и *1* будет одинаков полный термодинамический потенциал активированной системы, который, как было показано выше, слагается из потенциала пассивной системы (например, гиббсовского потенциала) и

функции $f$, определяющей работу осмотических, электрохимических или других сил:

$$\varphi = \varphi^{\text{пасс}} + f = \varphi_0 = \varphi_0^{\text{пасс}} + f_0.$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением (7.29), получаем

$$A_{\max} = \Delta f + A_{\text{расш}}, \tag{7.30}$$

Например, для разобранного выше примера газовой смеси, находящейся в равновесии с чистыми фазами компонентов, функция $f$ (при $T = \text{const}$), как видно из уравнения (7.23), имеет вид

$$f = -RT \ln [(p')^{\nu_1} (p'')^{\nu_2} \ldots],$$

и, следовательно, максимальная работа, которая могла бы быть произведена такой системой при изменении парциальных давлений от значений $p_0'$, $p_0''$, ... до $p'$, $p''$, ..., при условии $T$ и $p = \text{const}$ равна

$$A_{\max} = RT \ln \left[ \left( \frac{p_0'}{p'} \right)^{\nu_1} \left( \frac{p_0}{p''} \right)^{\nu_2} \ldots \right] + p(v - v_0). \tag{7.31}$$

Для гальванической системы функция $f$, как показывает уравнение (7.24), имеет вид $f = EQ\lambda$, и, следовательно, максимальная работа, которую такая система способна совершить при изменении пробега электрохимической реакции от $\lambda_0$ до $\lambda$ при условии $p = \text{const}$, равна

$$A_{\max} = EQ(\lambda - \lambda_0) + p(v - v_0). \tag{7.32}$$

## ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Ранее чем продолжить изложение теории термодинамических потенциалов, кратко резюмируем сказанное выше. Это может оказаться полезным, поскольку предлагаемое изложение теории потенциалов существенно отличается от общепринятого.

Понятие термодинамического потенциала мы относим к тем случаям, когда $A_{\text{факт}}$, а также $A_{\max}$ являются функциями состояния. Рассматривая переход состояния *0* в *1*, мы под термодинамическим потенциалом $\varphi$ подразумеваем величину, убыль которой определяет «потерянную работу»:

$$\varphi_0 - \varphi = A_{\max} - A_{\text{факт}}.$$

Это совершенно общее определение в связи с уточненным автором «принципом максимальной работы» позволяет обосновать фундаментальные теоремы теории потенциалов. Согласно принципу максимальной работы, в системе самопроизвольно могут возникать и протекать только процессы, для которых $\delta A_{\max} - \delta A_{\text{факт}} \geqslant 0$. Из сопоставления этого принципа с определением термодинамического потенциала становится очевидным, что в системе самопроизвольно могут возникать и протекать только такие процессы, при которых убыль термодинамического потенциала положительна; отсюда следует критерий термодинамического равновесия:

*система находится в равновесии, когда термодинамический потенциал минимален.*

С такой же ясностью из самого определения потенциала следует, что при обратимых процессах, когда $A_{\text{факт}} = A_{\max}$, термодинамический потенциал остается неизменным.

Далее было показано, что из сделанного определения термодинамического потенциала легко выводится общая формула, указывающая вид термодинамических потенциалов различных систем. Анализируя эту формулу, мы

убедились, что для систем, способных производить одну лишь работу расширения (для «пассивных систем»), в простейших случаях получаются четыре потенциала Гиббса $U$, $H$, $F$ и $Z$.

Мы рассмотрели несколько более сложных случаев, когда потенциалы пассивных систем имеют вид, отличающийся от четырех перечисленных функций, и показали, что полные потенциалы «активированных систем», у которых, кроме давления, уравновешены еще какие-либо силы, представляют собой сумму потенциала пассивной системы (в частности, гиббсовского потенциала) и некоторой функции $f$, убыль которой определяет работу осмотических, электрохимических или других сил, развиваемых системой.

Попутно были затронуты и некоторые другие вопросы (гиббсовские условия равновесия, понятие самопроизвольности, метод вычисления максимальной работы и т. д).

### 7.11. Некоторые замечания, касающиеся обоснования теории термодинамических потенциалов в книге Ван Лаара

В предыдущей части преимущественное внимание было уделено логическому обоснованию основных теорем теории термодинамических потенциалов. Некоторым могло показаться, что метод, которым эти вопросы были разрешены, недостаточно краток. Такая мысль могла бы, в частности, возникнуть при сопоставлении предлагаемого изложения с тем, которое дано в книге Ван Лаара «Шесть лекций о термодинамическом потенциале и его применениях к проблеме химического и физического равновесий». Эта книга содержит много интересных примеров, но есть опасение, что некоторых читателей она соблазнит чрезмерно кратким «обоснованием» теории, которое дано в начале книги. На протяжении пяти страниц Ван Лаару кажущимся образом удается вывести все основные положения теории. Однако, если внимательно вчитаться в изложение, нетрудно обнаружить, что Ван Лаар более или менее незаметно для читателя просто обходит трудности, которые для убедительности выводов следовало разъяснить и преодолеть. Сначала Ван Лаар иллюстрирует несколькими примерами теорему о возрастании энтропии, которая относится, как известно, к изолированной системе или, по меньшей мере, к адиабатно-изолированной системе. В следующем параграфе, где он подходит к определению понятия термодинамического потенциала, Ван Лаар пишет, что изменение энтропии $dS = \delta Q/T + \Delta$, где под $\delta Q$ он подразумевает фактически сообщаемую системе теплоту, а под $\Delta$ — некоторую величину, всегда положительную. Про это уравнение Ван Лаар утверждает, что оно якобы является записью закона возрастания энтропии. Однако если это уравнение относить к адиабатно-изолированной системе, то нет надобности писать $\delta Q$, потому что в этом случае, $\delta Q = 0$. Если же принять, как и делает дальше Ван Лаар, что $\delta Q \neq 0$, то нельзя упомянутое уравнение относить к неизолированной системе и нельзя понять, что хочет сказать автор, утверждая, что упомянутое уравнение вытекает из закона возрастания энтропии. Это крупное недоразумение не помешало, однако, Ван Лаару получить правильные следствия, так как в действительности соотношение $dS = \delta Q/T + \Delta$ при $\Delta > 0$ представляет собой несовершенную запись молчаливо постулированного принципа максимальной работы, причем рассматриваемая Ван Лааром существенно положительная величина $T\Delta$ есть не что иное, как разность $(\delta A_{\max} - \delta A_{\text{факт}})$.

Затруднения, связанные с необходимостью учитывать неравновесность промежуточных состояний системы, Ван Лаар игнорирует и пользуется исходными уравнениями, содержащими параметры $T$ и $p$ так, как если бы в отношении этих параметров система постоянно должна была бы оставаться однородной.

Затронутые места книги Ван Лаара свидетельствуют о такой поспешности автора в изложении своей теории, которая не оправдала бы более подробной критики текста книги.

Поэтому перейдем к вопросу о парциальных термодинамических величинах.

### 7.12. Парциальные величины

Если не учитывать некоторых обстоятельств, о которых речь будет впереди, можно сказать, что все термодинамические величины, имеющие характер «экстенсивности» (объем, энергия, энтропия, потенциалы), являются однородными функциями первой степени по отношению к массам компонентов системы. Это означает, что увеличение массы каждого компонента системы в $n$ раз приводит к $n$-кратному увеличению объема системы, ее внутренней энергии и энтропии. Мы подразумеваем, конечно, что массы компонентов увеличиваются, во-первых, без изменения состава системы в смысле пропорционального отношения этих масс друг к другу и, во-вторых, при неизменной температуре и неизменном давлении. Только что высказанное простое положение позволяет применить к экстенсивным термодинамическим величинам теорему Эйлера, согласно которой всякая однородная функция первой степени, т. е. такая функция, которая в $n$ раз возрастает, когда в $n$ раз увеличивается каждый из ее аргументов, может быть представлена как сумма произведений аргументов на первые производные от функции по аргументам. Так, например, если $v$ есть объем системы, а $m_1$, $m_2$... — массы компонентов, то по теореме Эйлера

$$v = m_1 \frac{\partial v}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial v}{\partial m_2} + \ldots$$

Производные $\partial v/\partial m_1$, $\partial v/\partial m_2$ и т. д. должны быть взяты, конечно, при тех условиях, при которых однородность функции существует, т. е. при постоянстве температуры, давления и состава системы.

В связи с широким использованием теоремы Эйлера в термодинамике введен специальный термин: производные указанного типа носят название *парциальных величин*. Так, «парциальным объемом первого компонента» является производная от объема системы по массе первого компонента, взятая при неизменных температурах, давлении и составе системы. Парциальные величины чаще всего обозначают соответствующей буквой с черточкой наверху и с индексом компонента

$$\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial v}{\partial m_1}\right)_{p,\, T,\, \frac{m_2}{m_1},\, \frac{m_3}{m_2},\ldots}.$$

Очевидно, что суммарный объем системы равен сумме произведений парциальных объемов на массы компонентов:

$$v = \bar{v}_1 m_1 + \bar{v}_2 m_2 + \ldots$$

Аналогичные уравнения справедливы и для других величин, имеющих характер экстенсивности, например, для энергии, энтропии, потенциалов:

$$U = \bar{U}_1 m_1 + \bar{U}_2 m_2 + \ldots,$$

$$S = \bar{S}_1 m_1 + \bar{S}_2 m_2 + \ldots \text{ и т. д.}$$

Из соотношений такого рода в особенности важным является выражение полного термодинамического потенциала через парциальные химические потенциалы. Обычно *химический потенциал* (т. е. производную от полного термодинамического потенциала $Z$ по массе компонента, взятую при неизменных температуре, давлении и составе системы) обозначают через $\mu_i$, но ту же

величину можно было бы обозначить, аналогично предыдущему, и через $\bar{Z}_i$.

$$Z = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots, \tag{7.33}$$

где

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial m_1}\right)_{T,\, p,\, \frac{m_2}{m_1},\, \frac{m_3}{m_1},\, \ldots}.$$

Полезно обратить внимание на то, что химический потенциал, представляя собой парциальную величину функции $Z = U - TS + pv$, очевидно, не идентичен понятию парциальной свободной энергии

$$\bar{F} = \left[\frac{\partial (U - TS)}{\partial m_1}\right]_{T,\, p},$$

тогда как

$$\mu_1 = \left[\frac{\partial (U - TS + pv)}{\partial m_1}\right]_{T,\, p}.$$

Следовательно,

$$\mu_1 = \bar{F} + p\bar{v}_1, \tag{7.34}$$

т. е. химический потенциал превышает парциальную свободную энергию на величину произведения суммарного давления и парциального объема данного компонента.

### 7.13. К проблеме аддитивности в термодинамике

Экстенсивные термодинамические величины тогда могут считаться однородными функциями масс компонентов, когда является возможным пренебречь некоторыми усложняющими дело обстоятельствами. Эти усложняющие обстоятельства касаются важного вопроса об аддитивности термодинамических величин. Под аддитивностью мы подразумеваем свойство, заключающееся в том, что некоторая величина для системы в целом равна сумме аналогичных величин, относящихся к отдельным частям системы. Например, под аддитивностью объема воды мы подразумеваем, что объем двух стаканов воды, налитой в сосуд, вмещающий эти два стакана, равен сумме объемов воды, налитой отдельно в два стакана. Объем большой капли воды равен сумме объемов малых капель, из которых образована большая капля. Поскольку объем, энергия, энтропия и потенциалы являются аддитивными величинами, постольку их можно считать однородными функциями масс компонентов, что позволяет применять к ним теорему Эйлера и выражать их через парциальные величины.

Однако спросим себя, действительно ли термодинамические величины, перечисленные выше, являются аддитивными величинами. Если иметь в виду идеальные газы, то тогда не возникает никакого сомнения в отношении аддитивности перечисленных величин. Если мы возьмем два объема одного и того же газа при одинаковой температуре и одинаковом давлении (пусть они предварительно были разделены перегородкой) и затем объединим их (выдернув перегородку), суммарная система, имея объем, равный сумме объемов частей, будет иметь то же давление и ту же температуру, как и взятые части газа. Образование газовой смеси не влечет за собой какого бы то ни было изменения температуры или давления. Но так дело обстоит только в случае получения идеальногазовой системы.

Для всех реальных тел аддитивность экстенсивных термодинамических величин нарушается. Действительно, представьте себе, что имеются две маленькие капли воды и мы хотим эти две капли воды соединить, при неизменной температуре и при неизменном давлении, в одну каплю, имеющую объем, в точности равный сумме объемов исходных капель. Как этот

процесс осуществить? Известно, что давление насыщенных паров над жидкостью зависит от кривизны поверхности жидкости. Следовательно, давление над большой каплей не будет равно давлению над мелкими каплями. Очевидно, что если мы хотим равновесно изотермически соединить две капли в одну каплю, то процесс нужно проводить при изменяющемся давлении; давление необходимо изменять в соответствии с изменением кривизны поверхности. Если же мы сопоставим большую каплю воды с маленькими каплями при одинаковой температуре и при равном давлении, то тогда плотность воды в большой капле окажется меньше, чем плотность воды в малых каплях. Правда, это изменение плотности очень невелико, но важно, что оно существует. Мы видим, что аддитивность объемов в данном случае оказывается нарушенной.

Еще очевиднее, что существует аналогичное нарушение аддитивности энергии. В случае идеального газа не могло возникнуть сомнения в том, что смешение двух количеств газа, имеющих одинаковые температуру и давление, приводит к системе, энергия которой равна сумме энергий частей. В случае же обратимого слияния двух капель воды энергия убывает на величину энергии исчезнувшей части поверхности. Действительно, ведь для обратимого расчленения капли на части мы должны затратить некоторую работу, и, чтобы температура при этом оставалась неизменной, мы должны одновременно подвести некоторое количество тепла. Таким образом, нарушение аддитивности энергии является несомненным. Оно невелико, поэтому мы можем этим нарушением аддитивности пренебречь, когда рассматриваем обычные системы большой массы, но, обращаясь к термодинамике дисперсных систем, мы указанными обстоятельствами уже пренебрегать не можем.

Здесь следует обратить внимание на принципиальное значение факта нарушения аддитивности термодинамических величин. Мы вправе сказать, что поскольку объем, энергия, энтропия и потенциалы не аддитивны, постольку данное вещество отличается от идеального газа. Это утверждение может показаться парадоксальным, ибо отклонение от аддитивности всегда невелико. Но не следует забывать, что небольшое отклонение от аддитивности накапливается, когда мы производим дробление тела на все меньшие и меньшие части. Возьмем некоторый объем жидкости. Если бы это была не жидкость, а идеальный газ, то, разделив объем газа пополам, мы не затратили бы на это работы, так как нам не пришлось бы преодолевать сил взаимодействия двух полученных частей газа. Продолжая деление газа на все меньшие части, вплоть до отдельных молекул, мы никакой работы на этот процесс не затратили бы и могли бы сказать, что энергия газа в целом равна сумме энергий его молекул. Если же мы берем жидкость и делим ее на две части, мы неизбежно затрачиваем работу против сил поверхностного натяжения. Конечно, эта работа невелика в сравнении с суммарной энергией, но когда каждую из частей мы делим на меньшие части, мы, пропорционально росту поверхности, продолжаем затрачивать все бóльшую работу против сил поверхностного натяжения. В итоге, если дробление довести до отдельных молекул, отклонение от аддитивности энергии в сумме даст энергию взаимодействия молекул жидкости, т. е. как раз ту величину, которая существенно отличает жидкость от идеального газа.

### 7.14. Обоснование и анализ основного уравнения химической термодинамики

Обратимся к основному уравнению химической термодинамики. Уравнение, о котором будет идти речь, не является каким-то новым уравнением, но представляет собой просто обобщение хорошо известного основного уравнения термодинамики. Это обобщение уже упоминалось в гл. IV, посвящен-

ной термодинамическим величинам и соотношениям между ними (см. стр. 124).

Вспомним, что сообщаемое телу тепло равно сумме прироста внутренней энергии, работы расширения и работы, производимой различными обобщенными силами. К числу обобщенных сил могут быть отнесены также и химические силы; тогда

$$\delta Q = dU + pdv + \sum P_{\text{физ}} dq + \sum P_{\text{хим}} dq + \ldots \qquad (7.35)$$

За меру химической силы принимают химический потенциал, взятый с обратным знаком $(P_1)_{\text{хим}} = -\mu_1$; роль обобщенной координаты в этом случае играет масса компонента $m_1$. Тогда основное уравнение химической термодинамики можно записать следующим образом:

$$\delta Q = dU + pdv + P_1 dq_1 + P_2 dq_2 + \ldots - (\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots). \qquad (7.36)$$

Выражение, поставленное здесь в скобки, называют химической работой. В связи с такой записью химической работы возникает ряд вопросов, которые следует довольно подробно обсудить.

Первый вопрос: идентичен ли химический потенциал, который мы ввели в основное уравнение термодинамики как величину, численно равную химической силе и обратную ей по знаку, тому химическому потенциалу, который мы определили как производную от полного термодинамического потенциала по массе. Нужно доказать, что производная от полного термодинамического потенциала по массе, взятая при неизменном давлении и при неизменной температуре, если перед этой производной поставить знак минус, действительно играет роль обобщенной химической силы и, будучи умножена на прирост массы компонента, выражает химическую работу. Без такого доказательства вовсе не очевидно, что две величины, введенные нами: химический потенциал как обобщенная сила и химический потенциал по массе как производная от полного термодинамического потенциала по массе, — действительно идентичны.

Второй, не менее существенный вопрос относится к следующему. В общей термодинамике рассматривают процессы, заключающиеся в изменении состояния системы, т. е. в изменении температуры, давления, плотности, концентрации и других параметров, характеризующих с о с т о я н и е системы. В химической же термодинамике у нас возникает необходимость наряду с этим классом процессов рассматривать принципиально другой класс процессов, когда изменяется м а с с а самой системы и изменяется ее с о с т а в. Нужно доказать, что основное уравнение термодинамики справедливо в своем обычном начертании для обоих классов процессов, т. е. не только для процессов изменения состояния, но и для процессов изменения состава и массы системы.

Третий вопрос заключается в следующем. Как известно, понятия компонента и независимого компонента — это разные понятия. Под первым подразумевают любое вещество, входящее в состав системы и могущее существовать как индивидуальное химическое вещество. Под вторыми подразумевают одно из веществ той совокупности наименьшего числа веществ, из которых данная система может быть построена. Обычно в сложной химической системе масса некоторых компонентов зависит от масс других компонентов. Например, массы компонентов могут быть связаны уравнением химической реакции. Вводя в систему определенное количество веществ, служащих исходными продуктами реакции (независимые компоненты), мы получаем некоторое количество веществ, являющихся продуктами реакции (зависимые компоненты).

Спрашивается, какие компоненты имеются в виду в вышеприведенном выражении химической работы,— все или только независимые компоненты?

Прежде всего, рассмотрим первые два вопроса, а именно докажем, что обобщение основного уравнения термодинамики на процессы, заключающиеся в изменении массы и состава системы, является законным, и попутно докажем, что химический потенциал действительно играет роль обобщенной химической силы, если химический потенциал взять со знаком минус. Для указанной цели мы сначала рассмотрим процесс изменения состояния системы при неизменности масс компонентов, обозначая изменения величин, относящихся к этому процессу, одним штрихом, а затем рассмотрим процесс изменения массы и состава системы при неизменном состоянии, обозначая изменение величин, относящихся к этому процессу, двумя штрихами. Согласно основному уравнению термодинамики, для изменения состояния системы при постоянстве массы и состава системы имеем

$$TdS' = dU' + p\,dv' + \sum P_{\text{физ}} dq. \tag{7.37}$$

Чтобы получить аналогичное уравнение для изменения массы и состава системы, мы будем исходить из выражения полного термодинамического потенциала

$$Z = U - TS + pv = \sum \mu_i m_i. \tag{7.38}$$

Продифференцируем выражение для $Z$ при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Тогда получим

$$dZ'' = dU'' - T\,dS'' + p\,dv''. \tag{7.39}$$

С другой стороны, для того же изменения полного термодинамического потенциала мы можем написать и такое выражение:

$$dZ'' = \left(\frac{\partial Z''}{\partial m_1}\right)_{p,\,T} dm_1 + \left(\frac{\partial Z''}{\partial m_2}\right)_{p,\,T} dm_2 + \ldots = \sum \mu_i dm_i.$$

Из сопоставления этих двух формул находим

$$T\,dS'' = dU'' + p\,dv'' - \sum \mu_i dm_i. \tag{7.40}$$

Когда одновременно происходит и изменение состояния системы в смысле изменения таких параметров состояния, как температура, давление и т. п., и наряду с этим изменение массы и состава системы, то суммарные изменения объема, энергии и энтропии соответственно равны:

$$dv = dv' + dv'',$$
$$dU = dU' + dU'',$$
$$dS = dS' + dS''.$$

Стало быть, складывая (7.37) и (7.40), мы получаем уравнение (7.36), справедливость которого требовалось доказать.

Таким образом, мы видим, что химический потенциал действительно играет роль обобщенной химической силы, взятой с обратным знаком. Вместе с тем мы видим, что основное уравнение (7.36) действительно является совершенно законным обобщением хорошо известного основного уравнения термодинамики. В (7.36) изменение энтропии $dS$ уже имеет несколько иной смысл, чем в аналогичном уравнении, написанном для изменения состояния системы при постоянстве ее массы и состава. Там $dS'$ есть всегда приращение энтропии, связанное с сообщаемой теплотой. Здесь прирост энтропии может осуществиться как за счет притока теплоты, так и за счет той энтропии $dS''$, которую привносят в систему дополняемые массы компонентов.

Точно так же прирост энергии $dU$ здесь уже не означает только то изменение энергии, которое вызывается производимой над системой работой и сообщаемой системе теплотой. В выражение $dU$ наряду с указанным обычным первым членом $dU'$ входит второй член $dU''$, который представляет собой внутреннюю энергию, привносимую дополняемыми массами компонентов.

Обратимся теперь к анализу третьего из поставленных выше вопросов, а именно к анализу вопроса, все ли компоненты должны учитываться в выражении для элемента химической работы $\delta A_{\text{хим}} = \sum \mu_i dm_i$, или же знак этой суммы относится только к независимым компонентам. Ответ таков: можно при желании брать одни независимые компоненты (так обычно и поступают), но можно также брать и все компоненты.

Допустим, что мы берем одни независимые компоненты, число которых есть $k$. Полный термодинамический потенциал может быть записан (7.33)

$$Z = \sum_{i=1}^{k} \mu_i m_i.$$

Наряду с этим выражением для $Z$ можно воспользоваться и другим выражением, когда в качестве аргументов приняты массы всех вообще $n$ компонентов, а не только одних независимых:

$$Z = \sum_{i=1}^{n} \mu_i^* m_i^*. \tag{7.41}$$

В этом случае массы компонентов мы обозначаем через $m_1^*$, $m_2^*$, ..., $m_n^*$. Если суммарная масса системы есть $m$, то $m = \sum_{i=1}^{n} m_i^*$, а также $m = \sum_{i=1}^{k} m_i$. Понятно, что для какого-либо определенного по своей химической природе компонента, например первого, $m_1^*$ в общем случае не равно $m_1$. Например, если в качестве первого компонента в некоторой системе фигурирует кислород, то, рассматривая совокупность одних только независимых компонентов, в величине $m_1$ мы должны учесть как массу свободного кислорода, так и массу химически связанного кислорода. Если же мы рассматриваем совокупность всех вообще компонентов (без выделения независимых), то в величину $m_1^*$ мы не должны включать массу молекул кислорода, входящих в состав других молекул, так как масса каждого химически индивидуального вещества в этом случае учитывается особо.

Очевидно, что масса каждого из общей совокупности $n$ компонентов является функцией $k$ независимых компонентов:

$$m_1^* = f_1(m_1, m_2, \ldots, m_k),$$
$$m_2^* = f_2(m_1, m_2, \ldots, m_k) \qquad \text{и т. д.}$$

Если в два раза увеличить массы всех независимых компонентов, то в два раза увеличится масса всей системы и в два раза увеличится масса каждого из веществ, входящих в систему. Следовательно, $m_1^*$, $m_2^*$ и т. д. являются однородными функциями $m_1$, $m_2$, ..., $m_k$, стало быть, величины $m_1^*$, $m_2^*$,..., $m_n^*$ могут быть представлены по теореме Эйлера следующим образом:

$$\begin{aligned} m_1^* &= \frac{\partial m_1^*}{\partial m_1} m_1 + \frac{\partial m_1^*}{\partial m_2} m_2 + \ldots, \\ m_2^* &= \frac{\partial m_2^*}{\partial m_1} m_1 + \frac{\partial m_2^*}{\partial m_2} m_2 + \ldots, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \tag{7.42}$$

Воспользовавшись этими соотношениями, можно преобразовать одну форму выражения полного термодинамического потенциала в другую. Подставляя (7.42) в (7.41), находим, что

$$Z = \sum_{i=1}^{i=k} \left( \mu_1^* \frac{\partial m_1^*}{\partial m_i} + \mu_2^* \frac{\partial m_2^*}{\partial m_i} + \mu_3^* \frac{\partial m_3^*}{\partial m_i} + \ldots \right) m_i.$$

Это уравнение идентично уравнению (7.33), причем коэффициенты при каждой из масс независимых компонентов (выражения, заключенные в скобки) суть химические потенциалы, взятые по независимым компонентам, т. е. величины, которые мы обозначили через $\mu_1$, $\mu_2$, ..., $\mu_k$:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^* \frac{\partial m_1^*}{\partial m_1} + \mu_2^* \frac{\partial m_2^*}{\partial m_1} + \ldots, \\ \mu_2 &= \mu_1^* \frac{\partial m_1^*}{\partial m_2} + \mu_2^* \frac{\partial m_2^*}{\partial m_2} + \ldots, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \tag{7.43}$$

Итак, мы видим, что можно пользоваться либо системой одних только независимых компонентов, либо системой всех компонентов; всегда можно произвести пересчет от одной системы к другой.

Дополнительно к трем уже рассмотренным вопросам возникает еще четвертый вопрос: в выражении полного термодинамического потенциала, а также в уравнении для элемента химической работы должны ли мы понимать под величиной $m_i$ массу $i$-го компонента по всей системе или массу этого компонента в каждой отдельной фазе системы. Иначе говоря, нужно ли в выражении $Z = \sum \mu_i m_i$ производить суммирование последовательно для всех фаз, подразумевая под $m_i'$ массу $i$-го компонента в первой фазе, под $m_i''$ массу того же компонента во второй фазе и т. д., или же здесь надлежит понимать под величиной $m_i$ массу компонента системы в целом. Ниже будет доказано, что одинаково допустимы обе трактовки вопроса; в обоих случаях результат суммирования один и тот же.

Легко заметить, что равноправность обоих способов расчета здесь может иметь место только в том случае, если химические потенциалы любого, скажем, $i$-го компонента во всех фазах одинаковы. Поэтому разрешение упомянутого четвертого вопроса связано с необходимостью рассмотреть фазовое равновесие и доказать одну из самых важных теорем учения о фазовом равновесии, а именно теорему, что при термодинамическом равновесии химический потенциал любого компонента во всех фазах одинаков. Несмотря на то, что доказательство этой теоремы имеется во всех курсах термодинамики, воспроизведем его здесь с целью оттенить некоторые обстоятельства, которые заслуживают особого внимания.

### 7.15. Фазовое равновесие

Представим себе многофазную систему с каким угодно числом фаз $a^{\mathrm{I}}$, $a^{\mathrm{II}}$, $a^{\mathrm{III}}$, ..., которые символически изобразим прямоугольниками. При некоторых заданных значениях температуры и давления равновесие такой многофазной системы будет иметь место, когда термодинамический потенциал системы минимален. Но поскольку фиксированы значения температуры и давления (и дело не осложнено наличием внешнего электрического или магнитного поля или влиянием сил поверхностного натяжения), то термодинамическим потенциалом системы является, как известно, полный термодинамический гиббсовский потенциал $Z$. Следовательно, в

данном случае условием равновесия служит требование, чтобы для всякого возможного в указанной системе процесса, совместимого с постоянством температуры и давления, вариация полного термодинамического потенциала была либо больше нуля, либо равна нулю:

$$\delta Z \geqslant 0.$$

Следуя Гиббсу, мы должны разделить компоненты на так называемые действительные и возможные. *Под действительными компонентами Гиббс понимал такие вещества, которые присутствуют хотя бы в исчезающе малом количестве. Под возможными компонентами Гиббс подразумевал вещества, которые входят в состав некоторых фаз, но в данной фазе отсутствуют.*

Назовем некоторую (любую) фазу первой и какую-либо другую — второй фазой. Некоторый действительный компонент назовем первым компонентом. В качестве одного из возможных процессов рассмотрим такой процесс: перемещение некоторой массы первого компонента $dm_1$ из первой фазы во вторую. Когда такое перемещение происходит, то масса первого компонента в первой фазе (обозначим эту массу $m_1'$) убывает на величину $dm_1' = -dm_1$, а масса того же компонента во второй фазе (обозначим эту массу $m_1''$) на ту же величину возрастает: $dm_2'' = dm_1$. Полный термодинамический потенциал системы изменится вследствие того, что изменяется масса первого компонента в первой фазе и его же масса во второй фазе. Суммарное изменение полного термодинамического потенциала, которое по условию равновесия должно быть больше нуля или равно нулю, выразится так:

$$\delta Z = \frac{\partial Z}{\partial m_1'} dm_1' + \frac{\partial Z}{\partial m_2''} dm_2'' \geqslant 0. \qquad (7.44)$$

Пользуясь только что отмеченным обстоятельством, что изменения масс $dm_1'$ и $dm_2''$ численно равны, но противоположны по знаку, и заменяя производные $\partial Z/\partial m_1'$, $\partial Z/\partial m_2''$ принятыми обозначениями химических потенциалов (первого компонента в первой и второй фазах) $\mu_1'$ и $\mu_1''$, находим, что

$$(\mu_1'' - \mu_1') dm_1 \geqslant 0,$$

или, учитывая, что $dm_1$ по определению есть величина положительная

$$\mu_1'' - \mu_1' \geqslant 0. \qquad (7.45)$$

Поскольку первый компонент для системы в целом и, в частности, для второй фазы является действительным компонентом, т. е. хотя бы и в малом количестве, но заведомо имеется во второй фазе, то наряду с только что проанализированным процессом мы вправе рассмотреть и обратный процесс, а именно перенос массы $dm_1$ из второй фазы в первую.

В этом случае масса первого компонента в первой фазе возрастает на величину $dm_1' = dm_1$, а масса того же компонента во второй фазе убывает на ту же величину $dm_1'' = -dm_1$. В соответствии с этим теперь условие равновесия (7.44) приводит к соотношению

$$\mu_1' - \mu_1'' \geqslant 0. \qquad (7.46)$$

Итак, если рассматриваемый компонент присутствует в обеих фазах, то условие равновесия приводит к зависимостям (7.45) и (7.46), которые не противоречивы только в отношении знака равенства, тогда как в отношении знака неравенства они взаимно исключают друг друга. Отбрасывая на этом основании знак неравенства, мы убеждаемся, что при термодинамическом равновесии химический потенциал любого компонента одинаков во всех фазах, для которых этот компонент является д е й с т в и т е л ь н ы м компонентом (т. е. в которых этот компонент присутствует хотя бы в исче-

зающе малом количестве):

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \ldots,$$
$$\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \ldots \qquad (7.47)$$
$$\ldots\ldots\ldots$$

Мы видим также, что изложенные соображения приводят к существенно иному выводу относительно в о з м о ж н ы х компонентов. Если, например, первый компонент присутствует только в первой фазе, а в других фазах его нет, то можно себе представить процесс переноса этого компонента из первой фазы в любую другую, что приводит к соотношению (7.45), но не представляется возможным противопоставить этому процессу обратный процесс перемещения компонента из какой-либо фазы, где нет даже следов его, в первую фазу.

В этом случае соотношение (7.45) отпадает, и поэтому мы лишаемся основания для игнорирования знака неравенства. Следовательно, единственное, что мы можем утверждать про возможный компонент, это то, что его химический потенциал в той фазе, где этот компонент присутствует, меньше или, в крайнем случае, равен химическому потенциалу того же компонента в других фазах, где при равновесии не имеется даже следов этого компонента. Иначе говоря, если для какого-либо компонента отсутствует равенство химических потенциалов в разных фазах, то при термодинамическом равновесии такой компонент сосредоточивается в той же фазе (или в тех же фазах), где его химический потенциал минимален.

Таким образом, следуя Гиббсу, мы вправе допустить существование веществ, которые при равновесии не распределены во всех фазах, а присутствуют только в некоторых фазах.

Может показаться, что сказанное противоречит известному закону распределения Нернста, согласно которому компонент, присутствующий в какой-либо фазе системы, при равновесии должен иметься, хотя бы в весьма малом количестве, и во всех остальных неизолированных фазах системы.

Не следует забывать, однако, что термодинамический вывод упомянутого закона распределения основан на использовании равенства химических потенциалов, как условия равновесия, т. е. по смыслу вывода закон распределения Нернста относится только к действительным компонентам. Поэтому ссылки на закон распределения Нернста при попытках чисто термодинамическим путем прийти к отрицанию абсолютной нерастворимости являются недоразумением. Это приходится констатировать с полной определенностью, несмотря на то, что в указанном недоразумении повинен даже такой авторитетный ученый, как М. Планк. Отрицание абсолютной нерастворимости и, следовательно, игнорирование возможных компонентов следует аргументировать не ссылками на термодинамику, а молекулярно-кинетическими представлениями.

### 7.16. Мольные и удельные химические потенциалы

Массу компонента можно измерять в механических единицах (граммах, килограммах) или же в термодинамических — в молях. В связи с этим возникает вопрос: какие же именно химические потенциалы компонента в разных фазах будут при равновесии одинаковы — мольные или удельные? Чтобы ответить на этот вопрос, достаточно восстановить в памяти общий ход рассуждений, который привел нас к фундаментальной теореме о равенстве химических потенциалов при термодинамическом равновесии. Мы рассматривали виртуальный процесс — переход некоторой массы $dm_1$ из какой-либо фазы, которую мы назвали первой, в какую-либо другую, кото-

рую мы назвали второй фазой, и весьма существенно для хода рассуждений было то, что изменения массы рассматриваемого компонента в сопоставляемых фазах можно было считать равными по величине и противоположными по знаку:

$$dm_1' = -dm_1, \qquad dm_1'' = +dm_1.$$

Но если массы $m_1'$, $m_1''$, ... измерены не в механических единицах, а в молях, то в общем случае уже нельзя утверждать, что $dm_1'' = -dm_1'$, так как при переходе компонента через границу фаз может измениться его молекулярный вес, например молекулы компонента могут подвергнуться ассоциации или, напротив, диссоциации. Мы видим, таким образом, что фундаментальная теорема термодинамики: «при равновесии химические потенциалы любого компонента во всех фазах одинаковы» должна быть дополнена пояснением, что одинаковы удельные химические потенциалы. Что же касается химических потенциалов, отнесенных к одному молю компонента, то при равновесии они могут быть и не равны, даже более того, они заведомо не равны, если только при переходе компонента из одной фазы в другую изменяется молекулярный вес компонента.

Очевидно, что мольный потенциал больше удельного потенциала. Поэтому из равенства удельных потенциалов следует, что должны быть равны отношения мольных химических потенциалов к молекулярным весам:

$$\frac{\mu_{1\,\text{мольн}}'}{M_1'} = \frac{\mu_{1\,\text{мольн}}''}{M_1''}. \tag{7.48}$$

Это соотношение приводит, как будет показано ниже, к закону распределения Нернста.

### 7.17. Фундаментальные уравнения теории термодинамических потенциалов

Обратимся теперь к выводу некоторых дифференциальных уравнений теории потенциалов. Они выводятся весьма просто. Воспользуемся основным уравнением химической термодинамики

$$TdS = dU + pdv + \delta A_{\text{физ}} + \delta A_{\text{хим}}. \tag{7.49}$$

Здесь последние два члена представляют собой элементы работы обобщенных физических и химических сил, развиваемых системой обобщенных координат (т. е. сумму произведения этих сил на дифференциалы, причем роль обобщенных химических сил играют химические потенциалы, взятые с обратным знаком). Наряду с (7.49) используем также выражения четырех потенциалов Гиббса и, прежде всего, полного термодинамического потенциала $Z = U - TS + pv$ (7.15). Продифференцируем это выражение, считая, что все параметры могут изменяться, т. е. учитывая, что, в частности, могут изменяться температура термостата и давление, под которым проходит рассматриваемый процесс:

$$dZ = dU - TdS - SdT + pdv + vdp.$$

Если подставить сюда $TdS$ из (7.49), то мы получаем

$$dZ = -SdT + vdp - \delta A_{\text{физ}} - \delta A_{\text{хим}}. \tag{7.50}$$

Аналогично легко получается уравнение для полного дифференциала свободной энергии $F = U - TS$ (7.14). Дифференцируя, имеем

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

Совмещая это с (7.49), находим

$$dF = -SdT - pdv - \delta A_{\text{физ}} - \delta A_{\text{хим}}. \tag{7.51}$$

Точно так же, дифференцируя третий потенциал Гиббса — энтальпию $H = U + pv$ (7.13), получаем

$$dH = dU + pdv + vdp,$$

что вместе с (7.49) дает

$$dH = TdS + vdp - \delta A_{\text{физ}} - \delta A_{\text{хим}}. \tag{7.52}$$

И наконец, для дифференциала четвертого потенциала Гиббса — внутренней энергии $U$ (7.12) — непосредственно из (7.49) следует, что

$$dU = TdS - pdv - \delta A_{\text{физ}} - \delta A_{\text{хим}}. \tag{7.53}$$

Из этих четырех уравнений для полных дифференциалов потенциалов Гиббса вытекает ряд важных соотношений в частных производных. А именно легко видеть, что при неизменности состава системы (когда $m_1, m_2, \ldots = \text{const}$) и при неизменности обобщенных координат ($q_1, q_2, \ldots = \text{const}$)

$$-S = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v, \qquad v = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \tag{7.54}$$

$$-p = \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S, \qquad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v.$$

Кроме того, поскольку

$$\delta A_{\text{физ}} = \sum P_i dq_i \text{ и } \delta A_{\text{хим}} = -\sum \mu_i dm_i,$$

то

$$-P_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial q_i}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)_{S,v} \tag{7.55}$$

и

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial m_i}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial m_i}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial H}{\partial m_i}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{S,v}. \tag{7.56}$$

Здесь, конечно, имеется в виду, что все производные в соотношениях (7.55) и (7.56) берутся при неизменности $q_1, q_2, \ldots$ и $m_1, m_2, \ldots$, кроме, понятно, той из этих величин, по которой проводится дифференцирование.

Итак, мы видим, что химический потенциал может быть определен как производная от любого из четырех потенциалов Гиббса по массе компонента; но производная эта берется для $Z$ при неизменности $T$ и $p$, для $F$ — при неизменности $T$ и $v$ и т. д.

Здесь следует обратить внимание на то, что в соотношениях (7.56) только первая из четырех производных совпадает с определением парциальной величины. Именно этой производной от $Z$ по $m_1$ при $T$ и $p$ постоянных наиболее естественно определяется химический потенциал $\mu_1$. Хотя по (7.56) ту же величину $\mu_1$ можно рассматривать как производную по массе $m_1$ от свободной энергии, но химический потенциал $\mu_1$ не равен парциальной свободной энергии $\overline{F}_1$ (об этом уже говорилось выше, в связи с формулой (7.34)).

Только для $Z$ мы имеем $Z = \sum \mu_i m_i$ (7.33), тогда как

$$F = -pv + \sum \mu_i m_i,$$

$$H = TS + \sum \mu_i m_i,$$

$$U = TS - pv + \sum \mu_i m_i.$$

### 7.18. Мольнодолевые химические потенциалы

Приведенные выше простые соотношения были выведены для наиболее важного случая, когда элементарная химическая работа представлена через химические потенциалы и массы компонентов

$$-\delta A_{\text{хим}} = \sum \mu_i dm_i. \tag{7.57}$$

Наряду с указанным выражением химической работы нередко применяют два других выражения $\delta A_{\text{хим}}$, когда в качестве аргументов введены не массы компонентов, а или мольные доли, или концентрации. Такая замена обычно не вызывается необходимостью, она не создает каких-либо особых удобств и в сущности только усложняет формулы химической термодинамики. Практика показала, что большинство ошибок в расчетах косвенно сопряжено с заменой масс компонентов мольными долями или концентрациями. К сожалению, это обстоятельство недооценивают, и сейчас в научной литературе мольными долями и концентрациями пользуются, пожалуй, даже чаще, чем массами компонентов. Объясняется это тем, что если суммарная масса системы остается неизменной, то при использовании мольных долей число аргументов сокращается на единицу. Кстати сказать, именно замена масс компонентов мольными долями повинна в возникновении иллюзии, будто химическая термодинамика в своей классической форме ограничена «закрытыми системами», т. е. системами, в которых устранена возможность обмена массы компонентов со средой. Вместе с тем наиболее ценные утверждения Гиббса были сформулированы им как раз для «открытых систем», где применение мольных долей взамен масс уже ничем не оправдано. Так или иначе, но предпочтение, которое многие авторы оказывают мольным долям, обязывает и нас уделить им некоторое внимание.

Пусть $m_i$ означает число молей $i$-го компонента, а $m = m_1 + m_2 + \ldots + m_n$ — общее число молей в системе из $n$ компонентов. Под мольной долей (которую обозначают, следуя Льюису, через $N_i$ или же, по Констамму, последними буквами алфавита) понимают отношение

$$N_i = \frac{m_i}{m}, \qquad \text{так что} \sum_{i=1}^{n} N_i = 1. \tag{7.58}$$

Таким образом, если система состоит из $n$ компонентов, то только для $(n-1)$ компонентов мольные доли являются независимыми величинами, тогда как мольная доля $n$-го компонента и ее дифференциал определяются соотношениями

$$N_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} N_i, \qquad dN_n = -\sum_{i=1}^{n-1} dN_i. \tag{7.59}$$

В этом случае $n$-й независимой переменной является полная масса системы $m$, выраженная в молях.

Допустим, что при каком-либо процессе остаются постоянными мольные доли $(n-1)$ компонента; это означает, что остается также постоянной величиной и мольная доля $n$-го компонента, т. е. остается неизменным состав системы; но может изменяться (если система «открытая») суммарная мольная масса $m$ системы.

Если в два раза увеличить массу всех компонентов, то в два раза возрастет и суммарная масса системы, а, стало быть, мольные доли $N_1$, $N_2$, ... останутся неизменными; состав системы не изменится, только масса ее возрастет в два раза. В соответствии с этим полный термодинамический потенциал $Z$, представляющий собой однородную функцию масс компонентов, не является, конечно, однородной функцией мольных долей, но когда по-

тенциал $Z$ представлен как функция мольных долей и суммарной массы системы, то однородность $Z$ относительно массы системы $m$ сохраняется. Поэтому на основе теоремы Эйлера

$$Z = m\left(\frac{\partial Z}{\partial m}\right)_{T,p,N_i} \tag{7.60}$$

Из определения мольной доли следует, что

$$dm_i = mdN_i + N_i dm. \tag{7.61}$$

Подставляя это в (7.57), получаем

$$-\delta A_{\text{хим}} = m\sum_{i=1}^{n}\mu_i dN_i + dm\sum_{i=1}^{n}\mu_i N_i. \tag{7.62}$$

Если в качестве независимых переменных рассматривать первые $(n-1)$ мольные доли, то последние члены в суммах, которые входят в (7.62), можно заменить, пользуясь соотношениями (7.59). А именно

$$\mu_n dN_n = -\mu_n\sum_{i=1}^{n-1} dN_i,$$

$$\mu_n N_n = \mu_n\left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} N_i\right).$$

Таким образом,

$$-\delta A_{\text{хим}} = m\sum_{i=1}^{n-1}(\mu_i - \mu_n)\,dN_i + dm\mu_n + dm\sum_{i=1}^{n-1}(\mu_i - \mu_n)\,N_i. \tag{7.63}$$

Это выражение для элемента химической работы, как и (7.62), нельзя признать вполне последовательным: хотя здесь и введены мольные доли, но наряду с ними фигурируют химические потенциалы, а не мольнодолевые $(\partial Z/\partial N_i)_{p,T,\ldots}$.

Чтобы установить связь между мольными и мольнодолевыми химическими потенциалами, обратимся к выражению для $Z$, которое, аналогично предыдущему, можно переписать следующим образом

$$Z = \sum_{i=1}^{n}\mu_i m_i = m\sum_{i=1}^{n}\mu_i\frac{m_i}{m} = m\left(\sum_{i=1}^{n-1}\mu_i N_i + \mu_n N_n\right) =$$

$$= m\left(\sum_{i=1}^{n-1}\mu_i N_i + \mu_n - \mu_n\sum_{i=1}^{n-1} N_i\right),$$

т. е.

$$Z = m\left[\mu_n + \sum_{i=1}^{n-1}(\mu_i - \mu_n)\,N_i\right]. \tag{7.64}$$

Продифференцируем это выражение при постоянных $T$ и $p$, при неизменности общей массы системы $m$, которую будем считать произвольно большой, и при неизменности всех мольных долей, кроме бесконечно малого изменения одной из них $N_i$, т. е. при условиях, когда вследствие неизменности состояния и практически состава системы можно считать неизменными и ее химические потенциалы $\mu_i$. Это приводит к соотношению, выражающему связь мольнодолевого химического потенциала с мольным, а стало быть,

и с удельным химическим потенциалом:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T,\,p,\,N_{j\neq i}} = m(\mu_i - \mu_n). \tag{7.65}$$

Подставляя это в первый член (7.63) и заменяя два других члена (7.63) через (7.64) и (7.60), получаем выражение элемента химической работы в мольных долях и в мольнодолевых потенциалах

$$-\delta A_{\text{хим}} = \sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T,\,p,\,N_{j\neq i}} dN_i' + \left(\frac{\partial Z}{\partial m}\right)_{T,\,p,\,N_i'} dm. \tag{7.66}$$

Если из экспериментальных данных или из молекулярно-кинетических расчетов установлена величина мольнодолевых потенциалов, то спрашивается, как по этим величинам вычислить обычные мольные (или же удельные) химические потенциалы $\mu_i$? Ответ на этот вопрос дается двумя помещенными ниже формулами, из которых первая — для потенциала $n$-го компонента—представляет собою формулу (7.64) при учете (7.65), а вторая получается подстановкой $\mu_n$ в (7.64):

$$\begin{aligned} m\mu_n &= Z - \sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T,\,p,\,N_{j\neq i}} N_i, \\ m\mu_i &= \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T,\,p,\,N_{j\neq i}} + Z - \sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T,\,p,\,N_{j\neq i}}. \end{aligned} \tag{7.67}$$

Эти довольно громоздкие формулы являются в сущности обычным преобразованием производных $\partial Z/\partial m$ к другим переменным [1].

### 7.19. О замене масс компонентов объемными концентрациями

В фундаментальных уравнениях термодинамики массы компонентов $m_i$ могут быть заменены также объемными концентрациями $c_i = m_i/v$ в граммах на литр или в молях на литр. В этом случае вместо (7.61)

$$dm_i = d(c_i v) = v\,dc_i + c_i\,dv, \tag{7.68}$$

---

[1] А именно, чтобы получить (7.67), можно было бы просто исходить из выражения (в котором индексы $p$ и $T$ = const не написаны, но подразумеваются)

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial m_1}\right)_{m_2,\,m_3,\,\ldots} dm_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_1}\right)_{N_2,\,N_3,\,\ldots,\,m} dN_1 + \ldots$$
$$\ldots + \left(\frac{\partial Z}{\partial N_{n-1}}\right)_{N_1,\,N_2,\,\ldots,\,m} dN_{n-1} + \left(\frac{\partial Z}{\partial m}\right)_{N_i'} dm.$$

Разделим все члены на $dm_1$ и учтем, что при неизменности $m_2$, $m_3$,... мольные доли $N_i = m_i/m$ изменяются вследствие изменения знаменателя на $dm = dm_1$ и что поэтому, в согласии с (7.61),

$$\frac{dN_1}{dm_1} = \frac{1 - N_1}{m}, \qquad \frac{dN_2'}{dm_1} = -\frac{N_2}{m} \text{ и т. д.},$$

тогда как $dm/dm_1 = 1$. Если после указанных подстановок мы заменим еще $(\partial Z/\partial m)_{N_i'}$ через $Z/m$ по (7.60) и умножим все члены уравнения на $m$, то это сразу даст формулу (7.67) для $m\mu_i$.

и поэтому элемент химической работы выражается так:

$$-\delta A_{\text{хим}} = -\sum_{i=1}^{n} \mu_i dm_i = v\sum_{i=1}^{n} \mu_i dc_i + dv\sum_{i=1}^{n} \mu_i c_i. \qquad (7.69)$$

Здесь также концентрация $n$-го компонента, аналогично формуле (7.59), выражается через концентрации остальных компонентов

$$c_n = \frac{m}{v} - \sum_{i=1}^{n-1} c_i,$$

что приводит к формулам, похожим на выведенные в предыдущем разделе для мольных долей. Мы не будем, однако, воспроизводить в новом варианте приведенные там рассуждения, так как, кажется, никто не пользуется представлением о концентрационных химических потенциалах, и формулы, аналогичные (7.67), не приходится применять. Но для пояснения сути дела и для предотвращения недоразумений при использовании объемных концентраций мы все же несколько ближе рассмотрим формулу (7.68).

Усложнения, вносимые таким выражением элемента химической работы, связаны с необходимостью учитывать, что объем системы (фазы) может изменяться, и притом не только вследствие изменения давления и температуры, но и при $p$, $T = \text{const}$ вследствие изменения состава системы, определяемого концентрациями $c_i$, а также и при неизменном составе вследствие изменения массы $m$ системы в целом. Поэтому, если мы хотим подставить (7.68) в выражение для $dZ$ (7.50), то вместо $dv$ нужно написать

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p, c_i} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T, c_i} dp + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial v}{\partial c_i}\right)_{T, p} dc_i + \left(\frac{\partial v}{\partial m}\right)_{T, p, c_i} dm.$$

(Аналогичное выражение с заменой $T$ на $S$ приходится использовать при подстановке (7.68) в выражение для $dH$ и т. п.). Легко видеть, что после упомянутой подстановки простые и весьма важные для применений соотношения (7.54) теперь окажется необходимым заменить более сложными. Только производная от свободной энергии по температуре и от энергии по энтропии по-прежнему будет иметь тот же вид (поскольку $dv = 0$). Остальные соотношения, взятые теперь при постоянстве концентраций, приобретут вид:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{T, c_i} = -p + \sum_{i=1}^{n} \mu_i c_i,$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p, c_i} = -S + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p, c_i} \sum_{i=1}^{n} \mu_i c_i, \qquad (7.70)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T, c_i} = v + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T, c_i} \sum_{i=1}^{n} \mu_i c_i \text{ и т. д.}$$

При этом для выражения объемноконцентрационного химического потенциала, т. е. производной $(dZ/dc_i)_{T, p}$, через обычные удельные или мольные потенциалы $\mu_i$ получается:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial c_i}\right)_{T, p} = v\mu_i + \left(\frac{\partial v}{\partial c_i}\right)_{T, p} \sum_{i=1}^{n} \mu_i c_i. \qquad (7.71)$$

Понятно, что во всех этих соотношениях можно исключить концентрацию

$n$-го компонента подстановкой

$$c_n = \frac{m}{v} - \sum_{i=1}^{n-1} c_i.$$

Тогда вместо, например, предыдущего выражения можно написать

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial c_i}\right)_{T,\,p} = v\mu_i + \left(\frac{\partial v}{\partial c_i}\right)_{T,\,p} \sum_{i=1}^{n-1} \left(\mu_i - \mu_n + \frac{m}{v}\right) c_i. \qquad (7.72)$$

Здесь в противоположность (7.67), объемноконцентрационный химический потенциал (если почему-либо он оказался нужен) вычисляется из обычных химических потенциалов.

Следует сказать, что даже в работах весьма компетентных авторов встречаются недосмотры усложнений, создаваемых заменой масс компонентов объемными концентрациями. Поэтому такую замену, когда она необходима, разумно делать в самой последней стадии расчетов, после того как использованы фундаментальные уравнения в том виде, в каком они были даны Гиббсом.

Заметим еще, что хотя рассмотренные выше производные $\partial Z/\partial N_i$ и $\partial Z/\partial c_i$ иногда называют, как это делали и мы, химическими потенциалами — мольнодолевыми и объемноконцентрационными, — но, пожалуй, эти производные и не заслуживают такого наименования. Полный термодинамический потенциал, конечно, не является однородной функцией мольных долей или концентраций. Только определенная часть величины $Z$ выражается через упомянутые производные так, как вся величина $Z$ выражается через обычные химические потенциалы. А именно из приведенных выше соотношений не трудно будет установить, что

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T,\,p,\,N_{j\neq i}} N_i = Z - \mu_n m,$$

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial c_i}\right)_{T,\,p,\,c_{j\neq i}} c_i = Z\left(1 + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \ln v}{\partial \ln c_i}\right) - \mu_n m,$$

где $m$ — полная масса системы.

### 7.20. Уравнения Гиббса — Гельмгольца и Клапейрона — Клаузиуса

Под уравнением Гиббса — Гельмгольца в его самой простой записи понимают выражение свободной энергии $F$, в котором энтропия заменена, согласно (7.54), производной от свободной энергии по температуре с обратным знаком:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v,\,m_i}. \qquad (7.73)$$

Это уравнение приобретает более отчетливый смысл, когда по нему сопоставлены два изотермических и вместе с тем изохорных состояния системы: некоторое начальное *1* и конечное *2*:

$$F_1 - F_2 = (U_1 - U_2) + T\left[\frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T}\right]_v. \qquad (7.74)$$

Согласно общему определению термодинамических потенциалов, (7.74) можно переписать так (при $v$, $T$ = const):

$$A_{\max} = Q_v + T\left[\frac{\partial A_{\max}}{\partial T}\right]_v. \qquad (7.74')$$

Пользуясь (7.54), можно выражение для $Z$ записать в виде

$$Z = H + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,\, m_i} \tag{7.75}$$

аналогичном (7.73). Сопоставим по (7.75) два изотермических состояния системы при одинаковых давлениях

$$Z_1 - Z_2 = (H_1 - H_2) + T\left[\frac{\partial (Z_1 - Z_2)}{\partial T}\right]_p. \tag{7.76}$$

Отсюда следует, что ($p$, $T$ = const)

$$A_{\max} - p(v_2 - v_1) = Q_p - T\left\{\frac{\partial [A_{\max} - p(v_2 - v_1)]}{\partial T}\right\} \tag{7.76'}$$

Если для убыли внутренней энергии при $p$ = const ввести обозначение $Q'_v = (U_1 - U_2)_p$ и учесть, что

$$Q_p = U_1 + pv_1 - (U_2 + pv_2) = Q'_v - p(v_2 - v_1),$$

то мы видим, что работа расширения в левой и правой частях уравнения (7.76') сокращается. Кроме того, по условию многих рассматриваемых в химической термодинамике задач давление на систему фиксируется как неизменное (даже при небольших изменениях $T$), и тогда $\partial A_{\text{факт}}/\partial T = 0$. При указанном нестеснительном ограничении уравнение (7.76') может быть записано в форме, совершенно аналогичной уравнению (7.74'), в особенности, если в них обоих вместо $Q_v$ и $Q'_v$ поставить $(U_1 - U_2)$. Тогда получаем ($p$, $T$ = const)

$$A_{\max} = Q'_v + T\left[\frac{\partial A_{\max}}{\partial T}\right]_p. \tag{7.76''}$$

(Полезно обратить внимание: если здесь вместо $Q'_v$ написано $Q_p$, что можно встретить в некоторых руководствах, то это сразу делает уравнение неточным.)

Известно, что если осуществить химическую реакцию в гальваническом элементе, то по его электродвижущей силе можно вычислить максимально возможную работу процесса (см. стр. 311); измерение же зависимости электродвижущей силы от температуры позволяет определить второй член вышеприведенных формул.

В применении к равновесию фаз, например жидкости и ее насыщенного пара, уравнение Гиббса — Гельмгольца в любой из приведенных форм, хотя бы в форме (7.76), приводит к уравнению Клапейрона — Клаузиуса. В этом случае $Z_i = Z_2$ и $H_{\text{ж}} - H_{\text{пар}} = -L_{\text{исп}}$. Что касается второго члена в уравнении (7.76), то, хотя $Z_{\text{ж}} - Z_{\text{пар}} = 0$, но производная от $(Z_{\text{ж}} - Z_{\text{пар}})$ по температуре не равна нулю. При равновесном парообразовании фактическая работа, производимая системой вследствие расширения, равна максимально возможной работе этого процесса $A_{\text{факт}} = p(v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}}) = A_{\max}$. Но когда при неизменном, фиксированном давлении на систему $p$ тот же процесс парообразования повторяется при температуре $T + dT$, то фактическая работа в связи с неизменностью давления остается прежней, тогда как максимально возможная работа возрастает на величину $dA_{\max} = (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}})dp$, поскольку вследствие повышения температуры система оказывается способной развить давление насыщенного пара, увеличенное на $dp$. Следовательно,

$$\left[\frac{\partial (Z_{\text{ж}} - Z_{\text{пар}})}{\partial T}\right]_p = (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}})\frac{dp}{dT},$$

*и поэтому*

$$L_{\text{исп}} = (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}})\, T \frac{dp}{dT}.$$

Это уравнение тождественно (4.22).

На примере уравнений (7.74) и (7.76) поучительно было бы сопоставить метод потенциалов с методом круговых процессов. Как известно, оба метода позволяют вывести любую формулу термодинамики. Читатель, который дал бы себе труд сравнить текст настоящего раздела с обоснованием тех же уравнений методом круговых процессов, как это сделано хотя бы в моем «Курсе физики» (т. I, § 107, стр. 428—432; изд. 1959—1963 гг.), вероятно, согласится, что метод круговых процессов более нагляден и прост, но зато метод потенциалов легче позволяет избежать неточностей в деталях, и поэтому он оказывается как бы более надежным.

Одной из форм уравнения Гиббса — Гельмгольца несколько условно считают соотношение для химического потенциала, получающееся из (7.75) дифференцированием по массе одного из компонентов $m_i$ при неизменности масс других компонентов и при постоянстве $p$ и $T$; при таком дифференцировании левая часть (7.75) будет представлять собой по определению химический потенциал $\mu_i$; производная от энтальпии будет представлять собой парциальную энтальпию $i$-го компонента $\overline{H}_i$; что касается второго члена правой части уравнения, то, если изменить в нем последовательность дифференцирования, он будет содержать производную от химического потенциала

$$\mu_i = \overline{H}_i + T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p \tag{7.77}$$

Кроме перечисленных выше начертаний уравнений Гиббса — Гельмгольца, иногда этому уравнению (например, для его интегрирования) придают иной вид. А именно по (7.73)

$$\frac{U}{T} = \frac{F}{T} - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v.$$

Но правая часть этого соотношения есть не что иное, как $-T[\partial/\partial T\ (F/T)]$. Следовательно,

$$\frac{U}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_v \tag{7.78}$$

и аналогично (7.76) можно представить в виде

$$\frac{H}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{Z}{T}\right)_p. \tag{7.79}$$

### 7.21. Фазовые равновесия и уравнение Гиббса — Дюгема

Пусть имеется многокомпонентная система, состоящая из нескольких фаз и помещенная в термостат при $p = \text{const}$. Допустим, что мы изменили температуру и давление на систему. Спрашивается, как окажутся связаны друг с другом изменения термодинамических величин, вызванные смещением равновесия. Для частного случая однокомпонентной системы ответ на этот вопрос уже был дан в предыдущем разделе при обосновании уравнения Клапейрона — Клаузиуса. В более общем виде ответ на этот вопрос дает уравнение Гиббса — Дюгема. Чтобы вывести это уравнение, исходим из выражения (7.50) для дифференциала полного термодинамического потенциала. Ограничимся анализом неактивированных систем, когда $\delta A_{\text{физ}} = 0$, и заменим элемент химической работы, взятый со знаком минус, суммой $\sum \mu_i dm_i$. Тогда в качестве исходного уравнения имеем

$$dZ = -S\,dT + v\,dp + \sum_{i=1}^{n} \mu_i\, dm_i. \tag{7.80}$$

Но в соответствии с (7.33)

$$dZ = \sum_1^n \mu_i\, dm_i + \sum_{i=1}^n m_i\, d\mu_i.$$

Сопоставляя это выражение с (7.80), получаем уравнение Гиббса — Дюгема

$$-S\,dT + v\,dp = \sum_{i=1}^n m_i\, d\mu_i. \tag{7.81}$$

По смыслу только что приведенного вывода (7.81) справедливо как для системы в целом, так и в отдельности для каждой фазы системы при равновесии фаз. Пусть величины, относящиеся к первой фазе, обозначены одним штрихом, ко второй — двумя и т. д.; можно написать столько уравнений (7.81), сколько в системе имеется в равновесии фаз; пусть их число $r$. Далее будем считать, что все $n$ компонентов системы действительные. Тогда во всех указанных $r$ уравнениях Гиббса — Дюгема одинаковы не только $T$ и $p$, но одинаковы и химические потенциалы каждого из компонентов во всех фазах:

$$\begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \ldots = \mu_1^r, \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \ldots = \mu_2^r, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_n' &= \mu_n'' = \ldots = \mu_n^r. \end{aligned} \tag{7.82}$$

Поскольку мы рассматриваем сдвиг из одного равновесного состояния системы (при $T$ и $p$) в другое, тоже равновесное состояние (при $T + dT$ и $p + dp$), то равенство химических потенциалов будет иметь место и для нового равновесного состояния, поэтому

$$\begin{aligned} d\mu_1' &= d\mu_1'' = \ldots = d\mu_1^r, \\ d\mu_2' &= d\mu_2'' = \ldots = d\mu_2^r, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ d\mu_n' &= d\mu_n'' = \ldots = d\mu_n^r. \end{aligned} \tag{7.82'}$$

Из этого, кстати, ясно, что уравнение (7.81) для системы в целом можно рассматривать как сумму тех же уравнений для всех сосуществующих фаз системы.

Понятно, что изменение химического потенциала какого-либо компонента в любой из фаз (например, для первого компонента в первой фазе, т. е. $d\mu_1'$) зависит не только от изменения массы этого компонента в данной фазе (т. е. не только от $dm_1'$), но также и от изменения в той же фазе массы всех остальных компонентов, определяющих состав фазы:

$$d\mu_1' = \frac{\partial \mu_1'}{\partial m_1'}\, dm_1' + \frac{\partial \mu_1'}{\partial m_2'}\, dm_2' + \ldots + \frac{\partial \mu_n'}{\partial m_n'}\, dm_n'. \tag{7.83}$$

Подразумевается, что входящие сюда производные берутся при неизменности $T$, $p$ и масс остальных компонентов.

Выражения вида (7.83), где дифференцированию может подвергаться химический потенциал рассматриваемого компонента в любой из фаз, дополняют каждую строку (7.82).

Между частными производными от химических потенциалов, которые указанным образом вводятся в расчеты, имеются следующие соотношения.

Во-первых, вследствие возможности изменять порядок дифференцирования

$$\frac{\partial^2 Z'}{\partial m_1' \partial m_2'} = \frac{\partial^2 Z'}{\partial m_2' \partial m_1'},$$

т. е.

$$\frac{\partial \mu_1'}{\partial m_2'} = \frac{\partial \mu_2'}{\partial m_1'}, \qquad \frac{\partial \mu_1'}{\partial m_3'} = \frac{\partial \mu_3'}{\partial m_1'} \tag{7.84}$$

и т. п. Для каждой фазы таких соотношений между несимметричными производными получается $(n - 1)$, а всего для $r$ сосуществующих фаз $r(n - 1)$ соотношений. Во-вторых, для каждой фазы, например для первой,

$$Z' = \mu_1' m_1' + \mu_2' m_2' + \ldots + \mu_n' m_n';$$

дифференцируя это выражение при постоянных $T$ и $p$ сначала по $m_1'$ (и сокращая в левой и правой частях члены $\mu_1'$), потом дифференцируя то же выражение по $m_2'$ (и сокращая члены $\mu_2'$) и т. д., получаем

$$\begin{aligned}
m_1' \frac{\partial \mu_1'}{\partial m_1'} + m_2' \frac{\partial \mu_2'}{\partial m_1'} + \ldots + m_n' \frac{\partial \mu_n'}{\partial m_1'} &= 0, \\
m_2' \frac{\partial \mu_1'}{\partial m_2'} + m_2' \frac{\partial \mu_2'}{\partial m_2'} + \ldots + m_n' \frac{\partial \mu_n'}{\partial m_2'} &= 0, \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \\
m_1' \frac{\partial \mu_1'}{\partial m_n'} + m_2' \frac{\partial \mu_2'}{\partial m_n'} + \ldots + m_n' \frac{\partial \mu_n'}{\partial m_n'} &= 0.
\end{aligned} \tag{7.85}$$

Для каждой фазы получается $n$ таких уравнений (а всего $rn$ уравнений). Пользуясь ими, можно все симметричные частные производные типа $\partial\mu_1'/\partial m_1'$, $\partial\mu_2'/\partial m_2'$ и т. д. выразить через несимметричные. Или можно, также пользуясь (7.84), привести уравнения (7.85) к такому виду, что каждое уравнение будет содержать производные от химического потенциала одного компонента по массам последовательно всех компонентов:

$$\begin{aligned}
m_1' \frac{\partial \mu_1'}{\partial m_1'} + m_2' \frac{\partial \mu_1'}{\partial m_2'} + \ldots + m_n' \frac{\partial \mu_1'}{\partial m_n'} &= 0, \\
m_1' \frac{\partial \mu_2'}{\partial m_1'} + m_2' \frac{\partial \mu_2'}{\partial m_2'} + \ldots + m_n' \frac{\partial \mu_2'}{\partial m_n'} &= 0, \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \\
m_1' \frac{\partial \mu_n'}{\partial m_1'} + m_2' \frac{\partial \mu_n'}{\partial m_2'} + \ldots + m_n' \frac{\partial \mu_n'}{\partial m_n'} &= 0.
\end{aligned} \tag{7.85'}$$

Соотношения (7.82) и (7.82′) для парциальных величин (иных, чем $\mu$), понятно, не имеют места, но уравнения (7.81) (при $dp = 0$ и $dT = 0$), а также (7.84) и (7.85) справедливы не только для химических потенциалов, но вообще для любых парциальных величин. Действительно, пусть $L$ означает или $F$, или $H$, или $U$, или $S$, или $V$ и пусть $\lambda_i$ означает соответствующую парциальную величину

$$\lambda_i = \left(\frac{\partial L}{\partial m_i}\right)_{p,\, T,\, m_{j \neq i}}.$$

Из этого определения следует, что

$$dL = \lambda_1 dm_1 + \lambda_2 dm_2 + \ldots$$

С другой стороны, вследствие однородности функции

$$L = \lambda_1 m_1 + \lambda_2 m_2 + \ldots$$

Следовательно,

$$m_1 d\lambda_1 + m_2 d\lambda_2 + \ldots = 0, \qquad (7.86)$$

что повторяет уравнение Гиббса — Дюгема (7.81) при $dT = 0$ и $dp = 0$.

В связи с уравнением Гиббса — Дюгема здесь, пожалуй, уместно напомнить, что понятие термодинамической фазы Гиббс специально ввел с той целью, чтобы «иметь термин, определяющий только химический состав и термодинамическое состояние тела, размеры и форма которого не имеют для нас значения». Для такого обобщенного представления о теле существенно наличие поверхностей соприкосновения (поверхностей раздела) фаз, но не существенна суммарная масса фазы и не существенно также, монолитна ли фаза или же она в умеренной степени раздроблена (вода с любым числом плавающих в ней кусков льда, сходных между собой по свойствам и состоянию,— это две фазы).

Состав фазы, содержащей $n$ независимых компонентов, определяется $(n - 1)$ отношением масс этих компонентов к массе фазы. Когда известны указанные отношения для каких-либо $(n - 1)$ «первых» компонентов, то этим определяется относительное содержание в фазе и «последнего», $n$-го компонента, так как сумма указанных отношений равна единице:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{m_i'}{m'} = 1, \qquad \sum_{i=1}^{n} \frac{m_i''}{m''} = 1, \ldots \qquad (7.87)$$

Этими $r$ уравнениями (по числу фаз) дополняются предыдущие.

В соответствии с (7.87) из $nr$ отношений масс (мольных долей, концентраций), определяющих химический состав $r$ сосуществующих фаз системы, только $nr - r = (n - 1)\, r$ величин являются произвольными. К ним нужно присоединить давление и температуру, которые при равновесии одинаковы во всех фазах. Таким образом, состав и состояние системы определяются $(n - 1)\, r + 2$ переменными. Но эти переменные еще связаны равенством химических потенциалов (7.82), т. е. уравнениями типа

$$\mu_1'(p, T, m_1', m_2', \ldots) = \mu_1''(p, T, m_1'', m_2'', \ldots).$$

Каждая из $n$ строк (7.82) дает $(r - 1)$ независимых уравнений (остальные в той же строке получаются из них, поскольку две величины, порознь равные третьей, равны и между собой). А всего условия равновесия (7.82) дают $n\,(r - 1)$ независимых уравнений, связывающих упомянутые выше $(n - 1)r + 2$ переменных. Стало быть, число независимых переменных $f$ (число «степеней свободы») определяется соотношением

$$f = [(n - 1)\, r + 2] - n(r - 1) = n + 2 - r. \qquad (7.88)$$

Поскольку число степеней свободы не может быть меньше нуля, то из этого гиббсовского *правила фаз* следует, что в однокомпонентной системе могут сосуществовать максимум три фазы, в двухкомпонентной — четыре фазы и т. д.

Если равновесие двух фаз однокомпонентной системы (например, жидкости и ее насыщенного пара) определяется в согласии с (7.88) одной независимой переменной — или давлением или температурой,— то для двухкомпонентной системы такую ситуацию мы имеем только при равновесии трех фаз, а при двух фазах давление равновесия (например, давление насыщенного пара над раствором) определяется не только температурой, но и составом.

Полезно обратить внимание на то, что при обосновании правила фаз (7.88) можно и иначе произвести подсчет переменных и связывающих их уравнений. Например, как это делают некоторые авторы, можно включить в число переменных удельные объемы $r$ фаз; но тогда нужно учесть, что эти удельные объемы определяются через $p$, $T$ и состав фаз независимыми уравнениями состояния фаз; понятно, что такие изменения подсчета не могут повлиять на разность, определяемую соотношением (7.88).

Возвращаясь к (7.81), отметим, что для смещения равновесия двух каких-либо фаз однокомпонентной системы из него сразу же получается, что естественно, уравнение Клапейрона — Клаузиуса в форме

$$S'' - S' = (v'' - v')\frac{dp}{dT}.$$

Чтобы показать это, достаточно написать (7.81) для двух фаз и исключить $d\mu$ из двух уравнений (поскольку $d\mu' = d\mu''$), а затем принять $m' = m'' = 1$.

Для сосуществующих фаз двухкомпонентной системы, если из двух уравнений (7.81) исключить $d\mu_2' = d\mu_2''$ $(= d\mu_2)$, получается

$$\begin{vmatrix} v' & m_2' \\ v'' & m_1'' \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} S' & m_2' \\ S'' & m_2'' \end{vmatrix} dT + \begin{vmatrix} m_1' & m_2' \\ m_1'' & m_2'' \end{vmatrix} d\mu_1. \qquad (7.89)$$

Если здесь положить $m_1' + m_2' = 1$ и $m_1'' + m_2'' = 1$, то величины $m_1'$, $m_2'$, $m_1''$, $m_2''$ будут означать мольные доли. Давление равновесия рассматриваемой системы $p = f(T, N_1')$, т. е. при данной температуре, определяется ее составом. Вместо изотерм равновесия часто удобнее бывает анализировать изобары равновесия, получающиеся, в сущности, из той же зависимости $T = f(p, N_1')$ при $p = \text{const}$.

На изотермах и изобарах равновесия привлекают внимание точки максимума и минимума. Уравнение (7.89) показывает, что экстремальные точки имеют место в случае, когда состав равновесных фаз одинаков. Действительно, тогда определитель в третьем члене уравнения равен нулю, а следовательно, при $T = \text{const}$ будет $dp = 0$ (так же, как и при $p = \text{const}$ будет $dT = 0$). Равновесные фазы одинакового состава называют *азеотропными*, или *нераздельнокипящими*. Закономерности, характеризующие азеотропные растворы, были открыты независимо от Гиббса в 1881 г. Д. П. Коноваловым и развиты (в 10-х годах) М. С. Вревским. Из многих исследований в этой области видное место заняли работы В. А. Киреева и А. В. Сторонкина. Анализ уравнения (7.89) дан редактором русского перевода трудов Гиббса В. К. Семенченко в его примечаниях [А — 4, стр. 464—466].

Если в двухкомпонентной системе сосуществуют в равновесии три фазы, то такая система одновариантна, т. е. подобна, например, индивидуальной жидкости и ее насыщенному пару. Исключая в этом случае из трех уравнений (7.81) $d\mu_1$ и $d\mu_2$, получаем гиббсовское обобщение уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$\begin{vmatrix} v' & m_1' & m_2' \\ v'' & m_1'' & m_2'' \\ v''' & m_1''' & m_2''' \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} S' & m_1' & m_2' \\ S'' & m_1'' & m_2'' \\ S''' & m_1''' & m_2''' \end{vmatrix} dT. \qquad (7.90)$$

Здесь также можно принять, конечно, что суммарная масса каждой фазы равна одному молю, т. е. понимать под $m_1'$ и т. д. мольные доли.

Определитель, стоящий в левой части, как известно, равен

$$v' \begin{vmatrix} m_1'' & m_2'' \\ m_1''' & m_2''' \end{vmatrix} - v'' \begin{vmatrix} m_1' & m_2' \\ m_1''' & m_2''' \end{vmatrix} + v''' \begin{vmatrix} m_1' & m_2' \\ m_1'' & m_2'' \end{vmatrix}.$$

Такое строение имеет и правая часть, где только вместо $v$ нужно поставить $S$.

Если две фазы из трех имеют одинаковый состав — *азеотропны* (например, первая и вторая), то соответствующий определитель (третий) обращается в нуль, а два других оказываются равными (поскольку $m_1' = m_1'$ и $m_2'' = m_2'$); в выражении (7.90) они сокращаются; этот случай возвращает нас (для превращения первой или второй фазы в третью) к уравнению Клапейрона — Клаузиуса в его простейшей форме.

### 7.22. Законы смещения обратимых процессов. Уточненная формулировка неравенств («принципа») Ле Шателье — Брауна

Представим себе, что интересующая нас система переходит из состояния *1* в состояние *2* при неизменности параметров состояния $\alpha$ и $\beta$. Параметр $\alpha$ — это $T$ или $S$, а $\beta$ — это $p$ или $v$; потенциалом $\varphi$ соответственно будут $Z$, $F$, $H$ или $U$. Конкретнее, если $\alpha$ означает $T$, то система помещена в термостат при заданном внешнем давлении $p$ или в неизменном объеме; если $\alpha$ означает $S$, то система адиабатно изолирована (во время процесса $1 \to 2$, но до того или после ее энтропия может быть изменена сообщением или отбором тепла).

Далее, представим себе, что, изучив в какой-то мере процесс $1 \to 2$, мы повторяем в основе своей тот же процесс при $\alpha + d\alpha = \text{const}$ и $\beta + d\beta = \text{const}$, например, при немного увеличенной или уменьшенной температуре термостата. Спрашивается, как повлияет смещение условий протекания процесса на термодинамические характеристики процесса?

Исследование поставленного вопроса сводится в значительной мере к использованию соображений, служивших основой в предыдущем разделе. Но теперь удобнее будет представить почти те же соображения в несколько иной форме. Если рассматриваемый процесс $1 \to 2$ является равновесным, то при оговоренных выше условиях гиббсовский потенциал $\varphi$ пассивной системы остается в процессе $1 \to 2$ неизменным: $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$. Если же система активирована, то убыль гиббсовского потенциала определяет, в какой мере максимальная работа, производимая активированной системой, превышает работу расширения: $\varphi_1 - \varphi_2 = A_{\max} - A_{\text{расш}}$. Наконец, если процесс $1 \to 2$ неравновесен и происходит самопроизвольно, то гиббсовский потенциал при этом уменьшается: $\varphi_1 - \varphi_2 > 0$.

Из сказанного следует, что

$$d(\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{\partial(\varphi_1 - \varphi_2)}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial(\varphi_1 - \varphi_2)}{\partial \beta} d\beta \begin{cases} = 0 \text{ для равновесных процессов в пассивных системах,} \\ = d(A_{\max} - A_{\text{расш}}) \text{ для активированных систем,} \\ > 0 \text{ для неравновесных процессов.} \end{cases} \tag{7.91}$$

Пользуясь соотношениями (7.12) — (7.15) и (7.54), уравнение (7.91) для равновесных процессов в пассивных системах можно представить в виде:

$$-(S_1 - S_2)\,dT + (v_1 - v_2)\,dp = 0, \tag{7.92}$$

$$-(S_1 - S_2)\,dT - (p_1 - p_2)\,dv = 0, \tag{7.93}$$

$$(T_1 - T_2)\,dS + (v_1 - v_2)\,dp = 0, \tag{7.94}$$

$$(T_1 - T_2)\,dS - (p_1 - p_2)\,dv = 0. \tag{7.95}$$

Для простейших систем (индивидуальных веществ, нераздельнокипящих растворов и т. п.) в первой из вышеприведенных формул нетрудно узнать уравнение Клапейрона — Клаузиуса для теплоты фазового превращения:

$L = (S_1 - S_2)\,T$; второе уравнение — это обобщение формул Томсона для скрытой теплоты давления (см. уравнение (4.27)). Третье и четвертое уравнения определяют затраты тепла на увеличение давления при $v = \text{const}$ и на увеличение объема при $p = \text{const}$ и служат также для определения соотношений между теплоемкостями.

На уравнения (7.92) — (7.95) можно смотреть так же, как на обобщение четырех термодинамических уравнений Максвелла (4.17) — (4.20), когда состояния *1* и *2* являются смежными, так что $S_2 = S_1 + \partial S_T$, $v_2 = v_1 + dv_T$ и т. д.

Обратимся теперь к активированным системам. Например, будем иметь в виду химическую реакцию, «электрифицированную» подбором соответствующих гальванических цепей или же сопряженную с каким-то механизмом типа «ящика Вант-Гоффа», когда так или иначе удается уравновесить развиваемые системой «внутренние» силы, что позволяет отбирать от системы максимальную работу, которую она способна произвести в процессе $1 \to 2$. При этом процесс $1 \to 2$ может быть или равновесным или же квазиравновесным. Тогда из (7.91) аналогично предыдущему получаем:

$$-(S_1 - S_2)\,dT + (v_1 - v_2)\,dp = d\,(Z_1 - Z_2), \tag{7.96}$$

$$-(S_1 - S_2)\,dT - (p_1 - p_2)\,dv = d\,(F_1 - F_2), \tag{7.97}$$

$$(T_1 - T_2)\,dS + (v_1 - v_2)\,dp = d\,(H_1 - H_2), \tag{7.98}$$

$$(T_1 - T_2)\,dS - (p_1 - p_2)\,dv = d\,(U_1 - U_2). \tag{7.99}$$

Во всех этих четырех уравнениях правые части можно заменить общим выражением $d\,(A_{\max} - A_{\text{расш}})$. Для химических реакций эта величина означает элементарное изменение химического сродства, вызванное изменением условий протекания реакции. Уравнения (7.96) — (7.99) приводят к часто применяемым соотношениям — к так называемым изотермам и адиабатам, изобарам и изохорам реакций. Вместе с тем первые два уравнения представляют собой как бы обобщение уравнений Гиббса — Гельмгольца (7.74) и (7.76). Действительно, рассматривая (7.96) при $p = \text{const}$, можем написать

$$-(S_1 - S_2)\,T = T\left[\frac{\partial\,(Z_1 - Z_2)}{\partial T}\right]_p;$$

достаточно прибавить к обеим частям этого равенства $H_1 - H_2$ и получается (7.76). Аналогично (7.97) приводит к (7.74). Это естественно, так как и уравнение Гиббса — Гельмгольца, и законы смещения процессов (7.96) — (7.99) являются прямым следствием соотношений (7.54).

Если процесс $1 \to 2$ неравновесен, то вследствие убывания потенциала в таком процессе левая часть уравнений (7.96) — (7.99) больше нуля, т. е. получаются следующие неравенства:

$$(v_1 - v_2)\,dp > (S_1 - S_2)\,dT, \tag{7.100}$$

$$(p_2 - p_1)\,dv > (S_1 - S_2)\,dT, \tag{7.101}$$

$$(v_1 - v_2)\,dp > (T_2 - T_1)\,dS, \tag{7.102}$$

$$(p_2 - p_1)\,dv > (T_2 - T_1)\,dS. \tag{7.103}$$

В сущности это — так называемые *неравенства Ле Шателье — Брауна*. Впрочем, обычно под ними понимают следствия приведенных выше неравенств, рассмотренных при постоянстве одного из параметров:

$$(v_1 - v_2)_{p,\,T}\,\partial p_T > 0, \quad (v_1 - v_2)_{p,\,S}\,\partial p_S > 0, \tag{7.104}$$

$$(p_1 - p_2)_{v,\,T}\,\partial v_T < 0, \quad (p_1 - p_2)_{v,\,S}\,\partial v_S > 0, \tag{7.105}$$

$$(T_1 - T_2)_{S,\,v}\,\partial S_v > 0, \quad (T_1 - T_2)_{S,\,p}\,\partial S_p > 0, \tag{7.106}$$

$$(S_1 - S_2)_{T,\,v}\,\partial T_v < 0, \quad (S_1 - S_2)_{T,\,p}\,\partial T_p < 0. \tag{7.107}$$

Нужно сказать, что с применением неравенств Ле Шателье — Брауна было много недоразумений. Эти недоразумения в особенности углублялись, когда неравенства (7.104) — (7.107) пытались объединить в одно соотношение для любых параметров (в один принцип).

Как нужно понимать (7.104) — (7.107)? Чаще всего удобно бывает придерживаться такой трактовки: система, находившаяся в равновесии, будучи выведена из него в состояние *1* смещением параметра $\alpha$ к значению $\alpha + \partial\alpha_\beta = \text{const}$, самопроизвольным процессом (при $\beta = \text{const}$ и $\alpha + \partial\alpha = \text{const}$) переходит к новому состоянию равновесия *2*. Пусть на систему в термостате при неизменности в дальнейшем $T$ (или же на адиабатно-изолированную систему при $S = \text{const}$) увеличено давление на $\partial p > 0$. Это по (7.104) вызовет в системе процесс, приводящий при неизменном $p$ к уменьшению объема системы: $v_1 - v_2 > 0$. Например, если рассматриваемая система — кристалл в равновесии с расплавом, то увеличение давления вызовет кристаллизацию, когда кристалл компактнее расплава, или же, наоборот, плавление, когда плотнее расплав.

При расширении изотермической (или адиабатно-изолированной) системы в ней по (7.105), поскольку $\partial v > 0$, то $(p_1 - p_2) < 0$, т. е. происходят процессы, приводящие при $v = \text{const}$ к увеличению давления. Например, если система представляет собой газ или смесь газов, где часть молекул вследствие высокой температуры диссоциирована на атомы, то расширение усилит диссоциацию, так как при постоянстве объема это привело бы к возрастанию давления.

Энтропия системы возрастает, если системе сообщается тепло или в нее вводятся дополнительные массы веществ. Поэтому по (7.106) получается, что когда системе, в которой могут происходить какие-либо химические реакции, сообщено (при $v$ или $p = \text{const}$) тепло, то это вызовет в системе такие процессы, которые, будь система в тепловом отношении изолирована, привели бы к понижению температуры (при $\partial S > 0$ и $T_1 - T_2 > 0$), т. е. сообщение тепла стимулирует эндотермические реакции и затормаживает экзотермические. Например, если исследуемые системы представляют собой насыщенные растворы, в которых присутствуют в избытке растворенные вещества, то сообщение тепла вызовет дополнительное растворение, т. е. повышение равновесной концентрации тех веществ, которые растворяются эндотермично; тогда как для веществ, растворяющихся с выделением тепла, напротив, будет наблюдаться противоположный процесс, т. е. уменьшение равновесной концентрации [1].

По (7.107) повышение температуры вызывает процессы, которые при $T = \text{const}$ привели бы к возрастанию энтропии (при $\partial T > 0$, $S_1 - S_2 < 0$), т. е. сопровождались бы поглощением тепла. Таким образом, повышение температуры (так же как и сообщение тепла в предыдущем случае) стимулирует эндотермическое направление реакций. Парообразование при $T = \text{const}$ сопровождается увеличением энтропии. Поэтому, если увеличить температуру раствора соли, находившегося в равновесии с парами растворителя, то часть растворителя испарится, концентрация раствора возрастет; это соответствует факту, что чем больше концентрация раствора, тем выше его температура кипения.

При кристаллизации энтропия уменьшается. Поэтому если понизить температуру смеси раствора соли и льда (когда $\partial T < 0$, $S_1 - S_2 > 0$), то часть воды замерзнет, концентрация раствора увеличится. Это соответствует факту, что чем ниже температура, тем больше должна быть концент-

---

[1] Имеются вещества, которые растворяются в чистой воде экзотермично, а с повышением температуры их растворимость не уменьшается, но, казалось бы, в противоположность сказанному в тексте, возрастает. В действительности, однако, никакого противоречия с неравенством (7.106) здесь нет, так как у таких веществ тепловой эффект растворения при повышении концентрации раствора меняет знак и вблизи насыщения раствора эти вещества оказываются растворяющимися эндотермично.

рация раствора, чтобы он находился в равновесии со льдом, или, что то же, чем больше концентрация, тем ниже температура замерзания.

Для множества химических соединений реакции распада, диссоциации сопряжены (при $T = \text{const}$) с возрастанием энтропии, требуют затраты тепла. По (7.107) повышение температуры системы стимулирует указанные реакции.

Когда неравенства Ле Шателье — Брауна записывают упрощенно, без указания индексов (а так сделано во многих статьях и руководствах, чтобы легче было прийти к обобщенным формулировкам), то заключения нередко оказываются ошибочными. Не стоит заниматься здесь разбором таких ошибочных суждений. Важнее обратить внимание на то, что в правильной, детальной записи два первых неравенства (7.104) — (7.105) при анализе примеров обычно могут заменять друг друга, т. е. они в какой-то мере эквивалентны. То же самое можно сказать и о двух других неравенствах; эти два неравенства иногда (с несколько опасным упрощением) объединяют в такой лаконичной формулировке: «Повышение температуры благоприятствует появлению систем, образующихся с поглощением тепла» [Е — 5]. Как показал опыт многих авторов, объединение неравенств Ле Шателье — Брауна в какие бы то ни было сокращенные формулировки всегда заметно обедняет их содержание и в итоге делает их применение менее плодотворным.

Поныне довольно распространено, например, такое объединение всех неравенств (7.104) — (7.107) в один «принцип Ле Шателье — Брауна»: «Если ... в системе, находящейся в ... равновесии, мы изменим один из факторов, определяющих это состояние равновесия, то система будет претерпевать такое изменение, которое, совершаясь само собою, должно было бы вызвать изменение этого фактора в противоположном направлении» [Е — 7].

Как было показано исследованиями П. С. Эренфеста и В. Р. Бурсиана, чтобы подобная формулировка (или сходная с ней) была в основе своей справедлива, она должна быть ограничена применением таких параметров состояния, которые по классификации, приведенной в гл. IV (см. стр. 124), названы «нормальными, прямыми параметрами». Но и это еще не устраняет опасности неправильных выводов из приведенной формулировки, где остается весьма уязвимой ссылка на «изменения, совершающиеся сами собою». Ведь несомненно, что эти «изменения» зависят от условий, в которые поставлена система (например, $T = \text{const}$ или $v = \text{const}$ и т. п.), а они не оговариваются.

Не стоит упоминать ряд других, еще менее совершенных формулировок [Е — 2]. Нужно отметить, что в фундаментальных руководствах по статистической механике «принцип Ле Шателье» иногда просто отождествляют с представлением о равновесном (устойчиво равновесном) состоянии и формулируют его так:

«Внешнее воздействие, выводящее тело из равновесия, стимулирует в нем процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия».

Без каких бы то ни было доказательств и особых пояснений понятно, что если бы это было не так, то тело не находилось бы в устойчивом равновесном состоянии, а при малейшем воздействии все более удалялось бы от исходного состояния. Поэтому хотя сказанное в приведенной цитате и верно, но подобная трактовка «принципа Ле Шателье» — это, конечно, совсем не то, что нужно для практического использования в термодинамике.

## 7.23. Химический потенциал идеального газа. Обобщение формул для смеси газов, для идеальных растворов и для реальных веществ. Теоремы Гиббса об аддитивности и об энтропии смешения

Применение статистических методов в термодинамике позволяет вычислить энтропию идеального газа как функцию температуры и давления (см. гл. V)

$$S = S_T^* - R \ln p. \tag{7.108}$$

Для точного вычисления температурной части энтропии $S_{(T)}^*$ нужно располагать возможно более полными спектроскопическими сведениями о молекулярных величинах, которые характеризуют вращение молекул и колебание атомов в них, а также сведениями об энергетических уровнях возбуждения электронных оболочек. Определенный минимум такой информации необходим также и для использования квазиклассических формул, точность которых в большинстве случаев оказывается вполне достаточной и которые благодаря своей простоте незаменимы для решения многих прикладных задач химической термодинамики. Например, в области температур, когда вращательные степени свободы возбуждены полностью, согласно уравнению (5.83)

$$S_T^* = C_p \ln T + S_0 + \sum^{\text{Эйнш}} \left(\frac{\Theta_{\text{кол}}}{T}\right) + S_{\text{эл}}. \tag{7.109}$$

Здесь $S^0$ — энтропийная постоянная $(S^0_{\text{пост}} + S^0_{\text{вращ}})$, $S_{\text{эл}}$ — электронная часть энтропии.

Зависимость внутренней энергии идеального газа $U$ от температуры $T$ определяется теми же молекулярными постоянными, по которым вычисляется температурная часть энтропии. Таким образом, располагая нужными спектроскопическими сведениями, можно установить, как изменяется с температурой полный термодинамический потенциал идеального газа $Z$, равный для чистой фазы химическому потенциалу газа $\mu$:

$$Z = \mu = U_T + RT - TS_T^* + RT \ln p, \tag{7.110}$$

или, что то же (поскольку $p = RT/v$),

$$Z = \mu = Z_T^* - RT \ln v, \tag{7.111}$$

где

$$Z_T^* = U_T + RT - TS_T^* + RT \ln RT.$$

Для однокомпонентной (чистой) фазы идеального газа формулы (7.110) и (7.111) одинаково справедливы. Но для смеси идеальных газов дело обстоит иначе. Для полного термодинамического потенциала смеси газов справедлива только формула (7.111), тогда как (7.110), если в ней под $p$ понимать суммарное давление смеси, оказывается неполной: в ней обнаруживается отсутствие важного члена, который соответствует энтропии смешения газов. Сказанное следует из теорем Гиббса, одна из которых сейчас будет пояснена, а вторая рассмотрена в конце параграфа.

Прежде всего нужно подчеркнуть, что в данном параграфе имеются в виду только смеси химически не реагирующих друг с другом газов. Если газы склонны к химическому превращению, то должны рассматриваться только такие температурные и барические условия (при отсутствии катализаторов), когда химическое превращение практически исключено или, во всяком случае, предельно «заторможено».

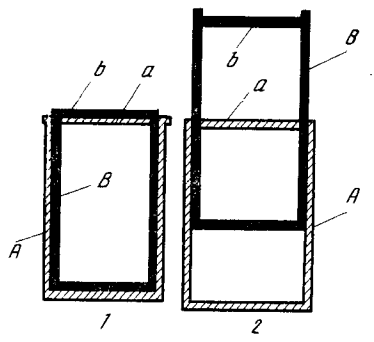



Рис. 25. К доказательству теоремы Гиббса

По теореме Гиббса энергия, энтропия и потенциалы смеси идеальных и химически нереагирующих газов являются величинами аддитивными, т. е. каждая из этих величин $G$ представляет собой сумму $\sum G_i m_i$, где $m_i$ — число молей компонента $i$, а $G_i$ — соответственно энергия, энтропия или потенциал моля этого компонента смеси, когда указанный компонент взят точно в том же термодинамическом состоянии, в котором он находится в смеси, т. е. при той же температуре и, кроме того, при той же плотности (или, что равносильно, при том же парциальном давлении $p_i$, какое он имеет в смеси, или, наконец, при том же объеме $v$, какой занимает смесь в целом, а стало быть, в частности, и данный ее компонент). Здесь, видимо, уместно сразу отметить, что аддитивности не будет, если компоненты взяты хотя бы и при той же температуре, но в объеме или при давлении, которые им были свойственны до процесса смешения.

Теорема Гиббса об аддитивности следует из представления об идеальном газе как системе не взаимодействующих друг с другом частиц. Пусть смесь идеальных газов заполняет цилиндрический сосуд $B$, который вставлен внутрь другого такого же сосуда $A$ (рис. 25, положение *1*). Представим себе, что все стенки наружного сосуда $A$ непроницаемы для всех молекул смеси, кроме крышки-диафрагмы этого сосуда $a$, которая проницаема для молекул $i$-го компонента смеси. Все стенки внутреннего сосуда $B$, включая его крышку $b$ (которая в начале опыта прилегает к $a$), непроницаемы только для молекул $i$-го компонента и вполне проницаемы для всех остальных компонентов смеси. Очевидно, что поскольку частицы газа не связаны силами взаимодействия и исключено также химическое превращение компонентов, то, применяя описанное устройство (разрешаемое принципом термодинамической допустимости, стр. 201), можно сосуд $B$ выдвинуть из сосуда $A$ (рис. 25, положение *2*), не затрачивая на такое изолирование $i$-го компонента ни работы, ни тепла и не изменяя термодинамического состояния как этого компонента, так и оставшейся части смеси. В таком мысленном эксперименте расчленение смеси газов на компоненты происходит без изменения энергии и без изменения энтропии. Стало быть, энергия и энтропия смеси идеальных газов (каждая из этих величин) равны сумме тех же величин, взятых для компонентов смеси, рассматриваемых в том же термодинамическом состоянии и в тех же количествах, в каких они входят в смесь. Конкретнее, компоненты смеси должны быть взяты при той же температуре и такой плотности, чтобы каждый из них в том же количестве, в котором он входит в смесь, занимал весь объем $v$ смеси (т. е. имел такое же давление, каково его парциальное давление в смеси).

Если $m_i$ означает число молей $i$-го компонента в смеси, то при только что указанных условиях (и соответственно им правильно выбранных аргументах) для смеси газов справедливы следующие соотношения аддитивности:

$$\begin{aligned} U &= \sum U_i m_i, \\ S &= \sum S_i m_i, \\ pv &= \left(\sum p_i\right) v = \left(\sum m_i\right) RT, \\ Z &= \sum Z_i m_i. \end{aligned} \qquad (7.112)$$

Но для любой системы $Z = \sum \mu_i m_i$, и, следовательно (при указанных усло-

виях и при указанном выборе независимых переменных), химический потенциал газа в смеси идеальных газов равен полному термодинамическому потенциалу моля компонента смеси

$$\mu_i = Z_i = U_i - TS_i + p_i v. \tag{7.113}$$

Мы видим, таким образом, что из двух формул (7.110) и (7.111) для $Z$-потенциала (и химического потенциала) чистого газа формула (7.111) остается справедливой для $Z$-потенциала одного моля смеси газов, тогда как (7.110) оказывается пригодной для вычисления химического потенциала компонента смеси газов (конечно, если в ней под $p$ понимать парциальное давление $p_i$):

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{p_i=1} + RT \ln p_i, \tag{7.114}$$

где

$$(\mu_i^0)_{p_i=1} = U_i + RT - TS^*_{i(T)}.$$

Это широко применяемое выражение для химического потенциала газа часто записывают в несколько ином виде; а именно вместо парциального давления $p_i$ используют в качестве основной независимой переменной мольнообъемную концентрацию $c_i$. Подставив в (7.114)

$$p_i = \frac{m_i RT}{v} = c_i RT,$$

получаем

$$\mu = (\mu_i^0)_{c_i=1} + RT \ln c_i, \tag{7.115}$$

где

$$(\mu_i^0)_{c_i=1} = U_i + RT - TS^*_{i(T)} + RT \ln RT.$$

Часто оказывается, что удобнее всего пользоваться мольными долями $N_i$. Поскольку

$$p_i = \frac{m_i RT}{v} = N_i \frac{mRT}{v},$$

где $m = m_0 + \Sigma m_i$ ($m_0$ — число молей растворителя), то по (7.1.4)

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{N_i=1} + RT \ln N_i, \tag{7.116}$$

причем здесь

$$(\mu_i^0)_{N_i=1} = U_i + RT - TS^*_{i(T)} + RT \ln\left(\frac{mRT}{v}\right).$$

В течение нескольких десятилетий формула (7.115) служила основой термодинамической теории идеальных растворов.

По Вант-Гоффу, Планку, Нернсту идеальный раствор — это бесконечно разбавленный раствор, в котором взаимодействием между молекулами растворенных веществ можно совершенно пренебречь (вследствие большого среднего расстояния между этими молекулами), тогда как взаимодействие между молекулами растворенных веществ и растворителя может быть весьма сильным.

Если бы в рассуждении, которое иллюстрировано выше, мы предположили, что мысленный эксперимент с сосудами $A$ и $B$ проводится в среде растворителя, окружающего эти сосуды, и что стенки обоих сосудов вполне проницаемы для растворителя, то заключение об аддитивности $U$, $S$ и $Z$ оказалось бы обоснованным для «идеальногазовой смеси растворенных веществ». В сущности именно этот путь вывода для растворенных веществ формул

(7.114) и (7.116) и был принят Планком, который в последние годы прошлого столетия наиболее строго обосновал классическую теорию разбавленных растворов.

Из сказанного ясно, что применительно к идеальным растворам формулы (7.114) — (7.116) в приведенном начертании справедливы, собственно, только для растворенных веществ, а не для растворителя (для которого мы примем обозначение $i = 0$). Однако оказывается, что при иных выражениях для первого члена этих формул $\mu^0$ те же формулы с несколько худшим приближением могут быть использованы и для растворителя.

Что указанные выше формулы в известной мере пригодны и для растворителя, это следует уже совсем из иных соображений. Дело в том, что формулу (7.114) можно считать правильной для растворителя в том случае, если: 1) в ней под $p_0$ понимать не парциальное давление растворителя в растворе, а парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором и 2) этот насыщенный пар можно приближенно считать идеальным газом. Тогда правую часть (7.114) при $i = 0$ можно рассматривать как химический потенциал растворителя в равновесной с раствором газообразной фазе, а этот потенциал вследствие термодинамического равновесия, естественно, равен химическому потенциалу растворителя в растворе. (Подобная трактовка формулы (7.114), понятно, допустима и для растворенных веществ, но для них такая трактовка и указанное ограничение идеальности пара не обязательны.)

По закону Рауля (который может быть получен из (7.114) и о котором далее сказано подробнее) давление насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле $N_0$ растворителя, а стало быть, и ··ольнообъемной концентрации $c_0$. Этим оправдывается применение для растворителя формул (7.115) и (7.116), в которых, однако, величины $(\mu_0^0)_{N_0=1}$ и $(\mu_0^0)_{c_0=1}$ получают для растворителя иные выражения, чем указанные выше для растворенных веществ.

Для правильного понимания дальнейшего развития термодинамики растворов важно обратить внимание на то, что заключение об аддитивности $U$, $S$ и $Z$ остается справедливым еще в одном весьма важном случае. А именно воспроизведенное выше рассуждение, что $i$-й компонент может быть без затраты тепла и работы изолирован от других компонентов, справедливо для раствора не только тогда, когда взаимодействие между молекулами растворенных веществ пренебрежимо мало́. Все это рассуждение будет справедливо и тогда, когда взаимодействие между молекулами растворенного вещества является интенсивным (в связи, например, с большой концентрацией растворенного вещества), но когда это взаимодействие количественно не отличается от взаимодействия молекул растворенных веществ со средой растворителя. В этом случае выдвижение сосуда $B$ из сосуда $A$ опять-таки не потребовало бы затраты тепла или работы, так как разрыв сил связи между молекулами $i$-го компонента в точности компенсировался бы заменой этих сил связи тождественными по условию силами связи между молекулами $i$-го компонента и теми молекулами растворителя, которые при перемещении $B$ и $A$ занимают места, ранее принадлежавшие молекулам $i$-го компонента.

Исследования школы Льюиса, а также Е. В. Бирона, Гуггенгейма и других авторов к 20-м годам показали, что если основываться на сказанном в предыдущем абзаце, то представление об идеальных растворах можно расширить так, чтобы идеальными оказались некоторые растворы значительной концентрации. С этой целью под идеальными растворами стали понимать смеси веществ, очень близких по своим молекулярно-физическим свойствам (при заметной концентрации; или же любую смесь при бесконечном разведении).

О том, в какой мере качественно и количественно совпадают силы межмолекулярного взаимодействия веществ, можно судить по изменению объе-

ма и тепловому эффекту при смешении. Опыт показывает, что эти эффекты действительно очень малы для неполярных жидкостей, имеющих более или менее однотипное химическое строение и сходные физические свойства. Чем ближе раствор к идеальному, тем ничтожнее изменение объема при смешении и тем ближе к нулю теплоты смешения и разбавления. В то же время тем точнее оправдывается *закон Рауля*: для идеальных растворов парциальное давление насыщенного пара растворителя равно давлению насыщенного пара чистой фазы этого вещества при той же температуре, умноженному на мольную долю $N_0$ растворителя в растворе:

$$p_0 = p_{0\ \text{чист. фаз}} N_0.$$

Аналогично закону Рауля по *закону Генри* давление насыщенного пара растворенного вещества при данной температуре пропорционально его мольной доле $N_i$ в растворе

$$p_i = kN_i.$$

Здесь коэффициент пропорциональности $k$ зависит от природы растворителя и температуры и определяется соотношением $\partial \ln k/\partial T = L_i^{\text{исп}}/RT^2$, где $L_i^{\text{исп}}$ — теплота испарения $i$-го компонента из раствора в равновесный с раствором пар (см. уравнение (10.12)).

Экспериментально законы Рауля и Генри были установлены для разбавленных растворов и для них же термодинамически обоснованы Планком. В последующем обнаружилось, что эти законы справедливы и для некоторых довольно концентрированных растворов, образованных смешением веществ, имеющих родственные по свойствам молекулы.

Как справедливо отмечалось, это можно было бы «предвидеть из кинетической теории, так как, если молекулы двух компонентов настолько сходны друг с другом, что силы, действующие между разными молекулами, те же, что и между молекулами одного и того же компонента, то в результате, вследствие законов теории вероятности, число молекул каждого компонента, переходящих в газовую фазу, будет пропорционально относительному числу молекул в жидкости» [А — 16, стр. 163].

Наряду со сказанным классическая теория разбавленных растворов Вант-Гоффа, Планка и других стала вызывать возражения некоторых авторов, указывавших, что, по их мнению, представление о парциальных давлениях компонентов раствора и об осмотическом давлении не является достаточно строго обоснованным. Например, в книге Гуггенгейма [А — 5, стр. 82—85] приведены его довольно пространные рассуждения, основанные на том, что полупроницаемые перегородки якобы нельзя мыслить себе как перегородки в полной мере идеальные. Конечно, если такие перегородки не идеально проницаемы избирательно для определенных веществ, то при их помощи даже в воображаемом опыте невозможно точно измерить ни осмотическое давление, ни парциальные давления компонентов раствора.

Достаточно, однако, обратиться к принципу термодинамической допустимости (см. стр. 201), чтобы признать рассуждения Гуггенгейма неосновательными. Все же соображения подобного характера (о недостаточной идеальности и т. п.) нашли себе немало последователей. В своем фундаментальном руководстве по химической термодинамике Льюис писал: «В начале развития теории растворов понятие осмотического давления широко применялось Вант-Гоффом и привело к ценным результатам. Однако, за исключением своей исторической ценности, осмотическое давление не имеет теперь первостепенного значения» [А — 16, стр. 158].

Против такой оценки восставали многие. Например, Гиншельвуд писал: «В изложении теории растворов мы будем придерживаться ... метода Вант-Гоффа, несмотря на выдвигаемое иногда против него возражение, что осмотическое давление якобы не является основным свойством растворов.

Это возражение представляется нам совершенно необоснованным. Второй закон термодинамики можно рассматривать как непосредственное следствие молекулярно-кинетической природы материи. В тенденции растворенного вещества к диффузии в растворе эта молекулярно-кинетическая природа обнаруживается в самой простой ее форме. Осмотическое давление является непосредственным мерилом этой тенденции. Таким образом, с теоретической точки зрения осмотическое давление является наиболее характерным свойством раствора» [Е — 5]. К сказанному Гиншельвудом можно было бы только добавить, что для тех, кто отказывается от использования наглядного представления о парциальных давлениях и об осмотическом давлении как их сумме (или как-либо ограничивает эти представления), законы Генри, Рауля и Вант-Гоффа должны выглядеть как соотношения неожиданные, почти таинственные.

Не останавливаясь на более детальном освещении затронутых вопросов, нужно сказать, что в настоящее время под *идеальным раствором* стали обычно понимать систему, для которой справедлив закон Рауля и для которой в связи с этим химический потенциал всех компонентов (включая $i = 0$, т. е. растворитель) может быть выражен, как для идеальных газов, уравнением

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{p_i=1} + RT \ln p_i, \tag{7.117}$$

где $p_i$ — парциальное давление пара $i$-го компонента в равновесной газовой фазе, или же уравнением

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{N_i=1} + RT \ln N_i. \tag{7.118}$$

Льюис предложил,— и постепенно это сделалось общепринятым,— применять уравнения (7.117) и (7.118) для любых реальных фаз (чистых или смесей), но заменив в них фактические величины $p_i$ и $N_i$ некоторыми *эффективными* величинами давления и концентрации. Эффективное давление $f_i$, определяемое аналогично (7.117) формулой

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{f_i=1} + RT \ln f_i, \tag{7.119}$$

называют *летучестью* (или фугитивностью). А эффективную концентрацию $a$, определяемую аналогично (7.115) и (7.118) формулой

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{a_i=1} + RT \ln a_i, \tag{7.120}$$

называют *активностью*.

Все приведенные выше формулы (7.114) — (7.120) определяют химические потенциалы для моля компонента. Но в некоторых случаях приходится применять потенциалы не для одного моля, а удельные, т. е. для единицы массы компонента. Так, например, равновесное распределение вещества в двух фазах характеризуется равенством химических потенциалов, но, вообще говоря, удельных, а не мольных. Если молекулярный вес $M$ вещества не одинаков в сопоставляемых фазах (вследствие ассоциации в них или диссоциации молекул), то из (7.48) и (7.115) следует, что

$$\frac{(c'')^{M''}}{(c')^{M'}} = K = f(T, p). \tag{7.121}$$

Это — закон распределения Нернста. Он представляет собой обобщение упоминавшегося выше закона Генри, который справедлив, когда отсутствует ассоциация или диссоциация молекул или когда она одинакова в сопоставляемых фазах, т. е. когда $M'' = M'$. Если при этом одна из фаз — насыщенный пар и для рассматриваемого компонента он настолько разрежен,

что для него справедливо уравнение Клапейрона ($p' = c'RT$), то парциальное давление пара этого компонента в газовой фазе и концентрация компонента в растворе пропорциональны друг другу.

Мы рассмотрели применяемые обобщения формул для химического потенциала идеального газа, не затрагивая при этом теоремы об энтропии смешения газов. Но можно было бы, напротив, основываться главным образом на теореме о смешении; так поступал, например, Планк в развитой им теории разбавленных растворов [А — 18, стр. 250].

Сопоставим две исходные формулы — (7.110) и (7.111), вспомнив сделанное о них выше замечание. Формула (7.111) справедлива для $Z$-потенциала одного моля смеси газов в равновесном состоянии смеси, формула же (7.110) может быть отнесена к начальному состоянию до смешения газов, когда каждый газ, который должен войти в смесь, отделен от других перегородкой и занимает такой объем, что давление его равно $p$.

Пусть в (7.110) температурные функции и константы $(U, S_T^*, R)$ означают величины, относящиеся к одному молю смеси газов $(\sum m_i = 1)$; если смешивание происходит при $T = \text{const}$, то все эти величины не изменяются. Чтобы (7.110) можно было применить к состоянию после того, как вследствие диффузии при $p = \text{const}$ все газы займут общий объем $v$, нужно, согласно замечанию по поводу (7.114), заменить в (7.110) член $RT \ln p$ членом $\sum m_i RT \ln p_i$, где $p_i$ — парциальное давление. Стало быть, убыль $Z$-потенциала для одного моля смеси равна

$$Z \text{ (до смеш.)} - Z \text{ (п. смеш.)} = RT \ln p - \sum m_i RT \ln p_i. \quad (7.122)$$

Но $p^i = N_i p$ и, следовательно, возрастание энтропии, которое вызывает указанную убыль потенциала, определяется выражением

$$(\Delta S)_{\text{смеш}} = -\Sigma m_i RT \ln N_i. \quad (7.123)$$

Эта величина — всегда положительная, так как все $N_i < 1$.

Иначе и, пожалуй, еще более отчетливо теорему о возрастании энтропии при смешении газов можно доказать так. По (7.108) и по теореме об аддитивности энтропия одного моля смеси газов $(\sum m_i = 1)$ определяется формулой

$$S \text{ (п. смеш.)} = \sum m_i [S^*_{i(T)} - R \ln RT + R \ln v].$$

Если смешивание газов производится при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$, то до смешения каждый из газов занимал объем $v_i = N_i v$ и для одного моля будущей смеси

$$S \text{ (до смеш.)} = \sum m_i [S^*_{i(T)} - R \ln RT] + R \ln v_i].$$

Отсюда в подтверждение (7.123) получаем

$$S \text{ (п. смеш.)} - S \text{ (до смеш.)} = \sum m_i R \ln v - \sum m_i R \ln v_i = -\sum m_i R \ln N_i.$$

Собственно в любом равновесном состоянии газа постоянно происходит самодиффузия — непрерывное перемешивание частей газообразной фазы. Но по термодинамической интерпретации подобные процессы соответствуют представлению о термодинамическом с о с т о я н и и, и к таким процессам теорема о возрастании энтропии не имеет никакого отношения. Чтобы теорема (7.123) была применима, должно существовать качественное отличие смешивающихся газов: они должны различаться химически, или по массе молекул, как изотопы, или по иному объективно констатируемому признаку. Но хотя требуется указанное качественное отличие смешивающихся газов, однако количественно энтропия смешения по (7.123) ни в какой мере не зависит от физико-химических свойств компонентов смеси. Энтропия

смешения полностью определяется числами, которые характеризуют отступление от однородности состава. Многим ученым и философам все сказанное представлялось парадоксальным (*парадокс Гиббса*). Анализу затронутых вопросов посвящен ряд статей. В комментариях к русскому переводу трудов Гиббса В. К. Семенченко справедливо пишет [А — 4, стр. 476], что разрешение парадокса Гиббса было дано самим Гиббсом еще в 1902 г. в его «Основных принципах статистической механики».

Более обстоятельное изложение некоторых из затронутых в настоящей главе вопросов можно найти в монографии А. В. Сторонкина «Термодинамика гетерогенных систем» (ч. I и II. Л., изд-во ЛГУ, 1967; ч. III, 1967). В первой ее части изложены принцип и условия равновесия гетерогенных систем, критерии устойчивости, общая теория критических фаз и принципы смещения равновесия. Во второй ее части на основе метода Ван-дер-Ваальса обсуждены закономерности, характеризующие взаимосвязь между $P$, $t$ и концентрацией двух сосуществующих фаз. Третья часть содержит основные результаты, полученные автором и его сотрудниками по термодинамике многокомпонентных многофазных систем. Можно сослаться также на монографии В. Б. Когана «Гетерогенные равновесия» (Л., изд-во «Химия», 1968), Д. С. Циклиса «Расслоение газовых смесей» (М., изд-во «Химия», 1969) и В. В. Свентославского «Азеотропия и полиазеотропия» (М., изд-во «Химия», 1968). (*Прим. ред.*)

*ГЛАВА ВОСЬМАЯ*

# МЕТОД ПОДОБИЯ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

## 8.1. О связи теории соответственных состояний с некоторыми уравнениями состояния реальных газов

Теория соответственных состояний, или, иначе говоря, метод подобия в термодинамике, возникла в 80-х годах прошлого столетия; за истекшее время ей посвящено много сотен статей. Однако из того, что будет сказано далее, придется сделать вывод, что современное положение этой области термодинамики не благополучно. Требуется сделать какие-то новые, существенные шаги, чтобы изменить развитие теории соответственных состояний. Иначе она не будет приносить той большой пользы, которую уже сейчас могла бы давать. Возможно, что отставание этой области от других разделов термодинамики объясняется тем, что Гиббсу не удалось выполнить своего замысла — дать строго развитое, систематическое изложение учения о подобии в термодинамике. Что Гиббс предполагал это сделать, видно из заметки в конце первого тома его сочинений, где в числе статей, которые Гиббс имел в виду разработать, значится статья под названием «Подобие в термодинамике».

Исторически учение о соответственных состояниях возникло, как известно, на базе уравнения Ван-дер-Ваальса. Кроме него, важное влияние на развитие рассматриваемой теории оказали уравнения состояния, предложенные Клаузиусом, Дитеричи, Бертело и другими учеными.

Для перехода к обобщениям применяют уравнение состояния к критической точке, где в связи с тем, что эта точка является точкой перегиба на критической изотерме в $p$, $v$-диаграмме, две производные от давления по объему равны нулю:

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]_{T_к,\, v_к} = 0, \qquad \left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T\right]_{T_к,\, v_к} = 0.$$

По уравнению Ван-дер-Ваальса (1.23)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

и поэтому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_к} = -\frac{RT_к}{(v_к - b_к)^2} + \frac{2a}{v_к^3} = 0, \tag{8.1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_к} = \frac{2RT_к}{(v_к - b)^3} - \frac{6a}{v_к^4} = 0. \tag{8.2}$$

Умножив (8.1) на $3/v_к$ и сложив (8.1) и (8.2), получаем $v_к = 3b$. Подставив $b = {}^1/_3\, v_к$ в (8.1), находим $a = {}^9/_8\, RT_к v_к$. Если здесь заменить $v_к$ через $3b$, то получается $RT_к = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$. Подстановка этого выражения $RT_к$ в уравнение (1.23), переписанное для критических параметров, дает $p_к = a/27b^2$.

Итак,

$$v_к = 3b, \qquad p_к = \frac{a}{27b^2}, \qquad RT_к = \frac{8}{27}\frac{a}{b},$$
$$b = \frac{1}{3}v_к, \qquad a = \frac{9}{8}RT_к v_к. \tag{8.3}$$

Введя определение приведенных параметров отношениями

$$\tau = \frac{T}{T_к}, \qquad \pi = \frac{p}{p_к}, \qquad \omega = \frac{v}{v_к} \tag{8.4}$$

и подставляя в (1.23) полученные выражение констант $a$ и $b$, приходим к обобщенному уравнению

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau. \tag{8.5}$$

Мы видим, что в таком преобразованном виде уравнение Ван-дер-Ваальса не содержит никаких индивидуальных констант вещества, т. е. использование приведенных параметров (8.4), казалось бы, должно приводить к нивелированию термодинамических свойств всех веществ.

Простая зависимость внутренней энергии от объема, которая устанавливается уравнением Ван-дер-Ваальса, неплохо соответствует экспериментальным данным для ряда веществ. Но определение термодинамических параметров (давления и объема) жидкости по уравнению Ван-дер-Ваальса сопряжено с большими ошибками. На это указывает, например, табл. 7, в которой приводится коэффициент пропорциональности при $\tau$ в уравнении (8.5); на $\pi$-, $\omega$-граничных кривых для фторбензола он должен был бы быть равным восьми для обеих ветвей кривой, а на самом деле для правой ветви он ближе к десяти, а для левой при малых $\tau$ меньше четырех.

Таблица 7

**Проверка уравнения (8.5) для фторбензола**

| $\tau$ | Коэффициент пропорциональности при $\tau$ в правой части формулы (8.5) | | $\tau$ | Коэффициент пропорциональности при $\tau$ в правой части формулы (8.5) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | для $\pi$-, $\omega_ж$-кривой | для $\pi$-, $\omega_{пар}$-кривой | | для $\pi$-, $\omega_ж$-кривой | для $\pi$-, $\omega_{пар}$-кривой |
| 1 | 8 | 8 | 0,733 | 5,5 | 10,7 |
| 0,929 | 6,6 | 9,7 | 0,656 | 3,6 | 10,7 |
| 0,823 | 6,3 | 9,8 | 0,605 | 3,6 | 9,8 |

Исследования Надеждина, Планка, Столетова и других ученых показали, что для жидкостей уравнение состояния, предложенное Клаузиусом-

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T(v + c)^2}, \tag{8.6}$$

несравненно точнее, чем уравнение Ван-дер-Ваальса. Если исходить из него, то аналогично предыдущему получается

$$v_к = 3b + 2c, \qquad p_к = \frac{a}{27(b + c)^2 T_к},$$
$$a = \frac{27}{64}J^2 T_к v_к^2, \qquad RT^2 = \frac{8}{27}\frac{a}{(b + c)}; \tag{8.7}$$

$$b = v_к\left(1 - \frac{J}{4}\right),$$

$$c = v_к\left(\frac{3}{8}J - 1\right),$$

где

$$J = \frac{RT_к}{p_к v_к}.$$

После подстаиовки указанных выражений для $a$, $b$ и $c$ в уравнение Клаузиуса последнее приобретает в приведенных параметрах следующий вид:

$$\pi + \frac{3}{\tau\psi}(3\psi - 1) = 8\tau. \qquad (8.8)$$

Здесь $\pi$ и $\tau$ определены по (8.4), но приведенный объем $\psi$ определен иначе, а именно:

$$\psi = \frac{v + c}{v_к + c} = \omega + 1 - \frac{^8/_3}{J}.$$

Уравнение состояния (1.29), предложенное Бертело, отличается от ван. дер-ваальсовского только тем, что в нем $a = a_0/T$. Для уравнения Ван-дер. Ваальса $a = {}^9/_8\, RT_к v_к$; для уравнения же Бертело это $a_0/T$, так что

$$T_к = \sqrt{\frac{8}{27}\frac{a_0}{Rb}}.$$

По Дитеричи (1.26)

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^{5/3}}.$$

В этом случае

$$v_к = 4b, \quad p_к = \frac{a}{4v_к^{5/3}}, \qquad RT_к = \frac{15}{4}\frac{ab}{v_к^{5/3}}, \qquad (8.9)$$

и, следовательно, в приведенных параметрах уравнение Дитеричи можно написать так:

$$\left(\pi + \frac{4}{\omega^{5/3}}\right)(4\omega - 1) = 15\tau. \qquad (8.10)$$

Если для двух каких-либо веществ справедливо одно и то же обобщенное уравнение (например, уравнение Ван-дер-Ваальса, Клаузиуса, Дитеричи и т. п.), то, сопоставляя состояния этих веществ при одинаковых $\tau$ и $\pi$ (их называют *соответственными состояниями*), можно утверждать, что в этих состояниях должны быть одинаковы и приведенные объемы $\omega$ (или $\psi$) этих веществ. Исторически именно на этой основе и были сформулированы все законы теории соответственных состояний. Например, если сопоставить два тела, такие, которые следуют уравнению Клаузиуса, и специально интересоваться состояниями, лежащими на граничной кривой между паром и жидкостью (когда и плотность и давление — функции только температуры), то должно оказаться, что при одинаковых приведенных температурах будут равны и приведенные давления. Иначе тот же закон можно выразить так: для любых двух веществ, следующих, скажем, уравнению Клаузиуса, при абсолютных температурах, составляющих одинаковую долю критической температуры, давления насыщенного пара этих веществ будут составлять одинаковую долю критического давления.

Для иллюстрации сказанного ниже помещена табл. 8, взятая из монографии Надеждина. Во втором ее столбце указаны приведенные давления, вычисленные по уравнению состояния Клаузиуса для граничной кривой жидкость — пар, а в последующих столбцах даны для сравнения экспери-

Таблица 8

**Приведенные давления насыщенного пара некоторых веществ**

| $\tau$ | $\pi_{выч}$, по (8.8) | $\pi_{эксп}$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $C_2H_5OC_2H_5$ | $н$-$C_3H_7COOCH_3$ | $C_2H_5COOC_2H_5$ |
| 0,993 | 0,952 | 0,951 | 0,951 | 0,951 |
| 0,984 | 0,890 | 0,890 | 0,889 | 0,887 |
| 0,969 | 0,800 | 0,802 | 0,797 | 0,793 |
| 0,948 | 0,679 | 0,679 | 0,677 | 0,669 |
| 0,917 | 0,524 | 0,523 | 0,522 | 0,512 |
| 0,869 | 0,337 | 0,337 | 0,338 | 0,327 |

ментально найденные значения $\pi$ для диэтилового эфира, метил-$н$-бутирата и этилпропионата.

Если по тому же уравнению состояния вычислить приведенные объемы жидкости, находящейся в равновесии с паром, то расхождение вычисленных величин $\omega_ж$ с экспериментальными данными оказывается значительным.

Вообще нужно сказать, давно замечено, что законы соответственных состояний часто неплохо оправдываются для веществ, для которых уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, Клаузиуса, Дитеричи и других являются весьма неточными. Любопытная ситуация: следствия (законы соответственных состояний) вернее, чем исходные предпосылки.

## 8.2. О проверке законов соответственных состояний

Когда речь идет о проверке законов соответственных состояний, то имеют в виду около десяти закономерностей, в число которых входят: закон Матиаса, правило Трутона и правило Пиктэ (в уточненных формулировках), закон Этвеша и др. Главные из этих закономерностей подробнее будут рассмотрены в последующих разделах.

Под первым законом соответственных состояний обычно понимают само утверждение, что для термодинамически сходных веществ существуют соответственные состояния, как такие, в которых при равенстве приведенных температур и приведенных давлений равны и приведенные объемы веществ. Под вторым законом понимают утверждение, что у сходных веществ приведенное давление насыщенного пара является универсальной функцией приведенной температуры. Третий закон — аналогичное утверждение о плотностях насыщенного пара и жидкости (что конкретизируется «законом диаметров» Матиаса). Четвертый закон утверждает, что энтропия парообразования является универсальной функцией приведенной температуры (это — уточнение правила Трутона). Далее следуют утверждения об универсальности для соответственных состояний термодинамически сходных веществ таких величин, как произведение коэффициента теплового расширения на критическую температуру, произведения коэффициента всестороннего сжатия на критическое давление и т. п.

Ряд важных эмпирических соотношений, которые позже были охвачены теорией соответственных состояний, был подробно проанализирован в первой монографии по сравнительной физике, написанной французским ученым Де Геером и изданной в 1882 г. Почти одновременно вышел из печати классический труд Ван-дер-Ваальса, где были высказаны основные положения теории соответственных состояний (см. [А — 24]). Вслед за этим в 80—90-х годах был опубликован ряд статей, посвященных проверке законов соответственных состояний и оказавших большое влияние на развитие теории. (Это статьи Клаузиуса, Юнга, Матиаса, Гюи, Планка и наших соотечест-

венников — Надеждина, Гольдгаммера и Столетова.) В 1886 г. была издана замечательная по своей содержательности монография Надеждина.

Что же показали проверочные работы? Обнаружилось, что наиболее уязвимым, наименее точным является первый закон соответственных состояний, который поначалу как раз считали основным. Неудовлетворительной оказалась, собственно, его расширенная формулировка. А именно, в 80—90-х годах, в связи с надеждами, которые тогда возлагались на уравнения состояния Ван-дер-Ваальса и Клаузиуса, высказывалось предположение, что в приведенных параметрах термодинамические свойства всех веществ окажутся одинаковыми. Господствовала также уверенность, что термодинамическое подобие веществ проявится одновременно во всех состояниях: газообразном, жидком и даже кристаллическом. Ни то ни другое не подтвердилось. Напротив, оказалось, что нелегко отыскать вещества, для которых в диаграммах ($\tau$, $\pi$) совпали бы изохоры приведенных объемов или же в диаграммах ($\pi$, $\omega$) совпали бы изотермы приведенных температур. Если же и удается подыскать немногочисленную группу таких «термодинамически подобных по уравнению состояния» веществ, то обычно обнаруживается, что такое подобие с достаточной точностью проявляется только в той или иной области состояний: только в газообразной, или только для жидкого состояния, или только на граничной кривой жидкость — пар.

Так, если бы мы построили в логарифмическом масштабе $\pi$ — $\omega$-изотермы для $CO_2$ и *изо*-$C_5H_{12}$, то убедились бы, что они практически совпадают, что, казалось бы, свидетельствует о подобии углекислоты и изопентана. Детальный анализ, однако, показывает, что, например, по зависимости давления насыщенного пара от температуры эти вещества совершенно не подобны друг другу; на упомянутом графике это не могло быть обнаружено, так как диаграмма ($\pi$, $\omega$), конечно, не показывает зависимости $\pi = f(\tau)$ на участках изобар. Кроме того, нужно еще иметь в виду, что логарифмический масштаб диаграммы вообще сильно вуалирует изъяны подобия. Термодинамические свойства углекислоты неплохо охватываются простым уравнением состояния Клаузиуса, тогда как оказывается [Г — 2], что для точного описания свойств изопентана нужно пользоваться совершенно иным уравнением состояния.

Если бы законы соответственных состояний действительно представляли собой следствие *универсальной* применимости уравнения Ван-дер-Ваальса (или какого-то другого универсального уравнения состояния), то отношение критических величин $RT_к/p_кv_к$ было бы одинаково для всех тел и, согласно (8.3), равно $^8/_3$, т. е. 2,67. В действительности отношение $RT_к/p_кv_к$ для разных веществ различно и для всех больше, чем 2,67. Будем называть указанное отношение $RT_к/p_кv_к$ *критерием Юнга* и обозначим его $J$. По уравнениям Бертело, Клаузиуса и Ван-дер-Ваальса критерий Юнга должен был бы быть равен $^8/_3$; по уравнению Дитеричи он должен для всех тел иметь значение $^{15}/_4 = 3{,}75$. В табл. 9 показано, что критерий Юнга для некоторых веществ имеет минимальное значение 3,3—3,4, для других — 3,7 (как следует по уравнению Дитеричи), а для ассоциированных веществ $J = 4{,}0 \div 5{,}5$.

Проявления одинаковых термодинамических свойств можно ожидать, собственно, только у тех веществ, которые имеют равные или близкие критерии Юнга. Но при этом обычно сходство свойств не распространяется на широкую область состояний. Сопоставим, например, следуя Надеждину (но уточнив величины, которыми он располагал), два сложных эфира — метилформиат $HCOOCH_3$ и метилацетат $CH_3COOCH_3$ ($\pi \approx 0{,}02$):

| | Матилформиат | Метилацетат |
|---|---|---|
| $J$ . . . . . | 3,92 | 3,95 |
| $\omega$ при $\tau = 0{,}563$ . . . . | 0,343 | 0,341 |
| $\omega'$ при $\tau' = 0{,}63$ . . . . | 0,360 | 0,358 |

Таблица 9

**Критерий Юнга $J$ для некоторых веществ**

| Вещество | $J$ | Вещество | $J$ | Вещество | $J$ | Вещество | $J$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| He | 3,3 | $CO_2$ | 3,64 | *н*-$C_6H_{14}$ | 3,83 | $NH_3$ | 4,13 |
| Ne | 3,3 | $N_2O$ | 3,63 | *н*-$C_8H_{18}$ | 3,86 | $H_2O$ | 4,38 |
| Ar | 3,44 | $SO_2$ | 3,69 | Эфиры | 3,7—3,8 | Спирты | 4,0—4,6 |
| $H_2$ | 3,3 | $CH_4$ | 3,51 | | | $CH_3COOH$ | 4,99 |
| $O_2$ | 3,42 | $C_2H_6$ | 3,59 | $C_6H_6$ | 3,75 | HCN | 5,51 |
| CO | 3,40 | *изо*-$C_5H_{12}$ | 3,73 | $C_6H_5CH_3$ | 3,72 | | |

И при других приведенных температурах получается приблизительно такой же результат: приведенные объемы $\omega$ при равных $\tau$ различаются менее чем на 1%. (Для других аналогичных веществ, например для метилвалерианата, расхождение становится значительным, но и критерии Юнга у них уже ниже.)

С метилформиатом и метилацетатом сходны по своим термодинамическим свойствам метил-*н*-бутират $C_3H_7COOCH_3$ ($J = 3{,}90$) и этилпропионат $C_2H_5COOC_2H_5$ ($J = 3{,}95$); зависимость приведенного давления насыщенного пара от $\tau$ у этих веществ (при $\tau > 0{,}87$) почти совпадает.

В качестве второго примера рассмотрим группу веществ, для которых критерии Юнга заключены в тесных пределах (фтор-, хлор-, бром- и йодбензол; $J = 3{,}78 \div 3{,}80$). Почти во всей области равновесия жидкости и пара кривые зависимости давления насыщенного пара от температуры в приведенных параметрах $\pi = f(\tau)$ у этих веществ практически совпадают. В всяком случае, нигде не расходятся более чем на 1% величины давления. Почти столь же полно совпадают для них кривые, определяющие температурное изменение приведенных объемов насыщенного пара и равновесной жидкости $\omega_{пар} = f_1(\tau)$ и $\omega_ж = f_2(\tau)$. С галоидозамещенными бензолами сходны по своим термодинамическим свойствам этиловый эфир ($J = 3{,}81$) и *н*-гексан ($J = 3{,}83$).

По измерениям, сделанным для любого из шести веществ указанной группы, можно легко и с большой точностью вычислить давления и удельные объемы пара и жидких фаз для остальных веществ этой группы. Так, исходя, скажем, из параметров кипения *н*-гексана по равенствам $\pi = \pi'$, $\omega = \omega'$, находим, что этиловый эфир при 42° С должен иметь давление насыщенного пара $p' = 1{,}21$ *атм* (в действительности оно 1,22 *атм*), плотность жидкого эфира при этом должна быть равна $d_ж = 0{,}687$ *г/см*$^3$ (она в точности такая), плотность пара эфира $d'_{пар} = 0{,}0037$ *г/см*$^3$ (по экспериментам ее считают равной 0,0039).

Простота и достаточная точность таких предвычислений и составляют главную ценность теории соответственных состояний. Но проверочные расчеты, выполненные еще Надеждиным и Юнгом, показали, что точность предвычислений немедленно утрачивается, когда в группу термодинамически подобных веществ неосторожно включают вещества, не имеющие в действительности должного сходства с другими веществами этой группы. Далее, эти первые проверочные исследования по теории соответственных состояний показали, что законы соответственных состояний нельзя рассматривать как следствие уравнений Ван-дер-Ваальса, Клаузиуса, Бертело или Дитеричи. В статьях, опубликованных в 90-х годах, было приведено немало примеров, когда расчеты на основании законов соответственных состояний для довольно обширных групп веществ давали погрешность порядка 1—3%, тогда как

вычисление параметров (в особенности объемов) тех же веществ по любому из упомянутых выше уравнений приводило нередко к ошибкам, превосходящим 20—30%.

### 8.3. Дальнейшая проверка теории и попытки ее усовершенствования

Исследования, опубликованные в самые последние годы предыдущего столетия и в первые десятилетия нашего века, преследовали уже иную цель, чем те, о которых было сказано выше. На новом этапе одни авторы считали, что необходимо во что бы то ни стало найти универсальное и достаточно точное уравнение состояния. Другие придерживались мнения, что прежде всего нужно выяснить, вследствие каких причин законы соответственных состояний оказались точнее уравнений, из которых они были выведены. Третьи ставили своей задачей такое преобразование основ теории соответственных состояний, чтобы проявилась некая универсальность в термодинамических свойствах всех веществ и чтобы, таким образом, отпала необходимость в кропотливом распределении веществ на группы термодинамически подобных. Среди множества опубликованных в те годы статей выдающееся место заняли работы Камерлинг-Оннеса, Матиаса, Кристины Мейер-Бьерумм, Бачинского и Герца.

Исследования Камерлинг-Оннеса были направлены, с одной стороны, на дальнейшую проверку законов соответственных состояний, а с другой стороны, на выяснение обстоятельств, делающих эти законы независимыми от какого-либо конкретного уравнения состояния. Он обосновал предположение, что законы соответственных состояний представляют собой следствие механического (динамического) подобия молекулярных систем. По Камерлинг-Оннесу для применимости в точном виде законов соответственных состояний должны выполняться четыре условия механического подобия молекулярных систем:

1) должно иметь место геометрическое подобие формы (основного строения) молекул с множителем подобия $\alpha$ для размеров $l' = \alpha l$;

2) одновременно должно наблюдаться подобие в пространственном распределении молекул приближенно с тем же множителем подобия для межмолекулярных расстояний: $r' = \alpha r$;

3) в сопоставляемых молекулярных системах межмолекулярные силы $f$ должны одинаково зависеть от расстояний, вследствие чего должна наблюдаться пропорциональность этих сил с некоторым коэффициентом пропорциональности $\beta$:

$$f'(r') = \beta f(r) = \beta f\left(\frac{r'}{\alpha}\right);$$

4) должно обеспечиваться подобие внутримолекулярных вращений и колебаний, т. е., в частности, подобие во внутримолекулярном распределении атомных масс.

При соблюдении этих условий и при сопоставлении молей веществ должны наблюдаться, как показал Камерлинг-Оннес, следующие соотношения пропорциональности для молекулярно-кинетической энергии и термодинамических параметров:

$$\frac{E'}{E} = \alpha\beta, \qquad \frac{T'}{T} = \alpha\beta; \qquad (8.11)$$

$$\frac{p'}{p} = \frac{\beta}{\alpha^2}, \qquad \frac{v'}{v} = \alpha^3.$$

Отсюда следует, что

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{v'_к}{v_к}} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{T'_к}{T_к}\sqrt[3]{\frac{v_к}{v'_к}}. \qquad (8.12)$$

Соображения, развитые Камерлинг-Оннесом, оказали и продолжают оказывать большое влияние на развитие теории соответственных состояний.

Но не являются ли требования полного механического подобия молекулярных систем, выдвинутые Камерлинг-Оннесом, чрезмерными? Нельзя ли указать ряд разительных примеров, где эти требования заведомо нарушены, а тем не менее термодинамическое подобие наблюдается? Правильно ли вообще почти игнорировать специфические особенности молекулярно-теплового движения, ставить их на второй план в сравнении с чисто механическими условиями? К сожалению, здесь невозможно уделить место для обсуждения этих существенных вопросов.

Почти все исследования Матиаса были посвящены «закону диаметров», который ныне носит его имя. Это один из законов теории соответственных состояний. В простейшем виде он может быть записан так:

$$\frac{\rho_{ж} + \rho_{пар}}{2\rho_{к}} = 1 + a\,(1 - \tau). \qquad (8.13)$$

Здесь $\rho_{ж}$ и $\rho_{пар}$ — плотности жидкости и ее насыщенного пара, $\rho_{к}$ — плотность в критической точке, $a$ — константа, для многих веществ близкая к единице (табл. 10). Формула (8.13) означает, что среднее значение ортобарических плотностей убывает с ростом $\tau$ линейно.

Таблица 10

**Константа закона Матиаса $a$ для некоторых веществ**

| Вещество | $a$ | Вещество | $a$ | Вещество | $a$ | Вещество | $a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| He | 0,255 | $CH_4$ | 0,711 | $CCl_4$ | 0,918 | $SO_2$ | 1,05 |
| $N_2$ | 0,685 | *изо*-$C_5H_{12}$ | 0,892 | $CS_2$ | 0,954 | *н*-$C_7H_{16}$ | 1,01 |
| $O_2$ | 0,713 | $C_3H_6$ | 0,936 | *н*-$C_5H_{12}$ | 0,904 | *н*-$C_8H_{18}$ | 1,07 |
| Ar | 0,751 | $C_6H_5F$ | 0,917 | *н*-$C_6H_{14}$ | 0,966 | $HCOOC_2H_5$ | 1,02 |
| NO | 0,828 | $C_6H_5Cl$ | 0,956 | $C_2H_5OC_2H_5$ | 0,960 | $CH_3COOCH_3$ | 1,05 |
| $Cl_2$ | 0,768 | $C_6H_5Br$ | 0,964 | $C_2H_4$ | 1,06 | $CH_3COOC_2H_5$ | 1,06 |
| $Br_2$ | 0,896 | $C_6H_5J$ | 0,957 | $NH_3$ | 1,00 | $C_2H_5COOC_2H_5$ | 1,09 |
| $CO_2$ | 0,858 | | | | | | |

Рис. 26, взятый из замечательного по полноте обзорного труда Партингтона [1], показывает, что, во-первых, закон диаметров отличается большой точностью и, во-вторых, применение этого закона (так же как и других законов теории соответственных состояний) обязывает нас дифференцировать вещества на группы термодинамически подобных. По рис. 26 к одной группе принадлежат гелий и водород, к другой — аргон, ксенон, кислород и т. д.

Трудоемкие исследования Мейер были направлены на изыскание такого определения соответственных состояний, при котором группы термодинамически подобных веществ оказалось бы возможным расширить, сохранив и даже улучшив точность расчетов. Она показала, что наибольшего согласия с фактами удается достигнуть, если в определении приведенных параметров взять в качестве делителей не просто критические величины, а величины, несколько (и иногда довольно сильно) отличающиеся от них. Кроме того, она нашла более удобным в качестве числителей взять, так сказать, «удаленность» параметра от его критического значения. Таким образом, по

[1] *J. R. Partington*. An advanced treatise on Physical Chemistry, v. 2, 1951. (*Прим. ред.*)

Мейер

$$\tau = \frac{T_к - T}{K}, \qquad \pi = \frac{p_к - p}{F}, \qquad \omega = \frac{v_к - v}{Q}. \tag{8.14}$$

Вначале она исследовала органические вещества (бензолы, спирты, эфиры; всего 25 соединений): В качестве стандартного вещества она при этом избрала фторбензол, для которого приняла делители в (8.14) равными критическим параметрам: $K = T_к$, $F = p_к$ и $Q = v_к$. Сопоставляя температурные зависимости давления насыщенного пара $\pi_{пар} = f(\tau)$ для каждого из веществ с той же зависимостью для фторбензола и аналогично сопоставляя кривые $v_{пар} = f_1(\tau)$ и $v_ж = f_2(\tau)$, Мейер нашла, что для удовлетворительного совпадения всех кривых с такими же для фторбензола необходимо брать в качестве величины $K$ температуру, значительно меньшую, чем критическая (отличающуюся от нее для некоторых веществ на много десятков градусов). Но оказалось, что величина $Q$ для большинства веществ очень мало отличается от критического объема, а $F$ почти точно совпадает с критическим давлением. В последующем Мейер, применив ту же методику, исследовала водород, азот, кислород, аргон и другие вещества. Она решила, что в качестве стандарта лучше избрать не фторбензол, а водород. В табл. 11 указаны для некоторых веществ получающиеся при этом отступления величины $K$ от критической температуры.

Температуры $K$ введены Мейер в стремлении подогнать поведение паров всех веществ к некоторому стандарту. Сообщает ли это температурам $K$ какой бы то ни было физический смысл? Очевидно, нет. Хорошо, что не потребовалось вводить некоторые новые величины давлений, отличающиеся от критического давления, и удалось ограничиться только небольшим искажением критических объемов. Но это, вероятно, объясняется тем, что Мейер не распространила изучавшихся ею закономерностей на сжатые

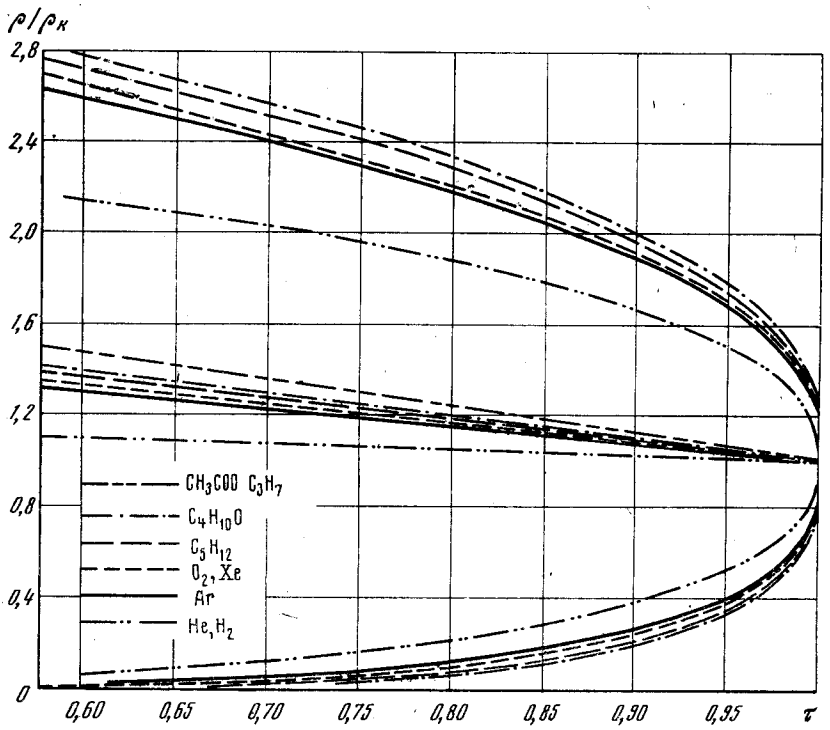



Рис. 26. Зависимость приведенной плотности от приведенной температуры для различных веществ

Таблица 11

**Разница между $T_к$ и величиной $K$ в уравнении (8.14) для некоторых веществ**

| Вещество | $T_к - K$ | Вещество | $T_к - K$ | Вещество | $T_к - K$ | Вещество | $T_к - K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 0 | Xe | 51 | $C_6H_5Cl$ | 183,4 | $н$-$C_7H_{16}$ | 176 |
| Ar | 23,7 | $Cl_2$ | 99,7 | $C_6H_5J$ | 218,2 | $CH_3COOCH_3$ | 160,2 |
| $N_2$ | 24 | $CO_2$ | 80 | $изо$-$C_5H_{12}$ | 127,6 | $CH_3COOC_2H_5$ | 173,4 |
| $O_2$ | 35 | $C_2H_5OC_2H_5$ | 138,7 | $н$-$C_6H_{14}$ | 155,5 | $CH_3COOн$-$C_3H_7$ | 187,3 |
| Kr | 38,7 | $C_6H_5F$ | 161,6 | | | | |

жидкости. В таком расширенном виде поставленная ею задача, наверное, оказалась бы совершенно неразрешимой.

Несмотря на полную искусственность изменений, вносимых в определение приведенных параметров, такой подход к делу в последующие годы увлек довольно многих авторов. Этот прием с настойчивостью применялся к инертным газам, в чем, по-видимому, не было необходимости. С 1936 г. тот же подход (но несколько рационализированный) пропагандировался в статьях Бауера, Сюрдана и некоторых других авторов. Они показали, что если понимать под приведенной температурой отношение

$$\Theta = \frac{T - T_{пл}}{T_к - T_{пл}} \qquad (8.15)$$

(где $T_{пл}$ — температура плавления), то это позволяет представить в виде функции $\Theta$ некоторые термодинамические величины для весьма различных веществ. Например, упомянутые выше авторы указывают, что отношение молекулярного объема жидкости к ее объему при температуре плавления для многих веществ можно представить такой эмпирической формулой:

$$\frac{v}{v_{пл}} = 1 + 3{,}36\,[1 - (1 - \Theta)^{1/11}]. \qquad (8.16)$$

По этому поводу приходится заметить, что: 1) формула эта не имеет какой-либо рациональной основы; она, так сказать, «грубо эмпирична»; 2) она неудобна для вычисления; 3) она не точна и приводит к ошибкам в несколько процентов; 4) авторы проверили ее для небольшого числа веществ. Эта формула и замечания к ней приведены здесь только потому, что аналогичные замечания справедливы и в отношении ряда других формул Бауера, Сюрдана, Мига и некоторых других авторов, применявших (8.15).

Из работ, выполненных с применением вышеуказанного изменения в определении приведенной температуры $\Theta$, наибольший интерес представляют, пожалуй, те, в которых сопоставлена зависимость скорости звука от $\Theta$ для разнообразных жидкостей. Однако из исследований, выполненных в 50-х годах Ноздревым, ясно видно, что если вернуться от определения (8.15) к обычным приведенным параметрам, то это существенно обогащает и уточняет все термодинамические заключения в молекулярной акустике. И здесь, как и в других применениях теории соответственных состояний, важной (а для уточнения расчетов и совершенно необходимой) является осторожная, обоснованная классификация веществ на группы термодинамически подобных.

Исследования Бачинского в интересующей нас сейчас области привели его к открытию ряда важных соотношений [Г — 2]. Среди них особую известность получил *закон вязкости*

$$\eta = \frac{c}{v - v_0}. \qquad (8.17)$$

Здесь $c$ и $v_0$ — константы, причем предельный объем $v_0$ составляет для большинства веществ приблизительно 0,307 $v_к$. Закон вязкости отличается не только простотой, но и большой точностью, и потому вокруг него возникла обширная литература. Закон Бачинского для температурной зависимости поверхностного натяжения $\sigma$ также представляет собой довольно точное и простое соотношение

$$\frac{\sigma^{1/4}}{\rho_ж - \rho_{пар}} = \text{const}. \tag{8.18}$$

Сегден на основе (8.18) развил учение о парахоре. Установленный Бачинским закон параболы в наиболее рациональном виде может быть представлен так [Г—2]:

$$\pi\omega_ж\omega_{пар} = \tau^2 + \alpha\tau\sqrt{1-\tau}. \tag{8.19}$$

Нужно сказать, что уравнение (8.19) еще не получило должного распространения. Недавно был детально проверен и подтвержден закон Бачинского для сжимаемости жидкостей и твердых тел [Г — 2]

$$p + K = \frac{L}{v^7}. \tag{8.20}$$

Здесь $K$ и $L$ — линейные функции температуры. Формула (8.20) с замечательной точностью охватывает многочисленные измерения Бриджмена по сжимаемости веществ в области от тысячи до 100 тыс. *атм*. Одна из серий работ Бачинского была посвящена исследованию ассоциированных жидкостей.

### 8.4. Последующее развитие теории соответственных состояний

В последние десятилетия самой характерной чертой исследований по теории соответственных состояний было стремление обосновать и уточнить эту теорию расчетами межмолекулярного взаимодействия. Почти все такие расчеты были основаны на применении молекулярного потенциала Леннард-Джонса

$$\varphi = \frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}, \tag{8.21}$$

где $A$, $B$, $m$ и $n$ — постоянные. Этот потенциал, как известно, представляет собой удобное для расчетов упрощение двучленной формулы, хорошо изученной в применении к твердым телам Ми и Грюнейзеном.

Исследования, начатые Ми и Грюнейзеном и позже продолженные многими авторами, с ясностью показали, что формула (8.21) только тогда хорошо аппроксимирует энергию взаимодействия, когда показатель степени $m$ первого члена выбирается в точном согласии с индивидуальными свойствами вещества; при этом число $m$, вообще говоря, оказывается дробным. Для дальнейшего важно отметить, что при некоторых, видимо допустимых, упрощениях можно указать соотношения, позволяющие вычислить показатель $m$ по критическим параметрам вещества. Это было подтверждено расчетом таких сложных эффектов, как термодинамические аномалии воды, и предвычислением свойств тяжелой воды. Что же касается показателя $n$, который определяет отталкивание электронных оболочек частиц, то разнообразные экспериментальные данные указывают, что $n=9$ (пока сближение частиц не вызывает деформацию электронных оболочек; в последнем случае $n = 18$, что, в частности, объясняет высокую точность закона сжимаемости Бачинского). Это было показано еще в 30-х годах и недавно подтверждено вычислениями, основанными на новых экспериментальных данных.

Однако для удобства расчетов по Леннард-Джонсу $m$ и $n$ в (8.21) принимают за целые числа, чаще всего считая, что $m = 6$ и $n = 12$. Выбор $m = 6$ подсказан, конечно, предположением, что господствующими межмолекулярными силами являются дисперсионные силы. Понятно, что такой выбор показателей степени крайне «огрубляет» первоначальную формулу, в которой первый член нужно рассматривать как эффективно заменяющий (при малых изменениях $r$) несколько членов молекулярного притяжения с показателями степени $m_1$, $m_2$,..., вследствие чего, вероятно, ни для одного из веществ $m$ в действительности не равно 6. Подмена значения $n = 9$ произвольным $n = 12$ привносит, по-видимому, меньшую погрешность, так как при малых давлениях второй член существенно меньше первого.

При применении молекулярного потенциала (8.21) константы $A$ и $B$ заменяют двумя другими. А именно обычно в качестве констант используют: расстояние $a$, при котором энергия взаимодействия $\varphi$ равна нулю (считают, что $a$ — это диаметр молекулы); в качестве второй константы вводят максимальную по абсолютной величине энергию притяжения молекулы $\varepsilon = \varphi_{min}$; она соответствует равновесному состоянию, при котором $r$ имеет значение $r_0$, определяемое из условия $\partial\varphi/\partial r = 0$. Учитывая изложенное и полагая, что $m = 6$ и $n = 12$, находим $A = 4a^6$ и $B = 4a^{12}$, что позволяет (8.21) переписать так:

$$\varphi = 4\varepsilon\left[-\left(\frac{a}{r}\right)^6 + \left(\frac{a}{r}\right)^{12}\right]. \qquad (8.22)$$

Константы $\varepsilon$ и $a$ потенциала Леннард-Джонса вводят в выражение конфигурационного интеграла и в другие уравнения статистической механики. В итоге давление, внутреннюю энергию и вообще все термодинамические величины оказывается возможным представить как функцию безразмерных параметров

$$\tau^* = \frac{KT}{\varepsilon}, \qquad \omega^* = \frac{v}{N_\varepsilon a^3}, \qquad \pi = \frac{p}{\varepsilon/a^3}. \qquad (8.23)$$

При сопоставлении полученных соотношений с опытом подбирают такие значения $\varepsilon$ и $a$, чтобы в возможно более широкой области состояний вычисленные величины оказались близкими к экспериментальным. Для группы инертных газов и еще некоторых веществ ($N_2$, $O_2$, $CH_4$) получается хороший результат. Только для He и $H_2$ оказалось необходимым ввести еще один, третий, параметр, учитывающий квантовые эффекты (об этом будет сказано ниже).

Значения $\varepsilon$ и $a$, полученные указанным образом, приведены в табл. 12.

Таблица 12

**Константы уравнения (8.22) для некоторых веществ**

| Вещество | $N_\varepsilon$, *кал/г-моль* | $a$, Å | $a^3$, Å$^3$ | Вещество | $N_\varepsilon$, *кал/г-моль* | $a$, Å | $a^3$, Å$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ne | 55 | 2,86 | 23,4 | $N_2$ | 159 | 3,75 | 52,8 |
| Ar | 247 | 3,42 | 40,0 | $N_2O$ | 438 | 3,88 | 58,4 |
| Kr | 330 | 3,66 | 49,0 | $C_2H_6$ | 458 | 4,42 | 86,4 |
| Xe | 436 | 3,95 | 61,7 | $C_2H_4$ | 408 | 4,23 | 75,7 |
| $H_2$ | 66 | 2,97 | 26,2 | | | | |

Заметим, что если числа, помещенные в первой колонке, разделить на 14,4, то получатся величины $\varepsilon$, выраженные в $10^{-15}$ *эрг*. К сожалению, вычисление тех же констант из опытных данных по вязкости дает для $\varepsilon$ (иногда и для $a$) значения, отклоняющиеся от приведенных на 5—10% (для $N_2O$

более чем на 20%). При использовании параметров (8.23) и при совмещении термодинамических диаграмм инертных газов приблизительно совпадают и критические точки (исключая He), причем оказывается, что в критическом состоянии параметры (8.23) имеют следующие значения:

$$\tau_к^* \approx 1{,}26; \qquad \omega_к^* = 3{,}16, \qquad \pi_к^* = 0{,}117. \tag{8.24}$$

Ожидалось, что для всех веществ с неполярными и более или менее сферическими молекулами отношение критических величин к константам молекулярного потенциала будет таким же, как для инертных газов. Однако с нужной точностью это не подтверждается даже для таких газов, как азот и кислород. Так, для азота $\tau_к^* = 1{,}33$; $\omega_к^* = 2{,}96$. Отступления, составляющие здесь всего 6—7%, быстро возрастают при попытке охватить соотношениями (8.22) — (8.24) вещества с более сложными молекулами.

Были испытаны и применяются другие, более сложные молекулярные потенциалы: Букингема, Корнера, Кирквуда, Штокмайера. Этими потенциалами вводятся три — четыре константы, подбираемые по данным опыта (и, кроме того, дипольный момент молекулы). Нужно сказать, что попытки предвычислить соотношение между критическими величинами и константами молекулярного потенциала (т. е. теоретически вывести соотношения (8.22) и им аналогичные) пока, как правило, оказывались безуспешными. Так, теория, развитая Леннард-Джонсом и Девоншайром, только для $\tau_к^*$ дала соответствующее опытам значение 1,30, тогда как для $\omega_к^*$ получилось значение почти в два раза меньше нужного, а для $\pi_к^*$ — почти в четыре раза большее.

Понятно также, что вследствие сложности и трудоемкости расчетов число изученных такими методами веществ невелико. Тем не менее ввиду большого познавательного значения работы в этом направлении продолжаются многими авторами. Из фундаментального обзора этих исследований, составленного Гиршфельдером с соавторами [Б — 9], ясно видно, что прочный успех здесь будет достигнут только тогда, когда хорошими молекулярными моделями удастся раскрыть характерные особенности каждой из групп термодинамически подобных веществ. Стремление же все унифицировать не приносило пользы и обречено на неудачи.

Немало работ было посвящено также выяснению влияния квантовых эффектов на законы соответственных состояний. Оказалось, что это влияние значительно только для самых легких веществ, таких, как изотопы водорода и гелия. Приведенная свободная энергия любого вещества является функцией не только приведенного объема и температуры, но, кроме того, еще и безразмерного квантового параметра $\Lambda$:

$$\frac{F}{RT_к} = f(\omega, \tau, \Lambda),$$

где

$$\Lambda = \frac{h}{m^{1/2}} \left(\frac{v_к}{N}\right)^{1/3} (kT_к)^{1/2}. \tag{8.25}$$

Если определены константы $\varepsilon$ и $a$ молекулярного потенциала (8.21) — (8.22), то квантовый параметр можно представить в виде

$$\Lambda^* = \frac{h}{a\sqrt{m\varepsilon}},$$

где $h$ — постоянная Планка.

Надо сказать, что в последние десятилетия опять было предпринято немало попыток унифицировать законы соответственных состояний. В большинстве случаев эти попытки сводились к вычислению и построению усредненных диаграмм в приведенных параметрах. На рис. 27 воспроизведена

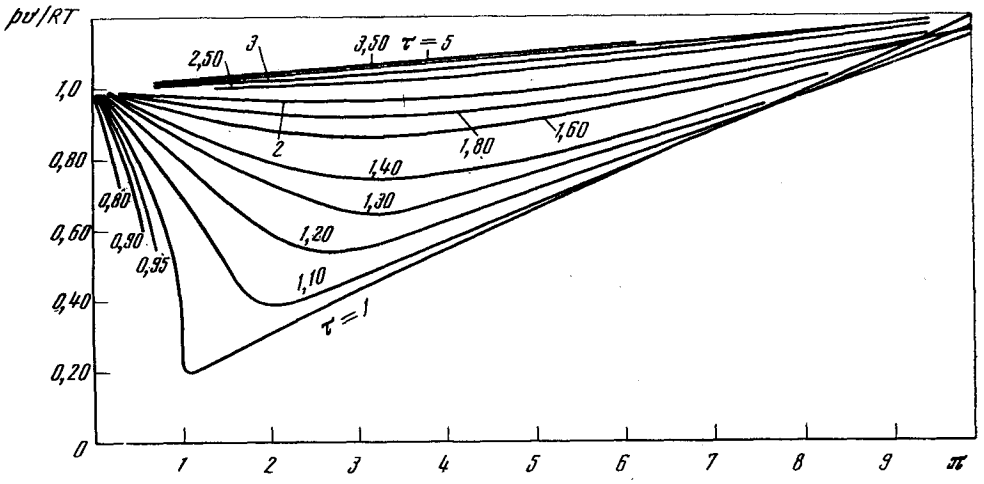



Рис. 27. Зависимость коэффициента сжимаемости газов от приведенных давления и температуры

диаграмма, разработанная Доджем и предназначенная для ориентировочных оценок отношения $pv/RT$, т. е. коэффициента отклонения газа от идеального газа. В этой диаграмме усреднены свойства 20 газов при относительно высоких температурах и давлениях. Додж отмечает, что для легких газов, в особенности при больших давлениях, пришлось исказить определение приведенных параметров эмпирическими поправками, похожими на применявшиеся Мейер. Несомненно, что именно для газов усредненные графики наиболее рациональны, так как свойства газов менее различны, чем свойства насыщенных паров или жидкостей. И тем не менее диаграмма Доджа не отличается точностью: для отдельных газов она дает ошибки в несколько процентов, а для аммиака до 15 %.

Аналогичное, но более углубленное и более широкое (по числу графиков) исследование было проведено Хоугеном и Ватсоном [1]. Усредненную диаграмму для отклонения газов от идеальности Хоуген и Ватсон построили только для семи (а не 20, как Додж) газов: $H_2$, $N_2$, $CO_2$, $NH_3$, $CH_4$, $C_3H_8$, $C_5H_{12}$. Это хотя и несколько повысило точность, но не в очень большой мере, так как свойства перечисленных газов существенно различны. По этой диаграмме (в области небольших $\tau$ и $\pi$), используя термодинамические соотношения, Хоуген и Ватсон построили диаграмму усредненного отступления внутренней энергии реального газа $U$ от внутренней энергии идеального газа $U^0$ и аналогичные диаграммы для энтальпии, энтропии и теплоемкости. В качестве примера рис. 28 воспроизводит одну из диаграмм Хоугена и Ватсона. Здесь на оси ординат отложены усредненные отступления энтропии $S$ реального газа от энтропии идеального газа при тех же $T$ и $p$, а на оси абсцисс даны в логарифмическом масштабе приведенные давления; значения приведенной температуры указаны около каждой кривой. Понятно, что рискованно применять такие диаграммы для веществ, имеющих свойства, сильно отличающие их от упомянутых выше газов, выбранных в качестве стандарта для усреднения. Тем не менее и несмотря на невысокую точность этих диаграмм, они очень полезны для ориентировочных расчетов.

Наряду с описанными диаграммами, построенными по экспериментальным данным, было опубликовано немало диаграмм, где представлены энергия, энтропия и другие величины, вычисленные для реальных газов по фор-

[1] См. *О. Хоуген, К. Ватсон.* Физико-химические расчеты в технике. М.—Л., Госхимиздат, 1941. (*Прим. ред.*)

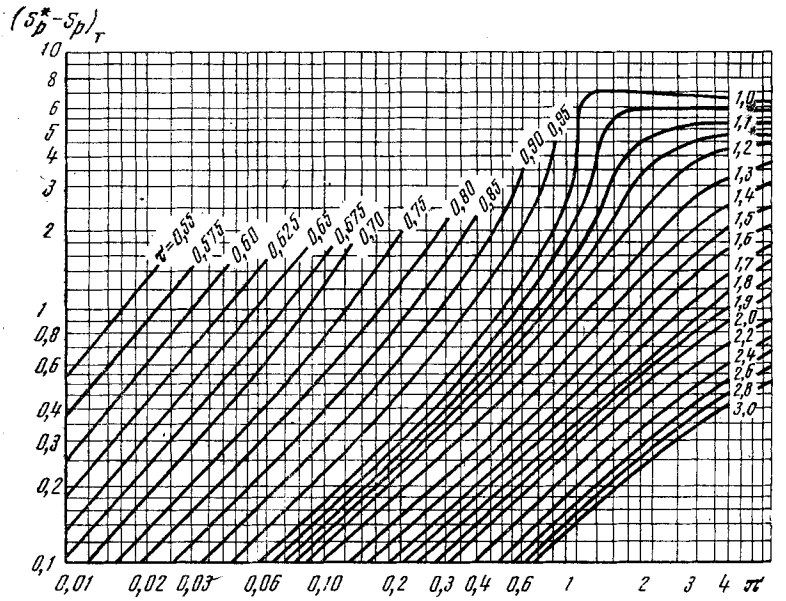



Рис. 28. Зависимость разности энтропий идеального и реального газов от приведенных давления и температуры

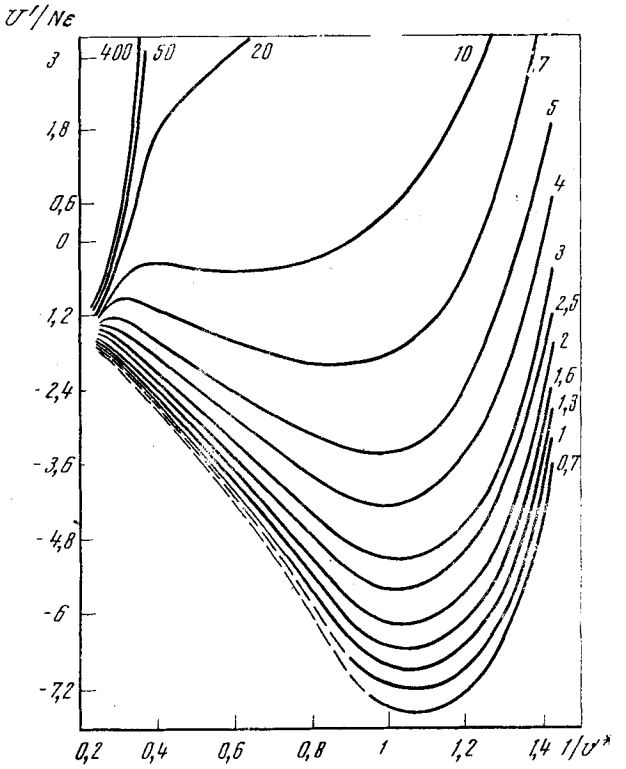



Рис. 29. Зависимость разности внутренней энергии реального и идеального газов от приведенных плотности $1/v^*$ и температуры $\tau^*$

мулам статистической механики на основании тех или иных предположений о взаимодействии молекул. Очень многие из них только качественно отображают термодинамические свойства веществ. Их неточность объясняется произвольностью предположений о взаимодействии молекул и упрощениями, которые приходится вносить в уравнения статистической механики. Эти теоретические обобщенные диаграммы еще не пригодны для практического применения, но они интересны тем, что в наглядной форме показывают, как сказываются молекулярное взаимодействие, форма молекул и другие параметры на термодинамических величинах и их зависимости от приведенных параметров.

На рис. 29 дан пример одной из таких диаграмм, а именно зависимости разности внутренних энергий реального и идеального газов от приведенной плотности при разных приведенных температурах $\tau^*$; эта зависимость была определена Гиршфельдером и Кертисом по уравнению состояния Леннард-Джонса и Девоншайра (см. [Б — 9]). Здесь использованы приведенные параметры, определенные по (8.23). О неточности именно этих расчетов уже было сказано выше в связи с уравнением (8.24). Но хотя диаграмма и несовершенна, она заслуживает внимательного изучения. Видно, как при невысоких температурах преобладает молекулярное притяжение (и для средних плотностей особенно сильно) и как при высоких температурах начинает резко сказываться преобладание энергии молекулярного отталкивания.

Теоретическими расчетами были разработаны и весьма важные для применения диаграммы и таблицы; но они вычислялись уже без всяких усреднений, а, напротив, с самым детальным учетом всех индивидуальных особенностей вещества (в частности, по оптическим данным). Такие диаграммы и таблицы в области очень высоких температур оказались необходимыми, например для расчета ракетных топлив. Для плотностей, при которых межмолекулярное притяжение не играет решающей роли, проделанные трудоемкие вычисления, видимо, обеспечили необходимую точность. Но совсем неточными остались предвычисления критических величин. К сожалению, удовлетворительное вычисление критических величин для веществ, критическое состояние которых не изучено экспериментально, по-прежнему остается нерешенной задачей.

### 8.5. Заключение из сделанного обзора

Практическое значение теории соответственных состояний велико, потому что на основе экспериментального изучения термодинамических свойств одного из каких-либо веществ можно с достаточной точностью предсказать свойства ряда других веществ, более или менее сходных с изученным экспериментально. Поэтому интерес к рассматриваемой теории непрерывно возрастает по мере увеличения числа известных нам веществ и, понятно, также по мере повышения точности предсказаний. В начале нашего века были известны десятки тысяч веществ. Термодинамические свойства всех этих веществ не могли быть изучены экспериментально. И это уже делало теорию соответственных состояний практически важной. В настоящее время число известных науке различных химических веществ превысило 3,5 миллиона. Поэтому теперь уточнение теории соответственных состояний стало особенно и безотлагательно необходимым.

Но как может быть достигнуто серьезное уточнение этой теории? Мне кажется, что все ее предыдущее развитие с ясностью указывает единственно возможный путь. Нужно отказаться от попыток искусственной унификации теории, которые постоянно приводили только к утрате точности предсказаний. Нужно понять и отчетливо констатировать, что предсказания теории точны и полезны, когда они относятся к веществам, которые в некотором особом смысле термодинамически сходны, термодинамически подобны. Стало быть, нужно прежде всего изучить достаточно надежные условия этого осо-

бого подобия веществ, т. е. определить и исследовать безразмерные величины, являющиеся критериями термодинамического подобия. И вслед за этим, руководствуясь выявленными критериями подобия, необходимо все практически интересующие нас вещества дифференцировать на группы термодинамически подобных веществ. Тогда перед экспериментатором определится совершенно ясная задача: обстоятельно исследовать по одному представителю каждой группы веществ. Свойства всех остальных веществ той же группы легко можно будет вывести расчетным путем. (Экономия труда исследователя, которая будет достигнута таким образом, неисчислима!) Никакое другое заключение, мне кажется, не было бы оправдано ни историей развития теории соответственных состояний, ни современным положением физики и химии.

Но возникает вопрос, а возможно ли термодинамическое подобие веществ во всей области их существования? Опять-таки, опираясь прежде всего на уроки прошлого, приходится на поставленный вопрос ответить отрицательно. Термодинамическое подобие, за редким исключением, не наблюдается для двух каких-либо сравниваемых веществ во всей области состояний. Вещества оказываются подобными или в своих газообразных состояниях, или в виде сжатых жидкостей, или в кристаллическом состоянии. Этот факт имеет фундаментальное значение и для выявления условий подобия, и для дифференциации веществ на группы.

По-видимому, необходимо различать по крайней мере три области, где может наблюдаться подобие. Прежде всего, область газа, насыщенного пара и равновесной с паром жидкости. Эту область по справедливости следовало бы назвать *ван-дер-ваальсовской*. Делителями подобия для параметров состояния здесь несомненно должны служить критические величины и без каких-либо к ним корректив, увлекающих на путь призрачной унификации. Может оказаться, что ван-дер-ваальсовская область в целом даже слишком широка для строгой классификации веществ. А именно может обнаружиться, что некоторые вещества, подобные в состояниях сжатого газа, окажутся не сходными по свойствам насыщенного пара или ортобарических плотностей. Тогда возникнет необходимость разбить ван-дер-ваальсовскую область на две-три зоны.

В кристаллическом состоянии подобие или несходство веществ может обнаруживаться совершенно независимо от того, наблюдается ли оно или нет в ван-дер-ваальсовской области. Вследствие высокой концентрации частиц здесь свойства веществ определяются кристаллохимическими закономерностями, анизотропностью молекулярных полей и квантовыми эффектами, такими, например, как вырожденное состояние электронного газа в металле. Критические величины никак не могут здесь служить мерилом приведенных параметров. Роль приведенной температуры здесь играет характеристическая температура по Дебаю. И всю эту область естественно назвать *дебаевской*. В теории соответственных состояний ее нужно рассматривать совершенно отдельно от ван-дер-ваальсовской области.

Имеется еще одна почти не изученная в теории соответственных состояний область — это жидкости и твердые изотропные (в частности, поликристаллические) вещества при очень больших давлениях, порядка тысячи — ста тысяч и более атмосфер. Исследования Бриджмена при указанных давлениях были охвачены, как уже упоминалось, замечательным по простоте и точности законом Бачинского (8.20). Ни в какое сравнение с законом Бачинского нельзя поставить громоздкие формулы сжимаемости, предложенные самим Бриджменом, так же как и формулы Тайта, Кирквуда и Ричардсона.

К сожалению, все имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные по сильно сжатым жидкостям лежат в слишком узком температурном интервале, и поэтому пока остается неясным, каковы приведенные параметры для указанной области.

Мне кажется, что из сделанного выше обзора развития теории соответственных состояний напрашивается еще одно заключение. А именно, в последующем нужно отказаться от попыток связывать эту теорию с каким-либо конкретным уравнением состояния. Понятно, что не приходится возражать против того или иного использования уравнений состояния типа уравнений Леннард-Джонса и Девоншайра, как и любого другого с более или менее строго вычисленными вириальными коэффициентами. Но рассматривать законы соответственных состояний как следствие одного из этих уравнений и на этом основании для определения приведенных параметров пользоваться вместо критических величин константами молекулярного потенциала — в этом нет необходимости; такой подход ведет только к бесполезным пересчетам; он не дает ничего нового, ничего интересного и только затрудняет сопоставление таблиц и диаграмм, полученных разными авторами.

Теория соответственных состояний — это метод подобия в термодинамике, и поэтому, аналогично применению метода подобия в других разделах физики, эта теория не нуждается в каком-либо ином обосновании, кроме анализа в аспекте размерно-основных дифференциальных уравнений, т. е. в данном случае уравнений, формулирующих первое и второе начала термодинамики.

### 8.6. Условия термодинамического подобия

Пусть A и A′ — вещества, термодинамически подобные в ван-дер-ваальсовской области. Это значит, что в пределах указанной области любому состоянию A ($p$, $v$, $T$, $U$, $S$) соответствует такое состояние A′, что его параметры и термодинамические величины получаются умножением тех же параметров и величин A на множители $i$, постоянные в области подобия:

$$p' = i_p p, \qquad v' = i_v v, \qquad T' = i_T T, \tag{8.26}$$

где

$$i_p = \frac{p'_к}{p_к}, \qquad i_v = \frac{v'_к}{v_к}, \qquad i_T = \frac{T'_к}{T_к}.$$

Поскольку энергия, энтропия и термодинамические потенциалы представляют собой величины разностные, то, чтобы распространить на них выражение (8.26), нужно сделать соглашение о выборе начального состояния, к которому эти величины мы будем относить. Оперировать с «абсолютными» значениями этих величин, т. е. избрать в качестве начального состояния кристалл при $T = 0°$ K и $p = 0$, в данном случае нельзя, так как подобие веществ в ван-дер-ваальсовской области, как правило, не распространяется на их кристаллическое состояние. По той же причине рискованно было бы принять в качестве начального состояния тройные точки. Для подавляющего большинства веществ это практически точки плавления, а у веществ, подобных в ван-дер-ваальсовской области, при понижении температуры до уровня, близкого к кристаллизации, подобие становится все менее совершенным. Это происходит потому, что у сильно охлажденной жидкости наблюдается упорядоченное размещение молекул, которое сближает строение жидкости со строением кристалла. Кроме того, желательно (вернее, даже необходимо), чтобы начальные состояния были соответственными состояниями, а тройные точки, как правило, недостаточно точно удовлетворяют этому условию.

Вследствие сказанного поневоле приходится избрать в качестве начального состояния некое идеализированное состояние жидкости, затвердевшей *аморфно* и охлажденной до $T = 0°$ K. Тогда

$$U' = i_U U, \qquad S' = i_S S, \qquad C'_v = i_C C_v, \tag{8.27}$$

где

$$i_U = \frac{U'_к}{U_к}, \qquad i_S = \frac{S'_к}{S_к}, \qquad i_C = \frac{(C'_v)_к}{(C_v)_к}. \tag{8.28}$$

Обратимся теперь к основному уравнению термодинамики в его простейшем виде, написанному для тела А′:

$$T'dS' = dU' + p'dv'.$$

Легко видеть, что это уравнение переходит в такое же для тела А только тогда, когда вследствие соотношений (8.26) и (8.28) справедливо равенство

$$i_T i_S = i_U = i_p i_v. \tag{8.29}$$

Это — первое и основное условие термодинамического подобия. Его можно упростить, сделав предположение (и, кажется, единственно возможное) об энтропиях в соответственных состояниях: примем, что термодинамические вероятности молей подобных друг другу веществ в соответственных состояниях равны, а следовательно, равны и энтропии. Какое-либо другое предположение о термодинамических вероятностях соответственных состояний вряд ли возможно, так как оно, по-видимому, закрывало бы дорогу к статистическому пониманию термодинамического подобия. Но если $i_S = 1$, то

$$\frac{i_T}{i_p i_v} = 1, \qquad \frac{i_U}{i_T} = 1, \tag{8.30}$$

т. е. (применяя обозначение idem — лат. «то же самое») условия термодинамического подобия можно записать так:

$$\frac{RT_к}{p_к v_к} = \text{idem}, \qquad \frac{U_к}{RT_к} = \text{idem}. \tag{8.31}$$

Первое из них означает равенство критериев Юнга. Оно, однако, не является достаточным условием. Второе условие в виде (8.31) практически нелегко использовать, так как вычисление внутренней энергии вещества в критической точке, да еще по отношению к упомянутому идеализированному состоянию, дело не простое [1].

Чтобы получить практически более удобное условие подобия, рассмотрим уравнение Клапейрона — Клаузиуса для теплоты парообразования $L'$ вещества А′

$$L' = (v'_{пар} - v'_ж) T' \frac{dp'}{dT'}. \tag{8.32}$$

Для перехода к нештрихованным параметрам подставим сюда (8.26) и примем во внимание (8.30). Поскольку то же самое уравнение справедливо и для А, мы видим, что в соответственных состояниях отношения теплот парообразования к абсолютной температуре для термодинамически подобных тел одинаковы:

$$\left(\frac{L}{RT}\right)_{\tau,\,\pi} = \text{idem}. \tag{8.33}$$

---

[1] Любопытно отметить что для веществ, у которых второй критерий равен нулю, т. е. у которых молекулярно кинетическая энергия в критическом состоянии равна энергии молекулярного взаимодействия, справедливо уравнение состояния

$$p + \frac{a}{v^{1,69}}(v - b) = RT.$$

Для них критерий Юнга $J$ получается равным 3,65, что близко к значению $J$ для $Cl_2$, $CO_2$, $N_2O$, $PH_3$, циклогексана и некоторых других веществ.

Газовая постоянная здесь введена в знаменатель для того, чтобы иметь дело с безразмерным отношением. Указанное отношение представляет собой прирост энтропии при парообразовании (деленный на $R$); поэтому (8.33), собственно, прямо следует из сделанного выше предположения о равенстве энтропии в соответственных состояниях для термодинамически подобных веществ.

Много десятков лет формулу (8.33) рассматривали как относящуюся к кипению под атмосферным давлением. Особенно обстоятельно она была изучена Трутоном и позже Нернстом, Вартенбергом, Кистяковским и другими исследователями. Нормальная точка кипения многих веществ близка к $^2/_3\,T_к$ (правило Гульберга — Гюи), т. е. приведенные температуры кипения этих веществ при $p = 1$ *атм* более или менее одинаковы. В меру этого применение формулы (8.33) для нормальных точек кипения, т. е. как *правила Трутона*, становится допустимым и подтверждается опытом: у многих веществ прирост энтропии при парообразовании под атмосферным давлением имеет одно и то же значение:

$$S_{пар} - S_ж = \frac{L}{T_{кип}} \approx 21 \text{ кал/моль}. \qquad (8.33')$$

Примером могут служить вещества, перечисленные в табл. 13 (кроме них, имеется еще и много других с таким же приблизительно значением «константы Трутона»).

Таблица 13

**Приведенная температура кипения $\tau_{кип}$ и мольная энтропия испарения $L/T_{кип}$ некоторых жидкостей**

| Вещество | $\tau_{кип}$ | $L/T_{кип}$, *кал/моль* | Вещество | $\tau_{кип}$ | $L/T_{кип}$, *кал/моль* |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_6$ | 0,63 | 21,0 | $HCOOC_2H_5$ | 0,644 | 22,0 |
| $C_6H_5F$ | 0,64 | 21,2 | HCOO *н*-$C_3H_7$ | 0,659 | 21,7 |
| $C_6H_5Cl$ | 0,64 | 21,1 | HCOO *изо*-$C_4H_9$ | 0,675 | 21,7 |
| $C_6H_5Br$ | 0,64 | 21,1 | $CH_3COOCH_3$ | 0,652 | 22,2 |
| $C_6H_5J$ | 0,64 | (20,4) | $CH_3COOC_2H_5$ | 0,67 | 21,7 |
| $C_6H_{12}$ | 0,63 | 20,6 | $C_2H_5COOCH_3$ | 0,666 | 21,9 |
| $C_6H_5CH_3$ | 0,645 | 20,8 | $C_2H_5COOC_2H_5$ | 0,669 | 21,7 |
| $SbCl_3$ | 0,624 | 21,1 | *н*-$C_3H_7COOCH_3$ | 0,677 | 21,5 |
| $SnCl_4$ | 0,654 | 21,3 | *н*-$C_3H_7COOC_2H_5$ | 0,67 | 21,9 |
| $CCl_4$ | 0,63 | 20,4 | *изо*-$C_3H_7COOCH_3$ | 0,677 | 21,5 |
| $CHCl_3$ | 0,623 | 21,0 | $(C_2H_5)_2S$ | 0,654 | 20,7 |
| $(C_2H_5)_2O$ | 0,65 | 20,3 | $(C_2H_5)_2NH$ | 0,662 | 20,1 |
| $HCOOCH_3$ | 0,624 | 22,2 | | | |

Мы видим, что здесь сопоставлены вещества, кипящие под атмосферным давлением при близких приведенных температурах $\tau = 0{,}62 \sim 0{,}67$. Для некоторых из перечисленных веществ (например, для галоидных производных бензола и некоторых сложных эфиров) нормальные точки кипения в шкале приведенных температур почти совпадают ($\tau = 0{,}64 \sim 0{,}65$). К тому же у этих веществ и критические давления различаются сравнительно мало ($p_к = 40 \sim 60$ *атм*). Для таких веществ нормальные точки кипения почти отвечают соответственным состояниям, да к тому же упомянутые вещества термодинамически почти подобны друг другу (что уже и было отмечено выше при обсуждении табл. 9). Таким образом, в указанных случаях сопоставление энтропий парообразования при

$p = 1$ *атм* почти удовлетворяет требованиям применимости формулы (8.33′).

Но если вещества термодинамически не сходны с перечисленными и (или же) приведенные температуры кипения, и приведенные давления у них имеют совсем другие значения, то по той же формуле (8.33′) «константы Трутона» для таких веществ могут оказаться больше или меньше, чем 21,0 *кал/моль*. Так, у органических кислот энтропия парообразования при 1 *атм* составляет 15 — 18 *кал/моль*, а у спиртов 25—28 *кал/моль*. Примеры такого рода представлены в табл. 14.

Таблица 14

**Приведенная температура кипения $\tau_{кип}$ и мольная энтропия испарения $L/T_{кип}$ некоторых жидкостей**

| Вещество | $\tau_{кип}$ | $L/T_{кип}$, *кал/моль* | Вещество | $\tau_{кип}$ | $L/T_{кип}$, *кал/моль* |
|---|---|---|---|---|---|
| Ne | 0,614 | 16,3 | $CH_3COOH$ | 0,658 | 14,9 |
| Ar | 0,579 | 17,8 | $C_2H_5COOH$ | 0,676 | 17,7 |
| Xe | 0,567 | 18,3 | $NH_3$ | 0,591 | 23,6 |
| $N_2$ | 0,618 | 17,3 | $H_2O$ | 0,576 | 28,3 |
| $O_2$ | 0,584 | 18,1 | NO | 0,680 | 27,5 |
| $F_2$ | 0,596 | 18,5 | | | |
| CO | 0,614 | 17,1 | $CH_3OH$ | 0,657 | 25,0 |
| $CH_4$ | 0,586 | 18,2 | $C_2H_5OH$ | 0,681 | 27,1 |
| $C_2H_6$ | 0,606 | 18,0 | $C_3H_7OH$ | 0,692 | 26,7 |
| HCOOH | — | 14,8 | | | |

Многие авторы пытались «уточнить» правило Трутона (8.33′) или, вернее, «расширить» его на все вещества. С этой целью было предложено около 20 формул. Из них Улих считает лучшей формулу Вартенберга

$$S_{пар} - S_{ж} = L/T_{кип} = 7{,}4 \lg T_{кип} + 2{,}0. \qquad (8.34)$$

По этой формуле при $T_{кип} \approx 300°$ получается $\Delta S_{исп} \approx 20$ *кал/моль*; для низкокипящих веществ $\Delta S_{исп} \approx 15 \div 17$ *кал/моль* и для высоких $T_{кип}$ $\Delta S_{исп} > 25$ *кал/моль*.

Большую известность приобрела также формула Кистяковского

$$L/T_{кип} \approx 4{,}57 \lg (82\, T_{кип}). \qquad (8.35)$$

Из сказанного выше, однако, ясно, что подобные попытки «уточнить» или «расширить» правило Трутона не имеют под собой реальной почвы; они не оправданы физическим смыслом исходного соотношения (8.33′).

Выражение (8.33) означает только то, что энтропии испарения $\Delta S_{исп}$ одинаковы для термодинамически подобных тел, когда мы сопоставляем их соответственные состояния. На указанное выражение можно смотреть так же, как на определение одного из критериев подобия (будем называть его *критерием Трутона*). Использование этого, казалось бы, удобного критерия затруднено, однако, тем, что он достаточно точен только для веществ, имеющих одинаковую в приведенных параметрах зависимость давления насыщенного пара от температуры.

На рубеже нашего века многие считали, что такая общая для всех веществ зависимость давления насыщенного пара от приведенной температуры

существует и определяется уравнением Ван-дер-Ваальса

$$-\lg \pi_{\text{пар}} = f\left(\frac{1}{\tau} - 1\right), \qquad (8.36)$$

где $f$ — предполагавшаяся универсальная константа; в действительности эта величина далеко не одинакова для разных тел ($f \approx 2{,}1 \div 4{,}2$) [1]. Поскольку величина $f$ не одинакова для разных веществ, а по (8.36) $f$ входит в показатель степени, то для термодинамически несходных веществ при равных $\tau$ значения $\pi_{\text{пар}}$ оказываются подчас весьма различающимися. Ван Лаар установил и исследовал параллелизм между константой Трутона (8.33′) и величиной $f$. Но вследствие неточности (8.33′) это уже не могло иметь практического значения.

А уравнение (8.36) действительно не является точным. Даже если попытаться для какого-либо рассматриваемого вещества выбрать наиболее подходящие значения $f$, то оказывается, что нужно еще считать величину $f$ зависящей от $\tau$ (имеющей минимум примерно при $\tau = 0{,}8$). Формулы, выявляющие эту $f = f(\tau)$ и, так сказать, дополняющие уравнение (8.36), были предложены Цедербергером и другими. Но формулы эти опять-таки оказались недостаточно точными и довольно громоздкими. Если же считать $f$ индивидуальной постоянной вещества, то вычисление по (8.36) приводит к значительным ошибкам, составляющим иногда (например, для Ar, $H_2$, $O_2$) вблизи нормальных точек кипения 20—30%. В логарифмическом графике, который мог бы иллюстрировать уравнение (8.36), такие неточности будут малозаметными, но различие $f$ для разных веществ проявится в неодинаковом для них наклоне кривых, которые должны были бы быть прямыми.

Величина $f$, если считать ее постоянной, может быть определена из (8.36), как это делал Надеждин, по нормальной точке кипения в абсолютной шкале $T_{\text{кип}}$, по критической температуре $T_{\text{к}}$ и критическому давлению $p_{\text{к}}$:

$$f = \frac{T_{\text{кип}}}{T_{\text{к}} - T_{\text{кип}}} \lg (p_{\text{к}}), \; атм. \qquad (8.37)$$

Для выражения зависимости давления насыщенного пара от температуры было предложено около 300 формул [В—12]. Некоторые из них заслуженно получили широкое применение. Но такой формулы, которая была бы удобнее, чем (8.36), для классификации веществ на группы термодинамически подобных и значительно точнее, чем (8.36), до недавнего времени не было. Решение этой задачи было в некоторой мере продвинуто диссертацией Н. И. Мельниченко.

В свете всей описанной ситуации приходится только удивляться, что длительно многие исследователи пытались «уточнить» или «расширить» правило Трутона (8.33′) в духе соотношений (8.34) и (8.35) вместо того, чтобы, следуя смыслу критерия (8.33), использовать значения $\Delta S_{\text{исп}}$ для уточнения термодинамической классификации веществ.

Среди множества химических соединений всегда можно найти такие, которые как бы подтверждают (8.34) или (8.35). Но обнаруживаются также и такие, которые опровергают эти выражения.

С большой пользой правило Трутона было проверено Герцем. Он выполнил расчеты и сопоставил $\Delta S_{\text{исп}}$ для $\tau = {}^2/_3$, ${}^3/_4$ и ${}^9/_{10}$. В том же аспекте исследовал это правило В. А. Киреев, сделавший ряд интересных выводов.

Обратимся еще раз к формуле (8.36). Она занимает своеобразное положение среди других формул теории соответственных состояний. Формулу (8.36) можно вывести из вполне точного уравнения Клапейрона — Клау-

[1] Значения $f$ приведены в т. 10 «Handbuch der Physik», стр. 189 и в справочниках.

зиуса (4.22)

$$L = (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}})\, T \frac{dp}{dT},$$

если (имея в виду температуры, низкие в сравнении с критической) считать, что допустимо: 1) пренебречь величиной $v_{\text{ж}}$ в сравнении с $v_{\text{пар}}$; 2) заменить $v_{\text{пар}}$ через $RT/p$; 3) рассматривать теплоту парообразования $L$ как величину, не зависящую от температуры ($L_0$). Тогда получаем

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{L}{Tp\,(v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}})} \approx \frac{L_0}{RT^2}.$$

Если теперь, несмотря на сделанные допущения, которые совершенно несправедливы при высоких $T$ и абсурдны при $T$, близких к $T_{\text{к}}$, мы все же рискнем проинтегрировать это уравнение от $T$ до $T_{\text{к}}$, то как раз и получим формулу Ван-дер-Ваальса (8.36):

$$\ln\frac{p}{p_{\text{к}}} = -\frac{L_0}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{к}}} - \frac{1}{T}\right) = \frac{L_0}{RT_{\text{к}}}\left(\frac{T_{\text{к}}}{T} - 1\right).$$

Получилось также выражение для постоянной $f$, которую можно вычислить, пользуясь правилом Трутона, если учесть, что для многих веществ приближенно $T_{\text{кип}} \approx {}^2/_3\, T_{\text{к}}$:

$$2{,}30\, f = \frac{L_0}{RT_{\text{к}}} = \frac{L_0}{T_{\text{кип}}}\frac{T_{\text{кип}}}{T_{\text{к}}}\frac{1}{R} \approx 21 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} \approx 7.$$

Отсюда следует, что $f \approx 3{,}05$, что соответствует среднему значению $f$, полученному применением формулы (8.36), которая хотя и не очень точна, но и не так плоха, как следовало бы ожидать по приведенному выводу ее.

Создается парадоксальное положение: упрощения, перечисленные выше, не только исключают переход к температурам, близким к критической, но означают, в сущности, полное игнорирование характерных свойств вещества на граничной кривой жидкость — пар. И тем не менее именно эти упрощения приводят к довольно универсальной формуле (8.36). Как это объяснить? Видимо, ошибки, вносимые «непозволительными» упрощениями, каким-то образом взаимно компенсируют друг друга. Но почему и как происходит такая компенсация, это, к сожалению, еще недостаточно изучено, хотя вопрос, несомненно, заслуживает внимательного анализа, в особенности в аспекте статистической механики.

Пока затронутый вопрос не решен с достаточной ясностью, упрощения такого рода, естественно, вызывают крайнее недоверие, тем более что в некоторых случаях они приводят к совершенно очевидным нелепостям. Об этом приходится говорить потому, что такой метод продолжают применять. Даже в самые последние годы он оказался использован, к сожалению, как основной метод для вычисления критических величин в одном из фундаментальных трудов по расчету термодинамических свойств веществ.

По формуле (8.36) в критической точке, т. е. при $\tau = 1$,

$$\left(\frac{d\pi}{d\tau}\right)_{\text{к}} = \frac{T_{\text{к}}}{p_{\text{к}}}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{к}} \approx f_e, \qquad (8.38)$$

где $f_e = 2{,}30\, f$. Указанная производная была вычислена для ряда веществ Надеждиным, Дитеричи и другими исследователями. Действительно оказалось, что во многих случаях она близка к 7 и имеет разброс приблизительно такой же, как и $f_e$: от 5,0 до 10,0. Естественно, для термодинамически сходных веществ производная (8.38) одинакова. Поэтому эту производную или более или менее точное выражение ее через $f_e$, вычисленное по (8.37), можно рассматривать как один из критериев подобия (критерий Дитеричи);

он практически, конечно, менее удобен, чем критерий Трутона (8.33), но зато отчетливее определяет принадлежность вещества к той или иной группе термодинамически подобных веществ. Здесь, впрочем, нужно подчеркнуть, что даже ограниченное подобие веществ, например только в отношении общего вида кривых $\pi_{пар} = F(\tau)$, нельзя установить по совпадению всего лишь одного критерия; подобие будет наблюдаться, если, кроме совпадения $f_e$, совпадают также (или близки) приведенные температуры плавления ($\tau_{пл}$), т. е., иначе говоря, должны совпадать или быть близкими температурные интервалы (в приведенной шкале) существования жидкости.

Нужно сказать, что вследствие несовершенства формулы (8.36) значения производной (8.38), вычисленные по экспериментальной кривой зависимости давления пара от температуры, в действительности далеко не всегда совпадают со средними значениями $f_e$ в формуле (8.36) или вычисленными по (8.37). В некоторых случаях (в частности, например, для диэтилового эфира) они отличаются на 10—15%. Поэтому при разработке детальной, строгой классификации веществ соотношение (8.38) правильно было бы расчленить на два относительно независимых условия подобия:

$$f = \text{idem},$$
$$\frac{T_к}{p_к}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_к = \text{idem}. \qquad (8.39)$$

Первое из этих выражений справедливо было бы назвать *критерием Ван-дер-Ваальса — Надеждина*, второе — *критерием Дитеричи*.

Рассмотрим еще несколько соотношений подобия. Для термодинамически подобных веществ должны (именно вследствие их подобия) совпадать зависимости приведенных объемов жидкости на граничной кривой от температуры: $\omega_ж = f(\tau)$ и, стало быть, должны совпадать и производные $d\omega_ж/d\tau$. Но $d\omega/d\tau = T_к/v_к \cdot dv/dT$. Значит, на граничной кривой для подобных веществ в соответственных состояниях

$$\frac{T_к}{v_к}\frac{dv}{dT} = \text{idem}. \qquad (8.40)$$

При подобии тел во всей ван-дер-ваальсовской области величина $\alpha^* T_к$, где $\alpha^*$ — коэффициент объемного теплового расширения, также должна быть для этих тел в соответственных состояниях одинаковой. Действительно, для двух веществ имеем $(\alpha^* T_к)' = \frac{1}{v'}\frac{dv'}{dT} T_к$ и при подстановке сюда соотношений (8.26) множители подобия $i$ сокращаются, что и дает для двух веществ $(\alpha^* T_к)' = \alpha^* T_к$. Таким образом, при широком подобии тел (а не только на граничной кривой) в их соответственных состояниях [1]

$$\alpha^* T_к = \text{idem}, \qquad (8.41)$$

Оба указанных соотношения проверялись Де Гееном, Ван-дер-Ваальсом и Надеждиным и позже другими авторами. При этом, как и следовало ожидать, обнаружилось, что оба соотношения хорошо подтверждаются внутри определенных групп веществ. Например, Надеждин показал, что для сложных эфиров (8.40) выполняется с большой точностью. Вообще формула (8.40) оказывается справедливой, когда сопоставляются вещества с одинаковыми или близкими критериями Трутона (8.33) и с одинаковыми критериями Матиаса (т. е. с одинаковыми постоянными в законе диаметров). Что же касается формулы (8.41), то она оправдывается в пределах, по-ви-

[1] Если обе части (8.41) умножить на $\tau$, то видно, что справедливо также $\alpha^* T = \text{idem}$.

димому, тех групп веществ, для которых одинаковы критерии Юнга, а также и Трутона, и близки приведенные температуры плавления. Поэтому (8.40) и (8.41) не приходится рассматривать как независимые условия подобия.

Рассмотрим еще отношение модуля всесторонней упругости $P$ (4.5) к критическому давлению (или, что то же, произведение сжимаемости на $p_к$). При подстановке в выражение $-\frac{1}{p'_к} v' \left(\frac{\partial p'}{\partial v'}\right)_{T'}$ соотношений (8.26) множители подобия $i$ тоже сокращаются, как и при выводе (8.41). Поэтому для термодинамически подобных тел в их соответственных состояниях

$$P_T/p_к = \text{idem}. \tag{8.42}$$

Хотя эта закономерность была подмечена столь же давно, как и (8.41), но кажется, что она еще недостаточно изучена и все еще мало используется. Нужно было бы прежде всего испытать (8.42) как условие подобия для не сильно сжатых жидкостей. Это формула является, по-видимому, одной из немногих, которые в какой-то мере охватывают не только ван-дер-ваальсовскую область, но также и бриджменовскую и даже дебаевскую.

Объем изложения не позволяет остановиться здесь на соотношениях для теплоемкостей, вязкости, поверхностного натяжения, скорости звука и других величин.

### 8.7. О подобии в дебаевской области

Критическая точка характеризует предел сосуществования жидкости и пара, и понятно, что свойства кристаллические тел никак не отражаются на значении $T_к$, $p_к$ и $v_к$. Поэтому для определения приведенных параметров твердых тел и в особенности монокристаллов критические величины совершенно не пригодны. Но температура плавления $T_{пл}$ зависит от межатомных взаимодействий строения кристалла. Вследствие этого естественно, что она фигурирует в некоторых соотношениях подобия твердых тел. Например, температура плавления входит в одну из самых давних закономерностей — в правило Пиктэ

$$\alpha T_{пл} = \text{idem}. \tag{8.43}$$

Пиктэ изучил и пытался уточнить его в 1879 г. Но еще за три года до него Де Геен опубликовал таблицы, подтверждающие (8.43). Грюнейзен показал, что в (8.43) под $\alpha$ нужно понимать средний коэффициент теплового расширения от 0° К до $T_{пл}$:

$$\frac{v_{пл} - v_{0\,°K}}{v_{0\,°K}} = \int_0^{T_{пл}} \alpha\, dT = \bar{\alpha} T_{пл} = \text{idem}. \tag{8.43'}$$

В таком виде правило Пиктэ для монокристаллов было теоретически выведено Тарасовым на основе двучленной формулы межатомного взаимодействия (8.21), и на основе очень убедительной динамической трактовки температуры плавления Тарасов вычислил константу Пиктэ для ионных кристаллов. Вслед за этим правило Пиктэ был детально проверено Клеммом, Билтцем и другими исследователями. В итоге с ясностью обнаружилось, что величину $\alpha T_{пл}$ можно рассматривать как один из критериев термодинамического сходства кристаллических тел («критерий Пиктэ»). Это видно из табл. 15.

Критерий $\alpha T_{пл}$ в значительной мере зависит от строения кристаллической решетки, но также и от энергии межчастичного взаимодействия и ее изменения при тепловом расширении. Поэтому, аналогично тому, как в ван-дер-ваальсовской области для подобия тел необходимо сочетание нескольких

Таблица 15

**Константы Пиктэ для некоторых веществ**

| Вещество | $\bar{\alpha}T_{пл}$ | Вещество | $\bar{\alpha}T_{пл}$ |
|---|---|---|---|
| **Металлы** | | **Тетрагалогениды** | |
| Li, Na, K, Rb, Cs [1] | 0,083—0,088 | $CCl_4$, $CBr_4$, $SiCl_4$, $SiBr_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, $SnJ_4$ | 0,11—0,12 |
| Cu, Ag, Fe, Co, Ni [2] | 0,064—0,068 | | |
| Ti, Au, Pt, Os | 0,053—0,055 | **Органические кислоты** в кристаллическом состоянии (одна группа) и некоторые **спирты** (бензиловый и др.) | 0,07—0,08 |
| Be, Mg, Zn [3] | 0,061—0,063 | | |
| | | **Органические кислоты** (другая группа) | 0,13—0,14 |

[1] Пространственно-центрированная кубическая решетка (A2).
[2] Гранецентрированная кубическая решетка (A1).
[3] Гексагональная решетка (A3).

совпадающих для этих тел критериев подобия, так и в дебаевской области одинаковое значение величин $\alpha T_{пл}$ еще не является достаточным основанием, чтобы признать кристаллические вещества термодинамически подобными друг другу.

Место, которое занимает в ван-дер-ваальсовской области критическая температура, принадлежит в дебаевской области не температуре плавления, а характеристической температуре $\Theta$, которую можно вычислить, пользуясь формулой Дебая:

$$\Theta = \frac{h}{k}\bar{u}\sqrt[3]{\frac{3N_A i}{4\pi v}}, \qquad (8.44)$$

где $h$ и $k$ — постоянные Планка и Больцмана, $N_A$ — число Авогадро, $i$ — число атомов в молекуле, $v$ — мольный объем и $\bar{u}$ — некоторая средняя скорость распространения колебаний, определяемая соотношением

$$\frac{1}{\bar{u}^3} = \frac{1}{3}\left(\frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3}\right); \qquad (8.45)$$

здесь $u_t$ — скорость распространения поперечных колебаний и $u_l$ — то же продольных.

Как известно, квантовая теория твердых тел позволяет вычислить все основные термодинамические величины (энергию, энтропию, свободную энергию, теплоемкости) твердых тел как функции приведенной температуры $T/\Theta$. (Эти формулы и таблицы к ним даны в гл. V.)

Обычно характеристическую температуру определяют сопоставлением теоретических кривых с экспериментальными данными. Чаще всего такое сопоставление проводят по кривым для теплоемкостей. Как видно из рис. 30, изохорная теплоемкость $C_v$ является однозначной функцией $T/\Theta$ для различных веществ; если бы мы нанесли на этот график данные для Hg, Cd, Na и Tl, то убедились бы, что они также лежат на общей кривой, расположенной несколько выше приведенной.

Нужно сказать, что характеристические температуры, определенные по наилучшему согласию вычисленных и экспериментальных величин $C_v$, иногда весьма заметно (на 5—10%) расходятся со значениями $\Theta$, которые получаются из упругих постоянных по формуле (8.44). Так, для меди из сопоставления кривых найдено $\Theta = 315$, тогда как по (8.44) $\Theta = 340 \div 350$.

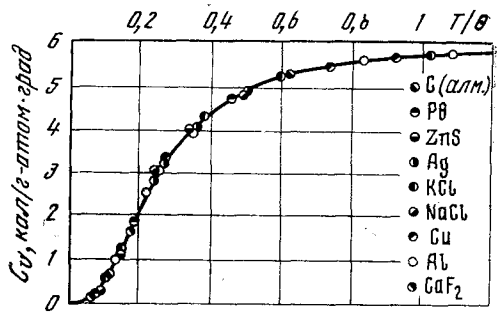



Рис. 30. Зависимость изохорной теплоемкости различных веществ от приведенной температуры $T/\Theta$

В связи с этим представляют интерес и приближенные полуэмпирические формулы, предложенные для вычисления $\Theta$, например, формула Линдемана

$$\Theta \approx 140 \sqrt{\frac{T_{пл}}{Mv^{2/3}}}. \qquad (8.46)$$

Здесь $M$ — молекулярный (или атомный) вес и $v$ — мольный (или атомный) объем. Формула Линдемана удовлетворительно определяет $\Theta$, но не в области самых низких температур. В области очень малых приведенных температур ($T/\Theta < 1/12$), где температурное изменение теплоемкости выражается предельными законами Дебая и Тарасова, следует пользоваться уточненными для этой области значениями $\Theta$, которые вычисляются: для обычных структур в согласии с законом кубов Дебая

$$C_v = 233{,}8 \cdot R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \qquad (8.47)$$

и для слоистых структур (слюда и т. п.) в согласии с законом Тарасова

$$C_v = 43{,}3 \cdot R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \qquad (8.48)$$

или для линейно-полимеризованных структур (каучук, многоатомные неразветвленные углеводороды) по другому закону Тарасова

$$C_v = 9{,}87 \cdot R \frac{T}{\Theta}. \qquad (8.49)$$

Заметим, что формула Линдемана (8.46) получается из формулы Дебая (8.44), когда продольная скорость звука $u_l$ значительно больше поперечной $u_t$; модуль сдвига $G$, определяющий $u_t$, связан эмпирической зависимостью с температурой плавления (наиболее точной для гранецентрированных решеток):

$$\frac{Gv}{T_{пл}} = \text{idem}. \qquad (8.49')$$

Пренебрегая в (8.45) членом с $u_l$, подставляя $u_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$, где $\rho = M/v$, и пользуясь (8.49'), приходим к (8.46).

По теории твердых тел, основанной на формуле (8.21) и на теореме о вириале, признаком термодинамического подобия твердых тел является, как показал Грюнейзен, идентичность безразмерной величины $\gamma$:

$$\gamma = \frac{P_T v \alpha^*}{C_v} = \text{idem}. \qquad (8.50)$$

Здесь $P_T$ — модуль всесторонней упругости и $\alpha^*$ — коэффициент теплового расширения.

Для некоторых групп металлов константа Грюнейзена $\gamma$ имеет следующее значение:

| Металл | $\gamma$ |
|---|---|
| Li, Na, K, Rb, Cs . . . . . | 1,2—1,4 |
| Mo, W, Ta, Fe, Co, Ni . . . . . | 1,6—1,9 |
| Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Al, Mn, Pb . . . . . | 2,0—3,0 |

Следует обратить внимание на то, что все металлы первых двух групп (для которых $\gamma < 2{,}0$) кристаллизуются в пространственно-центрированной кубической решетке (A2), тогда как металлы третьей группы имеют гранецентрированную решетку (A1). Из металлов, кристаллизующихся в гексагональной решетке (A3) и тетрагональной, для Zn, Cd, Tl, Sn $\gamma = 2{,}0 - 3{,}0$ (но для Mg $\gamma = 1{,}5$). Для Sb, Bi, Te $\gamma = 0{,}8 - 1{,}1$. Вычисления Грюнейзена и других показали, что для многих ионных кристаллов $\gamma = 1{,}6 \div 2{,}2$.

Нужно иметь в виду, что при низких температурах $C_p$ твердых тел, как установил Грюнейзен, изменяется параллельно коэффициенту теплового расширения $\alpha^*$; их отношение остается постоянной величиной, характерной для рассматриваемого вещества:

$$\frac{C_p}{\alpha^*} = \text{const} = \frac{P_0 v_0}{\gamma}. \tag{8.51}$$

Это выражение константы закона Грюнейзена следует из (8.50), если изотермический модуль упругости $P_T$ заменить адиабатным ($P_S = C_p/C_v\, P_T$) и учесть, что при $T \to 0°$ K $P_S \to P_T = P_0$.

Совмещая указанные выражения с формулой Линдемана, Грюнейзен предложил свою формулу для приближенного вычисления характеристической температуры твердых тел

$$\Theta \approx 14{,}2 \sqrt{\frac{1}{M v_0^{2/3}} \left(\frac{C_p}{\alpha^*}\right)_0}. \tag{8.52}$$

Константе Грюнейзена $\gamma$ уделялось немало внимания, и в ряде публикаций она была вычислена для монокристаллов различных веществ. Но вместе с тем, как это ни странно, не было проведено достаточно широкого и беспристрастного анализа фактов, способных выявить действительную роль постоянной $\gamma$. Далеко не все заключения о $\gamma$, высказанные Грюнейзеном, Борном и другими, справедливы. Для некоторых веществ $\gamma$ зависит от температуры даже в области глубокого охлаждения. И групповые значения $\gamma$, воспроизводимые многими авторами со времени публикаций Грюнейзена, часто оказываются ненадежными. В этом легко убедиться, используя формулу (8.52) применительно к металлам в виде, преобразованном по (8.51):

$$\Theta \approx 1390 \sqrt{\frac{P_T \delta}{A}}. \tag{8.52'}$$

Здесь $\delta$ — длина ребра в Å элементарного куба, содержащего один атом металла; $A$ — атомный вес металла; $P_T$ — модуль всесторонней упругости, выраженный в $10^{12}$ *дн/см*$^2$. Коэффициент формулы (8.52′) указан для среднего значения $\gamma = 2{,}18$, так как использование групповых или индивидуальных значений $\delta$ в (8.52′) не только не улучшает (кроме Fe, Cr и некоторых других металлов), но во многих случаях даже ухудшает результаты вычисления $\Theta$.

Обычно для теоретических расчетов $\gamma$ определяют соотношением

$$\gamma = -\frac{d \ln \Theta}{d \ln v}. \tag{8.53}$$

Оно устанавливает итоговую зависимость характеристической температуры от мольного объема — зависимость, которая вызвана влиянием межатомных расстояния на квазиупругую силу и соответственно на максимальную частоту колебаний.

Физически интереснее и термодинамически, пожалуй, яснее другое (эквивалентное) определение: величина $\gamma$ представляет собой отношение изохорного повышения давления, развиваемого телом, к увеличению плотности внутренней энергии в теле, вызванному нагреванием [1]:

$$\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial \frac{U}{v}}\right)_v . \qquad (8.53')$$

Из сделанных выше замечаний мы видим, что общепринятые трактовки подобия твердых тел не приходится считать безупречными. Даже использование характеристической температуры $\Theta$ сопряжено с осложнениями так как, в отличие от критической температуры (или даже $T_{пл}$), величина $\Theta$ не является строго фиксированной константой, характеризующей свойства вещества, но зависит от его теплового состояния и в особенности от его плотности. Ниже помещена табл. 16 наиболее применяемых сейчас значений $\Theta$ для металлов и некоторых ионных кристаллов (для некоторых веществ взяты средние значения из указываемых разными авторами). Почти все значения $\Theta$ в таблице получены сопоставлением расчетов с измеренными теплоемкостями тел.

Таблица 16

**Характеристическая температура $\Theta$ некоторых веществ**

| Вещество | $\Theta$ | Вещество | $\Theta$ | Вещество | $\Theta$ | Вещество | $\Theta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | 350 | Al | 380 | V | 380 | Pt | 225 |
| Na | 160 | La | 150 | Nb | 250 | | |
| K | 100 | Tl | 110 | Ta | 240 | LiCl | 450 |
| Rb | 65 | | | | | | |
| Cs | 45 | C (алмаз) | (1860—2000) | | | NaCl | 290 |
| | | Si | 660 | Cr | 480 | KCl | 235 |
| Cu | 315 | Ge | 375 | Mo | 380 | LiBr | 380 |
| Ag | 220 | Sn (серое) | 260 | W | 315 | NaBr | 280 |
| Au | 170 | Sn (белое) | 160 | U | 160 | KBr | 180 |
| | | Pb | 90 | | | | |
| Be | (1000) | Ti | 360 | Mn | 400 | LiJ | (300) |
| Mg | 350 | Zr | 270 | Fe | 400 | NaJ | 190 |
| Ca | 240 | Hf | 210 | Ru | 400 | KJ | 140 |
| Sr | 150 | Th | 150 | Os | 250 | AgCl | 180 |
| Ba | 110 | | | Co | 380 | AgBr | 145 |
| | | As | 290 | Rh | 350 | $CaF_2$ | 475 |
| Zn | 240 | Sb | 210 | Ir | 290 | $FeS_2$ | 645 |
| Cd | 175 | Bi | 120 | Ni | 390 | MgO | (1000) |
| Hg | 100 | | | Pd | 290 | | |

[1] Действительно, $\left(\frac{\partial \frac{U}{v}}{\partial p}\right) = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$; следовательно, по (8.53')

$$C_v = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v .$$

Заменяя здесь производную $(\partial p/\partial T)_v$ по соотношению (4.1), получаем (8.50).

Если энтропии термодинамически подобных твердых тел для приведенных состояний одинаковы (как это, видимо имеет место в ван-дер-ваальсовской области), то, казалось бы, и прирост энтропии при плавлении для них должен быть одинаков:

$$S_{ж} - S_{тв} = \text{idem}. \qquad (8.54)$$

Тогда естественно ожидать, что должно наблюдаться аналогичное правилу Трутона (8.33′) приближенное правило для энтропии плавления. Его называют *правилом Кромптона*. Но «постоянные Кромптона», т. е. $\Delta S_{пл}$, взятые не при одинаковых приведенных температурах $T/\Theta$, а при плавлении под давлением в 1 *атм*, различаются несравненно больше, чем «постоянные Трутона». Возможно, что разброс величин $\Delta S_{пл}$ объясняется сочетанием двух причин. Во-первых, если $T_{кип}$ по правилу Гульберга — Гюи приблизительно близки к соответственным температурам ($T_{кип} \approx {}^2/_3 T_к$), то ничего подобного не наблюдается для плавления, и поэтому сопоставление плавления при нормальном давлении далеко от правильного сопоставления при равенстве $T/\Theta$. Во-вторых, в случае плавления энтропия изменяется не только вследствие изменения объема (как это имеет место при кипении), но также и в связи с резким изменением упорядоченности размещения частиц. Этот «структурный дефект энтропии» еще мало изучен, но он составляет существенную часть $\Delta S_{пл}$. Поэтому более или менее удовлетворительное совпадение «постоянных Кромптона» может наблюдаться лишь при сравнении между собой веществ, не только вообще сходных по своим термодинамическим свойствам, но, в частности, кристаллизующихся в одинаковой решетке (тогда одинаковы и «структурные дефекты энтропии»). Подтверждением сказанному может служить табл. 17

Таблица 17

**Постоянные Кромптона $\Delta S_{пл} = L_{пл}/T_{пл}$ для некоторых веществ**

| Вещество | $\Delta S_{пл}$, *кал/град·г-атом* | Вещество | $\Delta S_{пл}$, *кал/град·г-атом* | Вещество | $\Delta S_{пл}$, *кал/град·г-моль* | Вещество | $\Delta S_{пл}$, *кал/град·г-моль* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Гранецентрированная кубическая решетка (A1)* | | | | *Другие группы* | | | |
| Cu | 2,3 | | | KOH | 2,6 | $SbCl_3$ | 8,75 |
| Ag | 2,2 | Pb | 2,0 | NaOH | 2,7 | $SbCl_5$ | 8,7 |
| Au | 2,4 | Co | 2,1 | RbOH | 2,8 | $HgJ_2$ | 8,5 |
| Pd | 2,2 | Ni | 2,4 | CsOH | 2,9 | $ZnCl_2$ | 9,3 |
| Pt | 2,55 | Al | 2,7 | HJ | 2,8 | $MnCl_2$ | 9,7 |
| *Пространственно-центрированная кубическая решетка (A2)* | | | | AgCl | 4,3 | $SbBr_2$ | 9,5 |
| | | | | RbCl | 4,5 | $AsBr_3$ | 9,2 |
| Na | 1,7 | Fe | 2,0 | CaO | 4,2 | $TeCl_4$ | 9,1 |
| K | 1,7 | Ca | 2,0 | KCl | 5,8 | $SnBr_4$ | 10,4 |
| Rb | 1,7 | Sr | 2,1 | NaJ | 5,6 | $SnJ_4$ | 10,7 |
| Cs | 1,65 | Mn | 2,3 | TlCl | 5,7 | $OsO_4$ | 10,9 |
| *Гексагональная решетка (A3)* | | | | $SnCl_2$ | 5,8 | $MgCl_2$ | 10,4 |
| | | | | $CdBr_2$ | 5,9 | $FeCl_2$ | 10,8 |
| Mg | 2,4 | Zn | 2,5 | $HgCl_2$ | 7,5 | $WCl_5$ | 10,0 |
| Cd | 2,45 | | | $HgBr_2$ | 7,7 | $Ba(NO_3)_2$ | 10,1 |
| | | | | $PbCl_2$ | 7,6 | | |
| | | | | $CoCl_2$ | 7,3 | | |

Теперь обратимся к самому важному вопросу теории подобия в дебаевской области. Ведь недостаточно же оперировать приведенной температурой $T/\Theta$ и не вводить приведенные давления и приведенный объем. Следовательно, необходимо решить вопрос: какое же именно состояние нужно выбрать в дебаевской области взамен критического состояния? Возможно, что лучшим окажется следующее решение этого нелегкого вопроса.

Назовем *фундаментальным состоянием вещества такое состояние, когда его абсолютная температура равна характеристической дебаевской температуре* $T = \Theta$ *и когда полный термодинамический потенциал, отнесенный к кристаллическому состоянию того же вещества при* $T = 0°$ K, *равен нулю.* Вероятнее всего, что именно это состояние в дебаевской области (а может быть, и в области сильно сжатых жидкостей) должно заменить при определении приведенных параметров критическое состояние ван-дер-ваальсовской области.

Рассмотрим подробнее указанное фундаментальное состояние вещества. Если обратиться к таблицам функций Дебая, то обнаруживается, что при $T/\Theta = 1$, т. е. при температуре фундаментального состояния, абсолютная энтропия вещества почти точно в два раза превышает термическую часть внутренней энергии:

$$S_{T=\Theta} \approx 2(U_\Theta - U_{0\,°\mathrm{K}}).$$

А так как полный термодинамический потенциал по сделанному выше определению фундаментального состояния равен нулю

$$Z_\Theta - U_{0\,°\mathrm{K}} = (U_\Theta - U_{0\,°\mathrm{K}}) - TS_\Theta + p_\Theta v_\Theta = 0, \qquad (8.55)$$

то, стало быть, давление в фундаментальном состоянии

$$p_\Theta = \frac{U_\Theta - U_{0\,°\mathrm{K}}}{v_\Theta}. \qquad (8.56)$$

По функции Дебая

$$U_\Theta - U_{0\,°\mathrm{K}} \approx 4{,}04 \cdot 3R \cdot \Theta = 100{,}8 \cdot \Theta \cdot 10^7 \ эрг/г\text{-}моль.$$

Если $v$ выражено в $см^3/г \cdot моль$, то для $p_\Theta$ в $кГ/см^2$ получаем

$$p_\Theta = \frac{1027\Theta}{v_\Theta}. \qquad (8.56')$$

Для сильно сжимаемых веществ вычисление $p_\Theta$ по (8.56) нужно проводить методом последовательных приближений с учетом экспериментальных данных по сжимаемости или соответствующих эмпирических формул, например формулы (8.20). Обычно (в частности, для металла) достаточно точным является второе приближение: если $v$ — мольный (атомный) объем при нормальных условиях и $1/P_T$ — сжимаемость, а $(p_\Theta)_1$ вычислено (в первом приближении) по (8.56) при замене $v_\Theta$ на $v$, то

$$p_\Theta \approx (p_\Theta)_1 \Big/ \left(1 - \frac{(p_\Theta)_1}{P_T}\right). \qquad (8.56'')$$

В табл. 18 приведены вычисленные указанным способом давления некоторых элементов в их фундаментальных состояниях.

Мы видим, что давления в фундаментальном состоянии металлов получаются большие. Но они составляют все же только сотые (редко — десятые) доли модуля всесторонней упругости $P_T$ тех же металлов. По величине отношения $p_\Theta/P_T$, выраженного в процентах (табл. 19), металлы делятся на несколько характерных групп.

Мне кажется, что, пользуясь представлением о фундаментальном состоянии вещества, приведенные величины в дебаевской области следует опре-

Таблица 18

**Давления $p_\Theta \cdot 10^3$ ($кГ/см^2$) некоторых элементов в их фундаментальных состояниях**

| Элемент | $p_\Theta$ | Элемент | $p_\Theta$ | Элемент | $p_\Theta$ | Элемент | $p_\Theta$ | Элемент | $p_\Theta$ | Элемент | $p_\Theta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | 35,6 | Sr | 4,7 | Al | 41,0 | Mo | 42,0 | Ge | ~28 | W | ~35 |
| Na | 8,1 | Ba | 3,05 | Pb | 5,7 | Mn | 56,5 | Zr | ~17 | Pd | ~35 |
| K | 2,8 | Zn | 28,2 | Cr | 71,5 | Fe | 59,0 | Hf | ~17 | Ir | ~35 |
| Rb | 1,3 | Cd | 14,0 | V | 47,5 | Co | 59,4 | V | ~17 | As | ~35 |
| Cs | 0,7 | Cu | 46,5 | Sn (белый) | 10,25 | Ni | 63,0 | Ta | ~24 | Si | ~56 |
| Mg | 27,7 | Ag | 22,6 | Sb | 12,25 | Pt | 25,5 | Nb | ~24 | Rh | ~42 |
| Ca | 9,8 | Au | 17,3 | | | Te | 9,5 | Ti | ~35 | Ru | ~50 |

делять аналогично (8.4), а именно

$$\tau = \frac{T}{\Theta}, \qquad \pi = \frac{p}{p_\Theta}, \qquad \omega = \frac{v}{v_\Theta}. \tag{8.57}$$

Только после всесторонних сопоставлений и связанных с ними расчетов выяснится, пригодны ли соотношения (8.57) и (8.55) — (8.56) служить основой учения о термодинамическом подобии в дебаевской области. Здесь можно было бы уже сейчас привести некоторые обнадеживающие результаты, но для окончательного решения вопроса они были бы недостаточны.

Таблица 19

**Отношение $p_\Theta/P$ для металлов**

| Металл | $\frac{p_\Theta}{P} \cdot 100$ | Металл | $\frac{p_\Theta}{P} \cdot 100$ |
|---|---|---|---|
| Li | 24,5 | Cr, Mn, Zn, Y | 4,0—4,6 |
| Na | 11,4 | Cu, Ba, Cd, Sr, Sb, Ge, Tl, Fe, Ni, Co | 3,1—3,5 |
| K | 8,8 | Ag, V, Ti, In, La, Zr, Sn, Bi, Hg | 2,0—2,8 |
| Mg | 7,8 | Au, Mo, Ta, Nb, Hf, Ru, Rh, Pd | 1,0—2,0 |
| Rb | 6,5 | Pt, Ir, W | <1,0 |
| Al, Cs, Te | 5,0—5,5 | | |

В последние десятилетия методы расчета, основанные на использовании и развитии принципа соответственных состояний, получили широкое распространение. Они успешно применяются как для термодинамических (сжимаемость, давление пара, теплоты фазовых превращений и т. д.), так и для нетермодинамических (коэффициенты теплопроводности, диффузии и т. д.) характеристик веществ. В ряде работ для уточнения результатов применения принципа соответственных состояний введен дополнительный параметр. Безразмерные характеристики стали вводить и для описания свойств многокомпонентных смесей. Эти методы освещены в книгах: *Ст. Бретшнайдер*. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. М.—Л., изд-во «Химия», 1966; *Р. Рид, Т. Шервуд*. Свойства газов и жидкостей (определения и корреляция). Гостоптехиздат, 1964. (*Прим. ред.*)

*ГЛАВА ДЕВЯТАЯ*

# ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

## 9.1. О возможных формах изложения. Принятые термины и обозначения

Если правильно выбрать систему независимых переменных и те функции, которые стоит детально исследовать, то термодинамику химических реакций можно изложить весьма компактно. Мне кажется, однако, что в данном обзоре нам не следует порывать с традиционным построением этой важной области термодинамики. Приходится считаться с тем, что здесь каждый подход имеет своих последователей. Некоторые трактовки сложились исторически и поэтому заслуживают внимания, другие представлены в фундаментальных монографиях. Было бы полезно сопоставить конкурирующие формы изложения. Но, к сожалению, их слишком много. Действительно, различные авторы принимают в качестве независимых переменных одну из следующих групп величин:

1) массы компонентов (мольные или же удельные);

2) мольные доли, т. е. отношение числа молей данного компонента к суммарному числу молей исходных веществ или же к суммарному числу молей реакционной смеси (что не одно и то же, если при реакции число молей изменяется);

3) мольновесовые концентрации, т. е. число молей данного компонента в весовой единице (например, в 1000 *г* реакционной смеси);

4) мольнообъемные концентрации, т. е. число молей данного компонента в единице объема, занятого реакционной смесью;

5) удельные (весовые или же объемные) концентрации;

6) парциальные давления компонентов в реакционной смеси;

7) летучести компонентов;

8) активности компонентов, т. е. для каждого компонента отношение его летучести в реакционной смеси к летучести того же компонента в некотором его условно выбранном «стандартном» состоянии.

Если учесть и варианты, это — 11 систем различного выбора аргументов. Но, кроме того, одни авторы исследуют в качестве функций выбранных аргументов максимальную изотермическую работу реакции, тогда как другие предпочитают все выводы формулировать для гиббсовских потенциалов. В итоге набирается более 20 конкурирующих форм изложения термодинамики и химических реакций. Нужно добавить еще, что нет достаточного единства ни в обозначениях величин, ни в терминах, ни даже в выборе алгебраических знаков для ряда величин.

Как известно, в термодинамике записывают реакции, происходящие при постоянном давлении, по схеме

$$\begin{pmatrix}\text{Энтальпия}\\ \text{исходных веществ}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Энтальпия}\\ \text{продуктов реакции}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Убыль энтальпии}\\ -\Delta H = \overline{Q}_p\end{pmatrix}.$$

Аналогично, с заменой энтальпии $H$ на внутреннюю энергию, записываются реакции, происходящие при постоянном объеме. Такая запись реакции соответствует сложившейся в термохимии традиции понимать под *тепловым эффектом реакции* у б ы л ь энтальпии (при $p = \text{const}$) или у б ы л ь внутренней энергии (при $v = \text{const}$). При этом величины энтальпии (или же

энергии) обозначают химическим символом («химической формулой») компонента $B_i$, проставляя перед этим символом число $\nu_i$, указывающее количество молей вещества $B_i$, участвующих в реакции при нормальном, стехиометрическом соотношении веществ. Таким образом, запись

$$\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \ldots = \nu_k B_k + \ldots + \nu_n B_n + \overline{Q}_p \qquad (9.1)$$

означает, что исходными веществами являются $B_1$, $B_2$, ..., $B_{k-1}$, а продуктами реакции $B_k$, ..., $B_n$, что эти вещества по стехиометрическому соотношению участвуют в реакции *с числами молей* $\nu_1$, $\nu_2$ и т. д. и что в процессе реакции при $p = \text{const}$ (независимо от того, происходит ли реакция равновесно или нет) выделяется теплота $\overline{Q}_p$.

Нужно сказать, что довольно многие авторы, игнорируя термины, принятые в термохимии, называют тепловым эффектом реакции не у б ы л ь энтальпии или энергии, а их п р и р а щ е н и е, т. е. $\Delta H$ (или $\Delta U$). Так поступают, по-видимому, потому, что в справочных таблицах унифицированно для всех величин приводятся алгебраические значения именно приращений. Но если тепловым эффектом называть не $-\Delta H$, а $+\Delta H$, то получается, что реакция, сопровождающаяся выделением тепла (экзотермическая), «должна считаться происходящей с отрицательным тепловым эффектом», а эндотермическая реакция, т. е. требующая затраты тепла, напротив, «происходящей с положительным тепловым эффектом». Такая терминология непривлекательна и даже противоречива. Уж если имеется намерение вместо величин $\overline{Q}_p$ и $\overline{Q}_v$ оперировать величинами $\Delta H$ и $\Delta U$, то последние лучше бы называть не тепловыми эффектами, а просто «дельта $H$» или «дельта $U$» (как это делал Льюис), или же *теплопоглощением реакции*. В руководствах Партингтона, Раковского, Киреева, Годнева и многих других, а также почти во всех публикациях по технической термодинамике удерживается то определение теплового эффекта (как убыли энтальпии или энергии), которое принято в данной книге.

Поскольку в термодинамике общепринято обозначать буквой $Q$ п о г л о щ е н н о е системой тепло, то для теплового эффекта приходится применять символ $\overline{Q}$, где черточка, поставленная над буквой (взамен минуса перед ней), напоминает, что величина $\overline{Q}$, в отличие от $-\overline{Q}$, означает в ы д е л е н н у ю системой теплоту.

Приведенную выше запись реакции (9.1) можно представить в следующем виде, (если химические символы $B_i$ заменить явным обозначением энтальпии ($p = \text{const}$) или внутренней энергии ($v = \text{const}$):

$$\Delta H = \sum \nu_i H_i, \qquad \Delta U = \sum \nu_i U_i. \qquad (9.2)$$

Ясно, что знак суммы здесь означает алгебраическое суммирование: из энтальпии (или энергии) продуктов реакции вычитается аналогичная величина исходных веществ. Иначе говоря, в (9.2) числа молей получающихся веществ считаются положительными, а числа молей исчезающих веществ — отрицательными.

При записи реакции необходимо указывать агрегатное состояние веществ, участвующих в реакции; для этого служат индексы: (г) — газ, (ж) или (l) — жидкость (liquidus), (т) или (s) — твердое тело (solidus).

Если ничего иного не было оговорено, то при записи (9.2) предполагается, что все исходные вещества взяты в изолированном друг от друга состоянии; то же — и продукты реакции. Однако нередко ту же самую по форме запись применяют и при другом соглашении, когда все вещества (и исходные и конечные) предполагаются взятыми в виде реакционной смеси. В случае смеси газов при небольших давлениях это обычно не составляет существенного различия, так как расчленение такой смеси на компоненты не сопряжено с заметной затратой энергии. Но для реакции в растворах различие

большое — на разность теплот растворения исходных продуктов и продуктов реакции. Еще больше это различие для реакций в расплавах. Поэтому в подобных случаях применяют дополнительные символы: (в.-р.) или (*aq*)— водный раствор и т. п. Дополнительные символы приходится применять также для обозначения кристаллических модификаций, причем существует соглашение, что если модификация не указана, то всегда имеется в виду та, которая наиболее устойчива при рассматриваемых значениях температуры и давления.

Температуру $T$ как величину, более всего определяющую ход процесса, всегда оговаривают особо. Здесь имеется в виду, если реакция равновесна, температура, при которой происходит реакция, если же реакция неравновесна, то — температура, при которой сопоставляются исходные вещества и продукты реакции.

Но относительно давления нужно сказать, что исходные вещества и продукты реакции не всегда считаются находящимися при том же давлении $p$, неизменность которого поддерживается при равновесном или неравновесном протекании реакции. Напротив, в уравнениях химической термодинамики часто предпочитают считать, что начальным состоянием исходных веществ и конечным состоянием продуктов реакции являются при любой температуре так называемые *стандартные состояния*. Это значит, что реакции предшествует перевод исходных веществ при $T=\text{const}$, из стандартных состояний с давлением $p^\circ$ к состоянию при нужном значении давления $p$ и что после реакции получившиеся вещества также переводят в их стандартное состояние. Все величины, относящиеся к стандартным состояниям, обозначают индексом нуль наверху (тот же индекс, поставленный внизу, обычно применяют для величин при 0° К).

Общепринято (по предложению Льюиса и Рендалла) считать *стандартным* состояние вещества, для любой температуры $T$, при давлении (точнее, летучести) в 1 *атм*, причем имеются в виду те агрегатные состояния или те модификации, которые при указанных условиях наиболее устойчивы. Так, в качестве стандартного состояния при комнатных температурах для ртути и брома принимают жидкое состояние, для йода — твердое, для хлора, фтора — газообразное, для углерода — графит, для олова — белое олово, для серы — ромбическую модификацию и т. п. Условие, что $p^\circ = 1$ *атм*, является достаточным для твердых и жидких (чистых) веществ. Но для газов (в целях существенного упрощения формул, что будет пояснено позже, в гл. X) принято дополнительное соглашение считать газ в стандартном состоянии идеальным газом или, пожалуй, правильнее сказать, принимать за стандартное состояние «идеализированное состояние данного газа» при его давлении (летучести) 1 *атм*. Под *идеализированным состоянием* здесь имеется в виду состояние, в котором газ строго следует уравнению Клапейрона — Менделеева и его энергия не зависит от плотности. Давление такого идеализированного состояния газа и называют его *летучестью*. Причем вообще под летучестью вещества в любой реальной фазе (т. е. взятого в виде жидкости, сжатого газа, твердого тела или компонента смеси) понимают давление идеализированного газового состояния того же вещества при термодинамическом равновесии идеализированной фазы и реальной фазы.

Термодинамическое равновесие означает равенство химических потенциалов. Стало быть, химический потенциал идеальногазового состояния вещества с летучестью $f$ при температуре $T$, равной (стр. 258) $\mu^\circ_{(T,f=1)} + RT\ln f$, вместе с тем равен химическому потенциалу $\mu_{(T,p)}$ реальной фазы того же вещества:

$$\mu_{T,\,p} = \mu^\circ_{T,\,f=1} + RT\ln f. \qquad (9.3)$$

Для газовых реакций, а также и для гетерогенных реакций достаточно того, что было уже сказано о выборе стандартных состояний. Но для реакций

в растворах существует дополнительное соглашение о веществах, которые рассматриваются в качестве растворенных. Что касается растворителя, то при крайнем разбавлении раствора его свойства совпадают в пределе со свойствами чистой фазы, и поэтому стандартное состояние растворителя — это его чистая фаза при летучести, равной 1 *атм*. Для растворенных веществ приходится, однако, выбирать стандартное состояние иначе. Для упрощения уравнений (см. стр. 351) здесь оказывается разумным примириться с небольшим усложнением в определении стандартного состояния. А именно стандартным для любой температуры считают такое идеализированное гипотетическое состояние растворенного вещества, когда оно: 1) подобно идеальному газу, 2) сохраняет нормальное взаимодействие с растворителем и 3) не имеет собственного межмолекулярного взаимодействия даже при значительной концентрации вплоть до одного моля в килограмме растворителя, что чаще всего и считают *стандартной концентрацией*. В этом определении следует, пожалуй, еще пояснить, что понимают под «сохранением нормального взаимодействия с растворителем». Это означает сохранение той энергии взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, которая свойственна при данной температуре предельно разбавленному раствору. Кроме того, имеется в виду, что растворенное вещество сохраняет и свойственные ему при крайнем разбавлении парциальные энтальпию и теплоемкость.

Соглашение о стандартных состояниях дополняется еще вторым общепринятым соглашением: считать температуру 25° С ($T_0$ = 298,16° К) *стандартной температурой*, т. е. температурой, для которой надлежит в первую очередь измерять и вычислять все термодинамические величины. Превышение энтальпии моля какого-либо чистого вещества (химического соединения) над энтальпией образующих его элементов, когда соединение и элементы сопоставлены при одинаковой температуре $T$ в их стандартных состояниях, обозначают через $\Delta H^\circ$; если же имеют в виду ту же величину, но не для произвольной температуры $T$, а для стандартной, то это *стандартная энтальпия образования* обозначается $\Delta H^\circ_{298}$. Аналогично для записи *стандартного полного термодинамического потенциала* химического соединения применяют обозначение $\Delta Z^\circ_{298}$.

Итак, согласно (9.2), энтальпия химических соединений в их стандартных состояниях определяется тепловым эффектом реакций их образования, взятым с обратным знаком. Так, при сгорании углерода выделяется 94,05 *ккал/моль* (если начальные и конечные вещества сопоставить при 25° С и летучести принять равными 1 *атм*):

$$\text{C (графит)} + \text{O}_2\,(\text{г}) = \text{CO}_2\,(\text{г}) + 94{,}05 \text{ ккал/моль}.$$

Стало быть, стандартная энтальпия $CO_2$ (в сравнении с энтальпией простых веществ) — величина отрицательная: $\Delta H^\circ_{\text{CO}_2} = -94{,}05$ *ккал/моль*. Отрицательные значения $\Delta H^\circ_{298}$ наблюдаются для большинства соединений.

Относительно небольшое число тщательно измеренных стандартных энергий и энтальпий образования важнейших соединений позволяет легко находить тепловые эффекты огромного числа реакций, которые получаются алгебраическим суммированием тепловых эффектов изученных реакций. Например, если к приведенному выше значению $\Delta H^\circ_{\text{CO}_2}$ добавить энтальпию образования воды в ее стандартном состоянии $\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -68{,}32$ *ккал/моль* и учесть, что энтальпия образования этилена положительна и равна $\Delta H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_4} = 12{,}5$ *ккал/моль*, то по этим данным легко вычислить теплоту сгорания этилена

$$\text{C}_2\text{H}_4\,(\text{г}) + 6\text{O}_2\,(\text{г}) = 2\text{CO}_2\,(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}\,(\text{ж}) + \overline{Q}_p.$$

Тепловой эффект этой реакции согласно (9.2) равен энтальпии образования

исходных веществ за вычетом энтальпии образования продуктов реакции

$$\overline{Q}_p = 12{,}5 + 2 \times 94{,}05 + 2 \times 68{,}32 = 337{,}24 \text{ } \textit{ккал/моль}.$$

Часто в действительности вычисления проводятся в обратном порядке: по измеренным теплотам сгорания вычисляют теплоту (энтальпию) образования. Допустим, что измерена для 25° С (и отнесена к стандартным состояниям) теплота сгорания этилового спирта

$$C_2H_5OH\,(ж) + 3O_2\,(г) = 2CO_2\,(г) + 3H_2O\,(ж) + 326{,}64 \text{ } \textit{ккал/моль}.$$

Отсюда, зная $\Delta H^\circ_{CO_2}$ и $\Delta H^\circ_{H_2O}$, легко вычислить стандартную теплоту образования спирта

$$\Delta H^\circ_{C_2H_5OH}\,(ж) = 326{,}64 - 3 \times 68{,}32 - 2 \times 94{,}02 = -66{,}36 \text{ } \textit{ккал/моль}.$$

Следовательно,

$$2C\,(\text{графит}) + 3H_2\,(г) + {}^1/_2\,O_2\,(г) = C_2H_5OH\,(ж) + 66{,}36 \text{ } \textit{ккал/моль}.$$

Во множестве простейших случаев определение мольных чисел $\nu_i$ в стехиометрических соотношениях не вызывает каких-либо затруднений. Однако иногда это связано с затруднениями, так как понятия «молекула» и «молекулярный вес» вовсе не столь очевидны, как это может показаться на первый взгляд. В парах и в жидкостях может происходить ассоциация молекул, а в газах при высоких температурах — их термическая диссоциация на атомы. Молекулы электролитов в растворах распадаются на ионы. В твердых телах в узлах кристаллической решетки могут находиться не молекулы и не ионы, а группы атомов. В подобных случаях определение понятия «молекулярный вес» подчас нуждается в существенном уточнении. Естественно, что это может отразиться и на определении стехиометрических мольных чисел. Явление ассоциации и диссоциации обычно рассматривают или как независимые химические реакции, или же как сопутствующие реакции. Но когда в системе участвуют твердые фазы переменного и сложного состава, такой подход не всегда оказывается удовлетворительным.

Упомянем еще некоторые термины и понятия, которые подробно будут рассмотрены в последующих разделах.

В качестве меры, определяющей, какая доля исходных веществ прореагировала, применяют особый параметр $\lambda$, изменяющийся от 0 до 1; это *пробег реакции*, или «степень полноты реакции» (как эту величину называют Де Донде и Пригожин). При заданных условиях в каждой реакции при некотором соотношении исходных и получающихся веществ наступает равновесие; если значение, которое при этом приобретает пробег реакции $\lambda$, обозначить через $\lambda_{равн}$, то последний, а не самый параметр $\lambda$, следовало бы называть *полнотой реакции*.

Для всех исследуемых реакций наряду с тепловым эффектом определяют также изменение полного термодинамического потенциала (или же, для реакций при неизменном объеме, свободной энергии $F$). Убыль полного потенциала определяет *максимальную работу* (сверх работы расширения), которая может быть произведена химической системой при равновесном превращении исходных веществ в продукты реакции:

$$A = -\Delta Z = -\sum \nu_i Z_i. \qquad (9.4)$$

Здесь, как и в (9.2), мольные числа под знаком суммы считаются положительными для получающихся веществ и отрицательными для расходуемых. Считают, что $A$ является мерой *химического сродства* исходных веществ друг к другу. Когда эти вещества и продукты реакции сопоставляются в их стандартных состояниях, то соответствующую величину $A^\circ_{298} = -\Delta Z^\circ_{298}$ называют *нормальным*, или же *стандартным*, сродством.

Химические реакции при постоянных $T$ и $p$ в газах или гетерогенные — с участием газовой фазы — удобно бывает расчленять на две части: 1) стандартно-основную реакцию при $T$ и $p^\circ$, когда реагирующие вещества берутся при $T$ в их стандартных состояниях, т. е. в идеализированно-газовых состояниях, с летучестью $f^\circ = p^\circ = 1$ *атм*; 2) изотермические процессы, переводящие исходные вещества из их идеализированно-газового состояния с давлением $p^\circ$ в реальное состояние с давлением $p$, а продукты реакции, наоборот, из реального состояния с давлением $p$ в идеальногазовое с давлением $p^\circ$. В соответствии с этим можно считать, что сродство реакции при неизменных $T$ и $p$, т. е. величина $A_T$, $= -\Delta Z_{T,p}$, состоит из двух частей: 1) сродства стандартной реакции ($\overset{\circ}{A}_T$) при $T$, отличающегося от стандартного сродства вследствие измененного значения температуры ($T$ вместо $T_0 = 298{,}16\,^\circ\mathrm{K}$) и 2) итоговой работы $A_{p,f^\circ}$ осуществления реальных состояний (для исходных веществ) и замены реальных состояний стандартными (для продуктов реакции), т. е.

$$A_{T,p} = \overset{\circ}{A}_T + A_{p,f^\circ}, \qquad (9{,}4')$$

что эквивалентно

$$\Delta Z_{T,p} = \Delta \overset{\circ}{Z}_{T,f^\circ} + \Delta\,[Z_{T,p} - \overset{\circ}{Z}_{T,f^\circ}]. \qquad (9.4'')$$

Работа химических сил, как правило, существенно превышает работу сил межмолекулярных взаимодействий. Поэтому в ориентировочных, грубо приближенных расчетах (а в практических приложениях они доминируют) часто пренебрегают величиной $A_{p,f^\circ}$ в сравнении с $\overset{\circ}{A}_T$, если только, конечно, не приходится рассматривать течение реакции при очень больших давлениях — порядка многих сотен или тысяч атмосфер.

Здесь не место обсуждать случаи, когда в опубликованных расчетах напрасно была отброшена величина $A_{p,f^\circ}$ или она была определена чрезмерно упрощенно, посредством столь грубых приемов, которые дают в сущности превратное представление об этой величине. Некоторые замечания по этому вопросу будут сделаны в разделе о вычислении летучести.

Нужно сказать, что и величинам $A$ и $\Delta Z$ также не повезло в отношении применяемых обозначений и выбора знака. Полный термодинамический потенциал часто вместо $Z$ обозначают через Ф. Некоторые авторы (Улих, Шоттки, Беневитц) для той же величины применяют обозначение $G$. Хуже, что вместо максимальной работы $A$ многие авторы (в том числе Шоттки, Улих, Планк, Эйкен, Карапетьянц) исследуют противоположную по знаку величину — приращение потенциала $\Delta Z$, поскольку именно оно (как и $\Delta H$) приводится в таблицах. Тогда, понятно, становится неудобным пользоваться термином «сродство»; ведь, действительно, пришлось бы говорить, что исходные вещества вступают в соединение тем интенсивнее, чем меньше их сродство. А это выглядело бы по меньшей мере странно. Некоторые авторы просто не хотят обращать внимание на эту несуразность. Другие обходят затруднение, по возможности совсем не применяя термина («сродство») или же, подобно Улиху, вводят уклончивое наименование величины ($-A$) — «работа реакции» (они имеют в виду «работу, затрачиваемую на проведение реакции», т. е. для реакций образования соединений, как правило, величину отрицательную).

## 9.2. Формула Кирхгофа и некоторые эмпирические соотношения для теплоемкостей

С изменением температуры изменяются энтальпии веществ, участвующих в реакции, а поэтому изменяется и тепловой эффект реакции. При $p = \mathrm{const}$ изменение энтальпии (а для $v = \mathrm{const}$ соответственно энергии) можно оценить, зная, как теплоемкость $C_p$ (или $C_v$) зависят от температуры.

Допустим, что интересующая нас химическая система по меньшей мере двухвариантна, т. е. что можно, в частности, изменять ее температуру, сохраняя неизменным суммарное давление (или объем). Допустим также, что явления не осложнены изменением в зависимости от температуры мольных чисел $\nu_i$ (вследствие ассоциации или диссоциации молекул). Тогда, дифференцируя (9.2) по $T$ при $p = \text{const}$ (или $v = \text{const}$) и учитывая, что $(\partial H_i/\partial T)_p = (C_p)_i$, а $(\partial U_i/\partial T)_v = (C_v)_i$, получаем формулы Кирхгофа

$$\left(\frac{\partial \overline{Q}_p}{\partial T}\right)_p = -\sum \nu_i (C_p)_i, \qquad \left(\frac{\partial \overline{Q}_v}{\partial T}\right)_v = -\sum \nu_i (C_v)_i. \tag{9.5}$$

Здесь, вследствие отрицательного знака перед символом алгебраической суммы, в правой части формул мы имеем сумму теплоемкостей исходных веществ за вычетом теплоемкостей продуктов реакции, причем все теплоемкости умножены на абсолютные значения мольных чисел.

Таким образом, если теплоемкость исходных веществ больше теплоемкости продуктов реакции, то с повышением температуры выделение тепла при реакции возрастает. Как правило, именно это и наблюдается для образования соединений в области не слишком высоких температур. Значительно реже встречается противоположный случай: теплоемкость продуктов реакции оказывается больше теплоемкости исходных веществ; тогда тепловой эффект реакции при повышенной температуре меньше, чем при низкой.

При некоторых реакциях (например, при неполном сгорании углерода в CO) тепловой эффект при повышении температуры сначала убывает, потом, выше 500° K, возрастает.

На первый взгляд может показаться, что случай, когда тепловой эффект не зависит или почти не зависит от температуры, является совершенно исключительным. При этом теплоемкость продуктов реакции должна быть равна теплоемкости исходных веществ. Однако именно такое соотношение теплоемкостей (правда, грубо приближенно) довольно часто наблюдается при комнатных температурах у многих твердых тел, если их рассматривать как соединение элементов, также взятых в твердом состоянии. Это, как известно, было подмечено еще Нейманом в 1831 г. и подробно изучено Коппом в 1864 г. Известно (и в свете формулы Кирхгофа весьма показательно), что Коппу, как и его позднейшим продолжателям, пришлось некоторым элементам приписать инкременты теплоемкостей, существенно отличающиеся от действительных теплоемкостей этих элементов в твердом состоянии. Современные кристаллофизические и кристаллохимические представления в сочетании с формулой (9.5) с достаточной ясностью подсказывают, как можно было бы уточнить правило Неймана — Коппа распределением твердых тел на несколько категорий по их термодинамическому подобию (и, в частности, по однотипной зависимости теплоты образования от температуры). Пожалуй, даже странно, что эта возможность не была использована.

Обстоятельные исследования профессора Харьковского университета А. П. Грузинцева по термодинамике реакций в твердых фазах, опубликованные в 1913—1915 гг., не решили упомянутой задачи. В последующие годы были подмечены некоторые закономерности (в особенности в связи с проверкой теории твердых тел Грюнейзена), но они остались разрозненными.

В практически наиболее важной области газовых реакций (а также и гетерогенных, когда решающую роль играют участвующие в реакции газы) для успешного применения формулы Кирхгофа, очевидно, необходимо знать, как изменяются теплоемкости газов при изменении температуры. Это необходимо также, как пояснено в последующих разделах, для интегрирования уравнений, определяющих химическое сродство и константы равновесия. Исследований как расчетно-теоретических, так и экспериментальных,

определяющих зависимость теплоемкостей разных газов от температуры, было проведено великое множество. Неоднократно создавались авторитетные комиссии для выявления лучших, наиболее точных формул для теплоемкостей. Тем не менее и сейчас все еще не легко сделать правильный выбор. При ближайшем рассмотрении оказывается, что данные разных авторов и даже рекомендуемые значения расходятся довольно значительно. Кроме того, если для решения одного круга задач важно иметь возможно более точную зависимость $(C_p)_i = f_i(T)$, хотя бы она и была сложной, то во множестве других случаев, напротив, важно, чтобы температурные зависимости теплоемкостей выражались, пусть приближенно, но предельно простыми соотношениями. И, наконец, пожалуй, для наиболее частых «сопоставительных расчетов» особенно важно, чтобы температурные функции теплоемкостей для разных газов были, по возможности, однотипными и отличались только значениями коэффициентов при сходных членах. В связи с этим для теплоемкостей при не слишком низких температурах считают удобным применять выражение

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \frac{a_{-2}}{T^2}, \qquad (9.6)$$

где $a_0$, $a_1$, $a_2$ и $a_{-2}$ — индивидуальные постоянные. Для довольно многих газов это выражение оказывается пригодным от комнатных температур до 2000—3000° К. При удачном выборе коэффициентов погрешность составляет обычно десятые доли процента, иногда 1—2%. В относительно небольшом интервале температур (9.6) применимо и для ряда твердых тел. Для некоторых веществ широкие температурные интервалы приходится делить на части и применять в каждой части температурного интервала свой набор коэффициентов. Иначе погрешность в определении теплоемкости может возрасти до 5—8%.

Ниже в табл. 20 приведены коэффициенты (9.6), рекомендованные (при $a_2 = 0$) в сводках Келли, Ланге и др. (цитировано по руководству М. Х. Карапетьянца [А—9, стр. 558]). Величина $C_p$ взята при постоянстве нормального давления и считается выраженной в *кал/град·моль*. Пределы применимости коэффициентов с удовлетворительной точностью указаны по абсолютной шкале.

Такие таблицы коэффициентов уравнений $C_p = f(T)$ чрезвычайно упрощают расчет очень многих химических реакций. Но что касается точности расчетов, то здесь, конечно, не приходится обольщаться: ошибки определения теплоемкостей могут компенсироваться, но могут и накапливаться. К тому же некоторые авторы, стремясь возможно более расширить температурные пределы применимости (9.6), дают такие наборы коэффициентов, которые довольно плохо воспроизводят изменение теплоемкости при нагревании (это замечание справедливо даже для такого простого газа, как окись азота при указанных выше значениях $a_0$, $a_1$, $a_{-2}$, рекомендуемых иногда до 2500° К).

Чтобы пояснить применение формулы (9.6) в сочетании с формулой Кирхгофа, выведем уравнение, приближенно определяющее зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Для этого интегрируем выражение (9.5), причем обозначим величину $\sum \nu_i (a_0)_i$ через $\Delta a_0$ и т. д. Получаем

$$(\overline{Q}_p)_T \approx (\overline{Q}_p)_{T_0} - \Delta a_0 (T - T_0) - \frac{\Delta a_1}{2}(T^2 - T_0^2) - \\ - \frac{\Delta a_2}{3}(T^3 - T_0^3) + \Delta a_{-2}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right). \qquad (9.7)$$

Если здесь $T_0^\circ$ — стандартная температура, то $(\overline{Q}_p)_{T_0}$ часто отождествляют с тепловым эффектом для веществ, взятых в их стандартном состоянии $(\overline{Q}_p^\circ)$.

Таблица 20

**Коэффициенты уравнения (9.6) для некоторых веществ**

| Вещество | $a_0$ | $a_1 \cdot 10^3$ | $a_2 \cdot 10^{-5}$ | Рекомендуемый температурный интервал, °К |
|---|---|---|---|---|
| *Простые вещества в газообразном состоянии* | | | | |
| $O_2$ | 8,27 | 0,26 | —1,88 | 300—1400 |
| | 8,64 | 0,20 | —1,03 | 1400—2000 |
| $H_2$ | 6,62 | 0,81 | — | 300—2000 |
| $Cl_2$ | 8,28 | 0,56 | — | 300—1500 |
| $S_2$ | 8,54 | 0,28 | —0,79 | 300—1500 |
| $P_2$ | 8,64 | 0,20 | —1,03 | 300—1500 |
| $N_2$ | 6,66 | 1,02 | — | 300—2000 |
| *Элементы в твердом состоянии* | | | | |
| C (графит) | 2,67 | 2,62 | —1,17 | 300—1000 |
| | 4,10 | 1,02 | —2,10 | 1100—2000 |
| S (ромб.) | 3,58 | 6,24 | — | 300—368 |
| Mg | 6,14 | 1,50 | —0,78 | 300—923 |
| Mn (α) | 5,70 | 3,38 | —0,38 | 300—1100 |
| Fe (α) | 3,37 | 7,10 | —0,43 | 300—1033 |
| Na | 5,00 | 5,36 | — | 300—371 |
| *Соединения в газообразном состоянии* | | | | |
| $H_2O$ | 7,00 | 2,77 | — | 300—1700 |
| CO | 6,60 | 1,20 | — | 300—1500 |
| $CO_2$ | 10,34 | 2,74 | —2,30 | 300—1500 |
| HCl | 6,70 | 0,84 | — | 300—1500 |
| $SO_2$ | 10,38 | 2,54 | —1,42 | 300—1500 |
| NO | 7,03 | 0,92 | —0,14 | 300—1500 |
| $CS_2$ | 13,75 | 0,49 | —3,38 | 300—1800 |

Полезно сопоставить расчет по формуле (9.7) с данными опыта. Например, рассмотрим реакцию C (графит) + $O_2$ (г) = $CO_2$ + $\overline{Q}_p$. Учитывая, что в данном случае все мольные числа равны единице, и пользуясь приведенными выше значениями коэффициентов $a_0$, $a_1$ и $a_{-2}$, находим

$$\Delta a_0 = 10{,}34 - 2{,}67 - 8{,}27 = -0{,}60,$$

$$\Delta a_1 = (2{,}74 - 2{,}62 - 0{,}26) \cdot 10^{-3} = -0{,}14 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta a_{-2} = (-2{,}30 + 1{,}17 + 1{,}88) \cdot 10^5 = +0{,}75 \cdot 10^5.$$

Подставим эти значения в (9.7) и учтем, что для стандартных условий тепловой эффект образования двуокиси углерода $\overline{Q}_p^\circ = 94\,052$ *кал/моль*. Тогда для зависимости теплового эффекта образования двуокиси углерода от температуры при нормальном давлении всех веществ получаем в (*кал/моль*):

$$\overline{Q}_{p\,(CO_2)} \approx 93\,615 + 0{,}60 \cdot T + 0{,}07 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0{,}75 \cdot 10^5 \frac{1}{T}.$$

При $T = 1000°$ К это дает $\overline{Q}_p \approx 93\,615 + 600 + 70 + 75 \approx 94\,360$, что только на 0,1% меньше наиболее вероятного наблюденного значения:

$\overline{Q}_p \approx 94\,460$ *кал/моль*. Нужно сказать, что для рассмотренной реакции температурное возрастание теплового эффекта невелико; для многих других реакций образования оно во много раз больше.

Для некоторых реакций уравнения $\overline{Q}_p = f(T)$, выведенные аналогичным способом, указывают на существование экстремума и позволяют вычислить температуру, которой соответствует максимум или минимум теплового эффекта. Такова, например, реакция образования CO; тепловой эффект ее минимален при температуре около 480° K.

### 9.3. Изотермическая теплота и изотермическая работа реакции

В химической термодинамике, кроме теплового эффекта реакций, приходится рассматривать также и совершенно иные тепловые характеристики, о которых, однако, говорят обычно только вскользь, так как вместо них полезнее изучать сопряженные с ними величины работы. Дело в следующем. Каждая реакция при некоторых условиях характеризуется определенной *изотермической* (или, как раньше предпочитали говорить, «скрытой») *теплотой реакции* $L$. Чтобы эта величина имела определенное значение, собственно, нет необходимости в изотермическом протекании всего химического процесса, во всех его стадиях; достаточно, чтобы одинаковой была температура в начальном и конечном состояниях всех веществ (т. е. исходных веществ до реакции и получившихся веществ после реакции). Величина $L$ определяется сопоставлением связанных энергий $TS$ реагирующих веществ (при одинаковых $T$) до и после реакции, причем общепринято понимать под $L$ п р и р а щ е н и е (а не убыль) связанной энергии

$$L = T\Delta S = T\sum \nu_i S_i \qquad (9.8)$$

(здесь, как и в формуле (9.2), мольные числа получающихся веществ считаются положительными, а исчезающих — отрицательными).

Хотя для вычисления $L$ и нет необходимости предполагать, что реакция происходит изотермично, но понятно: величина $L$ только тогда точно указывает теплоту, действительно поглощаемую химической системой при реакции, когда во всех стадиях процесс изотермичен (в противном случае фактически поглощаемое системой тепло не измеряется величиной $L$).

Однако, когда процесс полностью и строго изотермичен? Тогда, когда уравновешено не только наружное давление, развиваемое системой, но уравновешены все внутренние силы, возникающие в рассматриваемых нами сейчас системах вследствие химических причин. Но при такой полной равновесности процесса физически более интересной и с технической точки зрения более важной величиной является изотермическая работа $A$, производимая внутренними силами системы (т. е. производимая сверх работы расширения), а не получаемая системой теплота $L$. Поскольку к тому же величины $A$ и $L$ связаны простейшим соотношением (о котором сейчас будет сказано), то, естественно, что вычисляют и исследуют именно величину $A$, а не $L$.

Чтобы определить величину $A$, достаточно при одинаковых $T$ и $p$ сопоставить полный термодинамический потенциал совокупности исходных веществ и совокупности продуктов реакции. Убыль полного термодинамического потенциала $Z$ и определяет наибольшую работу сверх работы расширения, которую система способна произвести в изотермически-изобарном процессе при уравновешивании всех внутренних сил (см. формулу (9.4)). Отсюда очевидна простая связь

$$A = \overline{Q}_p + L. \qquad (9.9)$$

Для стандартно-основных реакций (см. стр. 298) это соответствует равенству

$$A^\circ_T = (-\Delta H^\circ_T) + T\Delta S^\circ_T. \qquad (9.10)$$

В таблицах термодинамических величин приводятся стандартные энтальпии и потенциалы образования соединений из простых веществ $\Delta H^\circ_{298}$ и $\Delta Z^\circ_{298}$; кроме того, всегда вычисляют и указывают *стандартные энтропии* $S^\circ_{298}$, т. е. абсолютные энтропии веществ при $T_0$ в их стандартных состояниях (по отношению к кристаллическим состояниям тех же веществ при 0° К). Не вкралась ли опечатка в приводимые числа и верно ли они согласованы друг с другом, это, пожалуй, всегда проще всего проверить именно посредством формулы (9.9). Например, для рассмотренной выше реакции образования $CO_2$ $\overline{Q}_p = -\Delta H^\circ = 94\,052$ *кал/моль*, стандартная энтропия $CO_2$ $S_{CO_2} = 51{,}06$ *кал/град·моль*, а стандартные энтропии графита и кислорода в тех же единицах 1,36 и 49,00, т. е. $\Delta S^\circ \approx 0{,}70$, и, следовательно, $L = TS_0\Delta^\circ \approx 208{,}4$ *кал/моль*. Отсюда для стандартного сродства $A^\circ_{298}$ кислорода и углерода при образовании $CO_2$ получаем по формуле (9.9) $A^\circ \approx 94\,052 + 208 = 94\,260$ *ккал/моль*. И действительно, табличное значение стандартного потенциала образования $CO_2$ составляет $\Delta Z^\circ = -94{,}260$ *ккал/моль*.

Согласно формуле (9.9) сродство $A$ может быть больше или же меньше, чем тепловой эффект $\overline{Q}_p$. Если в экзотермической реакции образования химического соединения энтропия соединения оказывается больше суммарной энтропии исходных веществ, то это означает, что при уравновешивании химических сил реакция становится эндотермичной (изотермически поглощенная теплота $L$ положительна) и тогда работа $A$ на величину $L$ превышает убыль энтальпии, т. е. тепловой эффект. К такой категории реакций и относится только что рассмотренный случай образования $CO_2$. Но при уравновешивании внутренних сил реакция может остаться экзотермичной ($L$ отрицательна) и тогда $A$ на величину $L$ оказывается меньше теплового эффекта. Именно это чаще всего и наблюдается в реакциях образования соединений.

Например, в реакции

$$2Ag\,(т) + \tfrac{1}{2}O_2 = Ag_2O + 7306\ кал/моль$$

при $T_0$ стандартная энтропия образующегося соединения составляет (в энтропийных единицах, т. е. *кал/град·моль*) 29,09 *э. е.*, тогда как энтропия в стандартном состоянии двух грамм-атомов серебра 20,41 *э. е.*, а энтропия половины моля кислорода 24,50 *э. е.*, т. е. энтропия уменьшается на 15,82 *э. е.* и, следовательно,

$$L^\circ = T_0\Delta S^\circ_{298} = -15{,}82\cdot 298{,}16 \approx -4720\ кал$$

Поэтому стандартное сродство в данном случае меньше теплового эффекта и составляет

$$A^\circ_{298} = 7306 - 4720 = 2586\ кал/моль.$$

Сопоставим сказанное в гл. VII об уравнении Гиббса — Гельмгольца с трактовкой химического средства $A$ как превышения максимально возможной работы системы над ее фактической работой расширения при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$, или, что то же, с трактовкой $A$ как убыли полного термодинамического потенциала (9.4). Из такого сопоставления сразу становится очевидным, что для величины $A$ уравнение Гиббса — Гельмгольца строго справедливо в его простейшей форме (см. уравнение (7.76′))

$$A = \overline{Q}_p + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p \qquad (9.11)$$

(в отличие от полной максимальной работы $A_{max}$, включающей и работу расширения $p\Delta v$, когда приходится учитывать оговорки, поясненные на стр. 298).

Здесь, естественно, может возникнуть недоумение: почему при традиционном упоминании по всем разделам термодинамики двух как бы «равноправных» значений изотермической работы — при $p = \text{const}$ ($A_p$) и $v = \text{const}$ ($A_v$) сейчас, в области химических приложений, речь идет все время только об изотермически-изобарной работе $A_p$, которая всюду здесь для краткости обозначена просто $A$. Объясняется это сочетанием двух причин. Во-первых, естественная и практически наиболее важная обстановка химических процессов создается именно условием неизменности давления на систему или сопоставлением всех реагирующих веществ до реакции и после нее не только при одинаковых температурах, но и при одинаковых давлениях. Только при расчете особых случаев реакций взрыва в неизменном объеме приходится вместо обычного условия $p = \text{const}$ применять условие $v = \text{const}$. Что же касается широчайше применяемых реакций в растворах, то хотя для них и допустимо пренебрегать работой изменения объема $p\Delta v$ (вследствие того, что $\Delta v$ мало́) и для вычисления объемных концентраций удобно считать, что $v = \text{const}$, но все эти реакции, строго говоря, поставлены в условия неизменности внешнего давления. Во-вторых, при трактовке химического сродства как ($A_{max} - A_{расш}$) условие $v = \text{const}$ приводит к полной идентичности сродства (обозначим его для этого случая через $A_v$) с максимальной, изотермической работой тоже т о л ь к о в н у т р е н н и х с и л, поскольку в данном случае работа расширения отсутствует.

Понятно, что величина $A_v$ определяется убылью свободной энергии: $A_v = -\Delta F$. Поэтому для $A_v$ согласно уравнению (7.74′) вместо уравнения (9.11) строго справедливо уравнение

$$A_v = \overline{Q}_v + T\left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_v, \tag{9.12}$$

а вместо (9.10)

$$A_v = \overline{Q}_v + L_v, \tag{9.13}$$

где $L_v$ — изотермически-изохорная теплота реакции, равная произведению абсолютной температуры на то приращение энтропии при реакции, которое соответствует неизменности объема системы.

Итак, как величина $A(= A_p)$, так и $A_v$ измеряют работу химических сил при изотермическом течении реакции. К этому нужно добавить, что полный термодинамический потенциал, убыль которого равна $A$, только на небольшой член $pv$ отличается от свободной энергии, убыль которой равна $A_v$. Из сказанного иногда поспешно заключают, что $A_p$ и $A_v$ — величины столь близкие, что их различием вообще якобы можно пренебрегать. Это, однако, не верно. Конечно, для исходных веществ при одинаковых начальных условиях потенциалы $Z$ и $F$ различаются мало (в особенности, если мало́ давление $p$ на систему). Но химический процесс может существенно отличаться от процесса при $v = \text{const}$. Различаются и состояния равновесия химической системы. Поэтому и конечные состояния получающихся веществ в этих двух процессах будут различаться для реальных фаз весьма заметно.

Только для смеси идеальных газов положение радикально упрощается. Если при реакции в идеальногазовой фазе суммарное число молей не изменяется, то постоянство $p$ при постоянстве $T$ приводит также к неизменности суммарного объема. Процесс становится изотермически-изобарно-изохорным, и поэтому величины $A_p$ и $A_v$ делаются тождественными.

Когда число молей в газовой реакции изменяется, то величины $A_p$ и $A_v$, понятно, не совпадают. Для идеальных газов соотношение между этими величинами нетрудно установить. Но та же задача становится сложной, если

требуется тщательно учесть реальные термодинамические свойства веществ.

За исключением отдельных, специальных случаев, вычисление изотермически-изохорной работы реакции $A_v$ мало интересует химиков. Это своеобразно отразилось в том, что не все авторы руководств по химической термодинамике считают нужным говорить о различии величин $A$ и $A_v$. Так, например, даже в таком фундаментальном курсе, как «Химическая термодинамика» Г. Улиха [Е—11], величины $A$ и $A_v$ обозначены просто одним символом ($\overline{K}$), и только при весьма внимательном чтении можно понять (из сводки формул перед § 10), что для реакций при $p = \text{const}$ и $v = \text{const}$ один и тот же символ $\overline{K}$ означает все же разные величины.

Думается, однако, что неправильно затушевывать различие величин $A_p$ и $A_v$. Они входят симметрично в некоторые уравнения термодинамики. Но их, так сказать, удельный вес в термодинамике далеко не одинаков, настолько не одинаков, что фактически все внимание уделяется только одной из них — величине $A$ ($=A_p$), которая действительно является удобной мерой химического сродства.

### 9.4. Зависимость химического сродства от температуры

Для стандартно-основных реакций зависимость сродства $A°$ от температуры (при неизменности давления) может быть установлена по формуле (9.10). Допустим, например, что для теплоемкостей принято выражение (9.6). Тогда тепловой эффект как функция температуры определяется формулой (9.7). Что же касается изотермической теплоты реакции $L° = T\Delta S°$, то, поскольку $C_p = T\,(\partial S/\partial T)_p$ (4.8″), интегрируя $C_p/T$ согласно (9.6), находим

$$S°_T = S°_{T_0} + a_0 \ln\frac{T}{T_0} + a_1 (T - T_0) + \frac{a_2}{2}(T^2 - T_0^2) - \frac{a_{-2}}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_0^2}\right), \quad (9.14)$$

откуда для изотермической теплоты реакции $L$

$$L° = T\Delta S°_T = T\sum \nu_i (S°_0)_i + \Delta a_0 T \ln\frac{T}{T_0} + \Delta a_1 T (T - T_0) + \\ + \frac{\Delta a_2}{2} T (T^2 - T_0^2) - \frac{\Delta a_{-2} T}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right). \quad (9.15)$$

Теперь, чтобы найти зависимость сродства $A$ от температуры при каком-либо заданном давлении, остается сложить согласно (9.10) выражения (9.7) и (9.15). При этом введем обозначения $(\overline{Q}°_p)'$ и $J'$:

$$\overline{Q}°_p + \Delta a_0 T_0 + \frac{\Delta a_1}{2} T_0^2 + \frac{\Delta a_2}{3} T_0^3 - \frac{\Delta a_{-2}}{T_0} = (\overline{Q}°_p)',$$

$$T\left[\sum \nu_i (S°_0)_i - \Delta a_0 (1 + \ln T_0) - \Delta a_1 T_0 - \frac{\Delta a_2}{2} T_0^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2}\frac{1}{T_0^2}\right] = TI. \quad (9.16)$$

Величина $(\overline{Q}°_p)'$ означала бы тепловой эффект при 0° К, если бы примененное для теплоемкостей выражение (9.16) было справедливо не только при средних и высоких температурах (в интервале от $T_0 = 298{,}16°$ К до $T$), но также и при самых низких температурах, вплоть до 0° К. Но для низких температур формула (9.6) непригодна. Поэтому $(\overline{Q}°_p)$ нельзя отождествлять с тепловым эффектом при 0° К. Это просто эмпирическая константа, зависящая от выбранного выражения для теплоемкостей. Величины $I$ для реакций образования соединений называют *условными химическими посто-*

*янными* при относительно высоких температурах. Эпитет «условные» подчеркивает их отличие от «истинных» химических постоянных, фигурирующих в аналогичных, но теоретически более обоснованных выражениях химического сродства (см. гл. VI).

При введенных обозначениях для зависимости $A^\circ$ от $T$ получается следующее уравнение:

$$A^\circ_T = (\overline{Q}^\circ_p)' + \Delta a_0 T \ln T + \frac{\Delta a_1}{2} T^2 + \frac{\Delta a_2}{6} T^3 - \frac{\Delta a_{-2}}{2} \frac{1}{T} + IT. \qquad (9.17)$$

Если исходить из эмпирической зависимости $C_p = f(T)$, несколько отличающейся от (9.6), то это, конечно, соответственно изменяет вид уравнения (9.17), но изменяет его в сущности в деталях. В совокупности уравнения типа (9.17) вместе с соотношением между химическим сродством $A^\circ$ и константой равновесия $K_p$ исторически сыграли решающую роль в развитии химической термодинамики.

Часто уравнение (9.17) применяют в упрощенном виде. А именно предполагают, что для разности теплоемкостей получающихся и исходных веществ величины $\Delta a_1$, $\Delta a_2$, $\Delta a_{-2}$ пренебрежимо малы, что действительно должно иметь место для веществ с одинаковым видом кривых $C_p = f(T)$. Такое предположение соответствует линейной зависимости теплового эффекта от температуры $\overline{Q}_p = \overline{Q}^\circ_p + \Delta a_0 (T - T_0)$. В реакциях образования хорошо изученных веществ это наблюдается редко (если говорить о температурных интервалах не в десятки градусов, а в 500—1000°). Тем не менее для малоизученных веществ не остается ничего другого, как прибегать к таким крайним упрощениям. Некоторого уточнения можно достигнуть при этом, считая, что $\Delta a_0$ изменяется ступенчато при переходе от одного интервала температур к другому. Такой метод расчета $A^\circ$ был разработан и пропагандировался Г. Улихом.

Полезно также обратить внимание, что если бы тепловой эффект вовсе не зависел от температуры в интервале от $T_0$ до $T$, то сродство по (9.17) в этом интервале изменялось бы линейно с изменением абсолютной температуры

$$A^\circ \approx \overline{Q}^\circ_p + T \sum \nu_i (S^\circ_p)_i. \qquad (9.17')$$

В действительности тепловой эффект реакции почти всегда в той или иной мере изменяется с изменением температуры. Поэтому двучленная формула вида (9.17′) оказывается более точной, если для величин $\overline{Q}_p$ и $\Delta S$ взять их средние значения, а именно — средние для того интервала температур, в пределах которого мы хотели бы приближенно проследить за изменением сродства по простому двучленному выражению

$$A^\circ_T = (\overline{Q}^\circ_p)_{\text{ср}} + T (\Delta S^\circ)_{\text{ср}}. \qquad (9.17'')$$

В практике расчетов две главные константы уравнения (9.17) $I$ и $(\overline{Q}^\circ_p)'$ удобно бывает определять графически. Для этого все члены уравнения (9.17) нужно разделить на $T$ и переписать его так:

$$\frac{A^\circ_T}{T} - \Delta a_0 \ln T - \frac{\Delta a_1}{2} T - \frac{\Delta a_2}{6} T^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2} \frac{1}{T^2} = y = (\overline{Q}^\circ_p)' \frac{1}{T} + I.$$

Очевидно, что если на оси абсцисс отложить обратные значения абсолютной температуры, а на оси ординат — указанные величины $y$, то получается прямая. Тангенс угла, образуемого этой прямой с осью абсцисс, равен $(\overline{Q}^\circ_p)'$, а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен $I$. Понятно, что для построения такой диаграммы необходимы по меньшей мере два измерения $A^\circ$ при возможно более различающихся значениях $T$.

Уравнение (9.17) часто записывают в несколько ином виде, а именно, не обособляя члены, содержащие $T_0$, и не вводя величины, обозначенные выше через $(\overline{Q}_p^\circ)'$ и $I$. Нетрудно видеть, что тогда сумму выражений (9.7) и (9.15) можно представить следующим образом:

$$A_T^\circ = (\overline{Q}_p^\circ)_{298} + T\,(\Delta S^\circ)_{298} + T\,(M_0\Delta a_0 + M_1\Delta a_1 + M_2\Delta a_2 + M_{-2}\Delta a_{-2}), \quad (9.18)$$

где $M_i$ — температурные функции. Они были вычислены для разных температур М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом и приведены в табл. 21.

Таблица 21

**Константы уравнения (9.18)**

| $T$, °К | $M_0$* | $M_1\cdot10^{-3}$** | $M_2\cdot10^{-3}$*** | $M_{-2}\cdot10^{5}$**** | $T$, °К | $M_0$* | $M_1\cdot10^{-3}$** | $M_2\cdot10^{-3}$*** | $M_{-2}\cdot10^{5}$**** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 300 | 0,000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 1700 | 0,9162 | 0,5780 | 0,4424 | 0,3824 |
| 400 | 0,0392 | 0,0130 | 0,0043 | 0,0364 | 1800 | 0,9635 | 0,6265 | 0,5005 | 0,3915 |
| 500 | 0,1133 | 0,0407 | 0,149 | 0,0916 | 1900 | 1,009 | 0,6752 | 0,5619 | 0,3998 |
| 600 | 0,1962 | 0,0759 | 0,0303 | 0,1423 | 2000 | 1,0525 | 0,7240 | 0,6265 | 0,4072 |
| 700 | 0,2794 | 0,1153 | 0,0498 | 0,1853 | 2100 | 1,094 | 0,7730 | 0,6948 | 0,4140 |
| 800 | 0,3597 | 0,1574 | 0,0733 | 0,2213 | 2200 | 1,134 | 0,8220 | 0,7662 | 0,4203 |
| 900 | 0,4361 | 0,2012 | 0,1004 | 0,2521 | 2300 | 1,173 | 0,8711 | 0,8411 | 0,4260 |
| 1000 | 0,5088 | 0,2463 | 0,1134 | 0,2783 | 2400 | 1,210 | 0,9203 | 0,9192 | 0,4314 |
| 1100 | 0,5765 | 0,2922 | 0,1652 | 0,2988 | 2500 | 1,246 | 0,9696 | 1,0008 | 0,4363 |
| 1200 | 0,6410 | 0,3389 | 0,2029 | 0,3176 | 2600 | 1,280 | 1,0189 | 1,0856 | 0,4408 |
| 1300 | 0,7019 | 0,3860 | 0,2440 | 0,3340 | 2700 | 1,314 | 1,0683 | 1,1738 | 0,44505 |
| 1400 | 0,7595 | 0,4336 | 0,2886 | 0,34835 | 2800 | 1,346 | 1,1177 | 1,2654 | 0,4490 |
| 1500 | 0,8141 | 0,4814 | 0,3362 | 0,3610 | 2900 | 1,3775 | 1,1672 | 1,3603 | 0,4527 |
| 1600 | 0,8665 | 0,5296 | 0,3877 | 0,3723 | 3000 | 1,408 | 1,2166 | 1,4585 | 0,4562 |

* $(M_0)_{T\leqslant 1600} \cong 0{,}0007\cdot T - 0{,}20$.

** $M_1 = \dfrac{(T-298{,}2)^2}{2T}$.

*** $M_2 = \dfrac{T^2}{6} + \dfrac{298{,}2^3}{3T} - \dfrac{298{,}2^2}{2} = \dfrac{T^2}{6} + \dfrac{8835100}{T} - 44450$.

**** $M_{-2} = \dfrac{(T-298{,}2)^2}{2\cdot 298{,}2^2\cdot T^2} = \dfrac{(T-298{,}2)^2}{177800\cdot T^2}$.

Иногда зависимость $A$ от $T$ нужно знать с большей точностью. С этой целью детально исследуют температурное изменение теплоемкостей реагирующих веществ. По результатам таких измерений подчас удобнее проводить графическое интегрирование. В других случаях удается отыскать достаточно совершенную эмпирическую формулу $C_p = f(T)$. Понятно, что тогда вместо уравнения (9.17) нужно применять аналогичное уравнение в общем виде. Его легко получить, повторяя приведенные рассуждения, но не прибегая к формуле (9.6) и не вводя предположений об идеальногазовом состоянии реагирующих веществ.

Из формулы Кирхгофа (9.5) следует, что

$$\overline{Q}_p = \overline{Q}_0 - \int_{T_0}^{T} \Sigma\, \nu_i\, (C_p)_i\, dT.$$

С другой стороны, для определения изотермической теплоты реакции (9.8) из соотношения (4.8″) имеем

$$S_{(T,\,p)} = S_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T}\, dT$$

и, стало быть,

$$L = T\Sigma\nu_i(S_0)_i + T\int_{T_0}^{T}\frac{\Sigma\nu_i(C_p)_i}{T}dT.$$

(Здесь и далее энтропия при $T_0$ и $p$ обозначена через $S_0$.) Нужно обратить внимание на то, что в только что приведенном выражении для $L$ первый член в правой части не представляет собой изотермическую теплоту реакции $L_0$ при $T_0$ и $p$. Действительно, $L_0 = T_0\Sigma\nu_i(S_0)_i$, тогда как

$$T\sum\nu_i(S_0)_i = L_0\frac{T}{T_0} = L_0 + L_0\frac{T-T_0}{T_0} = L_0 + (T-T_0)\sum\nu_i(S_0)_i.$$

Следовательно, учитывая (9.9), имеем

$$A = A_0 + (T-T_0)\sum\nu_i(S_0)_i - \int_{T_0}^{T}\sum\nu_i(C_p)_i\,dT + T\int_{T_0}^{T}\frac{\sum\nu_i(C_p)_i}{T}dT. \quad (9.19)$$

Здесь $A_0$ означает сродство при $T_0$ и давлении $p$; $A$ — сродство при $T$ и том же давлении $p$.

Это уравнение можно было бы получить прямо из выражения полного термодинамического потенциала (6.11) и определения $A$ как убыли $Z$. Уравнение (6.11) выведено на основе закона Нернста, и соответственно в нем в качестве нижнего предела интегрирования принята температура 0° К. Но если интервал интегрирования от 0° К до $T$ разбить на две части, от 0° К до $T_0$ и от $T_0$ до $T$, то из уравнения (6.11) следует, что

$$Z_{T,p} = Z_0 - (T-T_0)S_0 + \int_{T_0}^{T}C_p\,dT - T\int_{T_0}^{T}\frac{C_p}{T}dT. \quad (9.20)$$

После умножения (9.20) на мольные числа и алгебраического суммирования (с переменой на обратные всех знаков) получаем (9.19). Этот способ обоснования уравнения (9.19) позволяет применить к нему все сказанное на стр. 192 о преобразовании формулы (6.11), или теперь (9.20), к двойным интегралам. Так, руководствуясь формулой (6.12) вместо (6.11), можно написать

$$A = A_0 + (T-T_0)\sum\nu_i(S_0)_i + T\int_{T_0}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{T_0}^{T}\sum\nu_i(C_p)_i\,dT. \quad (9.21)$$

Когда известна зависимость теплоемкостей от температуры, то понятно, что удобнее пользоваться (9.19). Но если известна зависимость от температуры энтальпии $H_i$ каждого из реагирующих веществ или же в целом теплового эффекта реакции, то удобнее применять уравнение (9.20), которое согласно уравнению (6.12) можно переписать так (при $p$ = const):

$$A = A_0 + (T-T_0)\sum\nu_i(S_0)_i - T\int_{T_0}^{T}\frac{\overline{Q}_p - \overline{Q}_0}{T^2}dT, \quad (9.22)$$

или же

$$A = -\sum\nu_i(H_0)_i + T\sum\nu_i(S_0)_i + \sum\nu_i T\int_{T_0}^{T}\frac{H_i - (H_0)_i}{T^2}dT. \quad (9.22')$$

Здесь $H_i$ — энтальпия $i$-го вещества при $T$ и $p$, а $(H_0)_i$ — она же при $T_0$ и $p$; $\overline{Q}_p$ и $\overline{Q}_0$ — тепловые эффекты реакции соответственно при $T$ и $T_0$.

Во многих руководствах по термодинамике уравнение (9.22) выводится интегрированием уравнения Гиббса — Гельмгольца и приводится в несколько иной записи. Из уравнения Гиббса — Гельмгольца (9.11) следует, что

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p - \frac{A}{T^2} = -\frac{\overline{Q}_p}{T^2}.$$

Но левая часть здесь представляет производную по температуре от $A/T(p = \text{const})$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)_p = -\frac{\overline{Q}_p}{T^2}.$$

Интегрируя это соотношение, получаем

$$\left(\frac{A}{T} - \frac{A_0}{T_0}\right)_p = -\int_{T_0}^{T} \frac{\overline{Q}_p}{T^2}\,dT. \qquad (9.23)$$

Может показаться, что (9.22) и (9.23) разные уравнения. В действительности это лишь различная запись одного и того же уравнения. Убедиться в этом нетрудно [1].

По приведенным выше способам вывода уравнений (9.19) — (9.23) ясно, что нижний предел интегрирования $T_0$ в этих уравнениях остается произвольным. Чаще всего под $T_0$ понимают стандартную температуру. Но при желании можно принять $T_0 = 0°$ K; понятно, что тогда и $A_0$, $H_0$, $S_0$, $\overline{Q}_0$ будут также соответствовать 0° K при давлении $p$.

### 9.5. Формула Кирхгофа для изотермической теплоты

Для завершения разбора зависимости от температуры основных величин химической термодинамики $\overline{Q}_p$, $L$ и $A$ остается сопоставить формулу Кирхгофа (9.5) с аналогичным выражением для изотермически-изобарной теплоты $L$ химического процесса. Дифференцируя $L = T\Delta S$ по $T$ при $p = \text{const}$ и принимая во внимание, что $\Delta S = \sum \nu_i S_i$, получаем

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_p = \Delta S + T\sum \nu_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial T}\right)_p.$$

Но $T\,(\partial S/\partial T)_p = C_p$, а $\Delta S = L/T$, следовательно,

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_p - \frac{L}{T} = \sum \nu_i (C_p)_i. \qquad (9.24)$$

---

[1] В (9.22) первые два члена можно записать так, как это сделано в (9.22′):

$$A_0 + (T - T_0)\,\Delta S_0 = \overline{Q}_0 + T\Delta S_0 = \overline{Q}_0 + L_0 \frac{T}{T_0}.$$

Далее, поскольку $\overline{Q}_0$ не зависит от $T$, то интеграл в (9.22) можно представить так:

$$-T\int_{T_0}^{T} \frac{\overline{Q}_p}{T^2}\,dT + \overline{Q}_0 T\int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T_2}.$$

Второй член здесь равен $-Q_0 T\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = -\overline{Q}_0 + \overline{Q}_0 \frac{T}{T_0}$. Объединяя эти величины с первыми двумя членами, мы видим, что $\overline{Q}_0$ сокращается и остается $(\overline{Q}_0 + L_0)\frac{T}{T_0}$ и т. е. $A_0 \frac{T}{T_0}$, что и приводит (9.22) к форме, тождественной (9.23).

В несколько более общем случае, когда дифференцирование по $T$ производится при неизменности некоторого параметра $x$, имеем

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_x - \frac{L}{T} = \sum \nu_i (C_x)_i. \qquad (9.25)$$

Понятно, что формула (9.24), как и (9.5), справедлива только в том случае, если рассматриваемая химическая система по меньшей мере дивариантна, так что изменение температуры изотермически-изобарного процесса возможно без изменения давления. Нужно сказать, что эти формулы иногда пытаются применять к фазовым превращениям чистых веществ: к парообразованию, плавлению, изменению кристаллической модификации вещества. Но в подобных случаях мы имеем дело с моновариантными системами, когда равновесное давлением, при котором происходит процесс, полностью определяется температурой системы. Ясно, что в этих случаях условие неизменности давления, приводящее к формулам (9.5) и (9.24), совершенно не совместимо с дифференцированием по температуре. Приведенный пример показывает, что нужно с большой осторожностью рассматривать фазовые превращения как вариант химического процесса.

К теплоте парообразования (или соответственно плавления и т. п.) можно применить аналог формулы Кирхгофа для $L$, но не в виде (9.24), а (9.25), если неизменность параметра $x$ трактовать как условие, что дифференцирование по температуре производится «вдоль граничных кривых» жидкости и пара. Тогда в правой части формулы будет стоять разность ортобарических теплоемкостей, т. е. теплоемкость насыщенного пара ($C''_{\text{равн}}$) за вычетом теплоемкости равновесной с паром жидкости ($C'_{\text{равн}}$):

$$\left(\frac{\partial L^{\text{исп}}}{\partial T}\right)_x - \frac{L^{\text{исп}}}{T} = C''_{\text{равн}} - C'_{\text{равн}}. \qquad (9.26)$$

Формулой (9.26) пользуются чаще всего для вычисления теплоемкости насыщенного пара. Для воды, например, при $T = 373°$ К $C'_{\text{равн}} \approx 1{,}01$ *кал/г·град*, $L^{\text{исп}} \approx 539$ *кал/г*, так что $L^{\text{исп}}/T \approx 1{,}44$ *кал/г·град* и $\partial L^{\text{исп}}/\partial T = -0{,}64$ *кал/г·град*. Поэтому $C''_{\text{равн}} = -0{,}64 - 1{,}44 + 1{,}01 \approx -1{,}07$ *ккал/г·град*. Теплоемкость насыщенного пара воды отрицательна. Это значит, что теплота, сообщаемая насыщенному пару воды при повышении его температуры на 1° (при $v = \text{const}$, что делает его несколько «перегретым»), меньше теплоты, выделяемой паром в его последующем сжатии до плотности, которая соответствует граничной кривой. В связи с этим в адиабатном процессе конденсация сухого насыщенного пара воды вызывается не его сжатием, а, напротив, его расширением. Такое свойство насыщенных паров наблюдается у довольно многих веществ, в частности у аммиака, кислорода и др.

### 9.6. О равновесном осуществлении реакций

Вероятно, каждому из нас неоднократно приходилось слышать или читать рассуждения о том, обратима ли та или иная химическая реакция или необратима. В подавляющем большинстве случаев рассуждения такого рода вызываются небрежным отношением к терминам или возникают по недоразумению.

Прежде всего, о какой именно необратимости — химической или термодинамической — может идти речь? Любая химическая реакция химически обратима. Если, например, экзотермично образуется химическое соединение, то при достаточном повышении температуры происходит распад (термическая диссоциация) этого соединения. Часто при записи химической реакции вместо знака равенства ставят стрелки «туда — обратно», и это разумно,

потому что таким образом подчеркивается, что при любых условиях протекают оба химических процесса (прямой и обратный). При одних термодинамических условиях преобладает один из них, при других — другой. В равновесном состоянии химической системы интенсивность обоих, противоположно направленных процессов одинакова. Если про какую-либо химическую реакцию говорят: «она химически мало обратима», «трудно обратима», «почти не обратима», то имеют в виду, конечно, только узко практическую сторону дела, что нелегко обеспечить условия, при которых преобладало бы противоположное направление реакции. Легко или трудно, но принципиально такие условия всегда могут быть осуществлены.

Но если рассуждения о «химической необратимости» более чем условны (а в категорической форме — беспочвенны), то не нужно ли термодинамические реакции расчленять по самому виду записи их химическими символами на термодинамически обратимые или термодинамически необратимые? Нет, и такое противопоставление неправильно. Химические процессы, подобно остальным, как правило, происходят термодинамически необратимо, но, тем не менее, любую химическую реакцию в принципе (хотя это и очень трудно) можно осуществить термодинамически обратимо. Кстати, пусть это будет некоторым педантизмом, но понятия обратимости или необратимости нужно относить, строго говоря, только к изолированным системам. Процесс, испытываемый изолированной системой, обратим и энтропия системы неизменна, если возможно осуществить процесс, имеющий единственным своим результатом возвращение системы в исходное состояние. В противном случае он необратим и энтропия возрастает. Для неизолированных систем лучше пользоваться надежным признаком термодинамической обратимости: процесс во всех своих звеньях и во всем частях системы должен быть равновесным, а в связи с этим, по неизбежности, и бесконечно медленным.

Какая химическая реакция равновесна, какая — неравновесна? При такой уточненной постановке затронутого выше вопроса сразу становится очевидным и ответ на него. Все определяется детальной обстановкой опыта, а не «химической формулой» реакции.

Нам известны пока только два способа, которые позволяют (хотя бы мысленно) проводить реакцию термодинамически равновесно. Первый способ — осуществление реакции в гальваническом элементе, второй — проведение реакции в так называемом ящике Вант-Гоффа.

Проанализируем некоторые особенности первого способа на примере реакции

$$Zn\,(т) + H_2SO_4\,(р) = ZnSO_4\,(р) + H_2 + \overline{Q}_p.$$

Сосуд, в котором происходит реакция, можно поместить в термостат и вместе с тем обеспечить неизменность давления. Но химические силы остаются при этом неуравновешенными. Вытеснение водорода цинком пойдет самопроизвольно, сначала бурно, потом с замедлением. В такой обстановке процесс термодинамически необратим. Полный термодинамический потенциал системы будет убывать, пока не достигнет минимума, т. е. пока система не придет к какому-то состоянию равновесия. Масштабы системы можно выбрать такие, чтобы к этому моменту прореагировали моли исходных веществ. Но их химическое сродство $A = -\Delta Z$ останется не реализованным в форме работы.

Теперь осуществим эту реакцию в гальваническом элементе, в котором одним электродом (растворяющимся) служит цинк, помещенный в разбавленный раствор серной кислоты, а другим электродом (инертным, где выделяется водород) служит, скажем, платина или графитовая пластина. Электродвижущая сила такого элемента будет пропорциональна сродству (см. стр. 220). Но если внешнюю цепь от электродов элемента (от его «полюсов») мы замкнем на какое-либо омическое сопротивление (и в особенности на

*небольшое сопротивление*), то вместо работы будет происходить выделение джоулева тепла как во внешней цепи, так (при ее небольшом сопротивлении) и внутри элемента. Химические силы все еще останутся неуравновешенными, и термодинамической обратимости не будет. Другое дело, если для гальванического элемента будет подобрана подходящая, в основном индуктивная, нагрузка в виде электромотора, якорь которого вращается с такой скоростью, что развиваемая якорем обратная электродвижущая сила почти уравновешивает электродвижущую силу элемента. Тогда ток во внешней цепи и внутри элемента будет очень мал, реакция (вблизи равновесного состояния химической системы) крайне замедлена и сродство (в пределе — всё) будет отдано в форме работы.

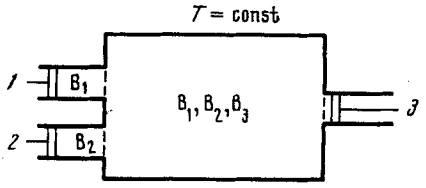



Рис. 31. Ящик Вант Гоффа

Что же использовано в рассмотренном способе? Что здесь позволяет проводить химическую реакцию термодинамически обратимо? Использована электрическая природа химических сил. Но по одному из фундаментальных законов физики, по теореме о вириале сил, потенциальной энергии взаимодействия частиц всегда соответствует определенная энергия их движения. А энергия движения частиц проявляется прежде всего в давлении, которое частицы оказывают на любую непроницаемую для них перегородку. Представим себе полупроницаемую перегородку, через которую свободно проходят молекулы всех реагирующих веществ, кроме одного ($i$-го) вещества. Давление на непроницаемую стенку, помещенную за полупроницаемой перегородкой, будет равно парциальному давлению $i$-го вещества в реакционной смеси. Изменение числа частиц этого вещества, вызванное ходом реакции, немедленно скажется на величине парциального давления $p_i$. И наоборот, если мы уравновесим извне давление $p_i$, но с небольшим избытком или же с недостатком (и таким образом вызовем парциальное сжатие или расширение), то получим возможность регулировать массу $i$-го вещества, т. е. влиять на ход реакции (вблизи состояний равновесия системы). Сказанное послужило основой замечательной идее Вант-Гоффа о равновесном проведении химических реакций в газах и растворах посредством рабочих цилиндров, сообщающихся с реакционным сосудом через полупроницаемые перегородки (рис. 31).

Не всегда вещества, способные к химическому соединению, действительно вступают в реакцию. Они могут находиться, как говорят, в *химически заторможенном* состоянии, когда реакции не происходит. Чтобы молекула вещества приняла участие в реакции, как правило, необходимо сообщить ей некоторую *энергию активации*. Энергия активации может быть доставлена молекуле при ее соударениях с другими молекулами газа. Нужное «возбуждение» может быть вызвано также поглощением лучистой энергии. Очень часто реакция активизируется присутствием катализатора. Так, в «гремучем газе» (смеси кислорода и водорода) при комнатной температуре не происходит образования воды. Но местное нагревание на несколько градусов вызывает бурное течение реакции. И тот же эффект достигается введением в смесь ненагретого кусочка губчатой платины, на поверхности которой в первой стадии адсорбции газов развивается локальное повышение температуры, выводящее систему из заторможенного состояния.

В других случаях заторможенность реакции может быть вызвана совершенно иными причинами. Например, по ходу реакции могут образовываться молекулы, обладающие некоторым избытком энергии (в сравнении

с нормальным состоянием таких же молекул) и поэтому склонные к мгновенному распаду. Уплотнение газа у твердых стенок поверхности катализатора предотвращает этот распад.

### 9.7. Ящик Вант-Гоффа и уравнение изотермы реакции

Допустим, что в реакционной зоне ящика Вант-Гоффа помещена при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ равновесная смесь веществ $B_1$ и $B_2$ и их химического соединения $B_3$ и что все они находятся в идеальногазовом состоянии. В рабочих цилиндрах *1* и *2* имеются $\nu_1$ и $\nu_2$ молей газов $B_1$ и $B_2$ при давлениях $p_1$ и $p_2$, равных равновесным парциальным давлениям этих газов в смеси. Рабочий цилиндр *3* пуст, и поршень его примыкает к полупроницаемой перегородке днища. Будем медленно, осторожно вдвигать поршни цилиндров *1* и *2* и в то же время выдвигать поршень в цилиндре *3* так, чтобы заметно не нарушить равновесия в реакционной зоне. Таким образом, мы введем в реакционную зону $\nu_1$ и $\nu_2$ молей исходных веществ и выведем из нее $\nu_3$ продукта реакции. Полученная при этом изотермическая работа будет равна убыли свободной энергии $\nu_3 F_3 - (\nu_1 F_1 + \nu_2 F_2)$. Вместе с тем она равна работе наполнения цилиндра *3* $[p_3 v_3 v_3 = \nu_3 RT]$ за вычетом работы освобождения цилиндров *1* и *2* $[p_1 v_1 v_1 - p_2 v_2 v_2 = (\nu_1 + \nu_2)\, RT]$. Отсюда, учитывая, что $F_i + p_i v_i = Z_i$, заключаем: в равновесном состоянии химической системы суммарный полный термодинамический потенциал продуктов реакции равен суммарному полному термодинамическому потенциалу исходных веществ:

$$\nu_3 Z_{3\text{равн}} = (\nu_1 Z_1 + \nu_2 Z_2)_{\text{равн}}.$$

Это следствие общего положения, справедливого для состояния равновесия каждой химической системы при реакции в любых реальных фазах:

$$\sum \nu_i Z_{i\text{равн}} = 0. \tag{9.27}$$

Уравнение (9.27) свидетельствует только о том, что в равновесном состоянии системы ее полный термодинамический потенциал при фиксированных значениях $T$ и $p$ минимален.

Возвращаясь к рассмотренному примеру идеальногазовой системы, заметим (это сейчас понадобится), что работа расширения при равновесном осуществлении процесса равна $\Delta\nu RT$, где $\Delta\nu = \sum \nu_i$ — число молей, возникающих в реакциях.

Дополним описанные процессы тем, что в качестве начальных и конечных состояний реагирующих веществ возьмем их стандартные состояния при $p_0$ (=1 *атм*). Наполняя рабочие цилиндры *1* и *2* исходными веществами при $T$ и $p_0$, мы получим работу $p_0 \nu_i v_1 + p_0 \nu_2 v_2 = (\nu_1 + \nu_2)\, RT$, а опорожняя цилиндр *3*, должны будем затратить работу $p_0 \nu_3 v_3 = \nu_3 RT$. В итоге в точности та работа, которая была получена при равновесных давлениях, теперь окажется затраченной. Изменение давления исходных веществ от $p_0$ до $p_1$ и $p_2$ дает работу $\nu_1 RT \ln p_0/p_1 + \nu_2 RT \ln p_0/p_2$. А чтобы в цилиндре *3* продукт реакции привести от давления $p_3$ к $p_0$, придется затратить работу $\nu_3 RT \ln p_0/p_3$.

Итак, осуществление реакции в ящике Вант-Гоффа, когда начальными и конечными состояниями служат стандартные состояния, дает изотермическую работу

$$A = \nu_1 RT \ln \frac{p_0}{p_1} + \nu_2 RT \ln \frac{p_0}{p_2} - \nu_3 RT \ln \frac{p_0}{p_3},$$

т. е.

$$A = RT \ln \left( \frac{p_0^{\nu_1+\nu_2}}{p_0^{\nu_3}} \frac{p_3^{\nu_3}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}} \right).$$

Совершенно очевидно, что приведенные рассуждения об активизировании системы, в смысле полного уравновешивания химических сил, могут быть повторены без каких-либо существенных изменений для системы с любым числом веществ, реагирующих в идеальногазовой фазе, т. е. для любой стандартно-основной реакции. В итоге, если учесть, что мольным числам исходных веществ (исчезающих в реакции) мы условились приписывать знак минус, получаем

$$A = RT \ln [p_0^{-\Sigma\nu_i} \prod_i (p_i^{\nu_i})_{\text{равн}}]. \qquad (9.28)$$

Здесь знак $\Pi$ означает произведение величин, находящихся за этим знаком.

Приведенные рассуждения справедливы для веществ, находящихся в идеальногазовом состоянии. Но в таком случае для обозначения давлений вместо буквы $p$ допустимо также применить $f$ (давление идеальногазовой фазы — это не что иное, как летучесть реальной фазы, термодинамически равновесной с фазой в идеальногазовом состоянии). Поэтому формулу (9.28) можно переписать так:

$$A = RT \ln [f_0^{-\Sigma\nu_i} \prod_i (f_i^{\nu_i})_{\text{равн}}]. \qquad (9.29)$$

При $f_0 = p_0 = 1$ *атм* формулы (9.28) и (9.29) определяют стандартное сродство $A_T^\circ$ реакции. Эти уравнения часто называют *уравнениями изотермы реакции* или *законом действующих масс*. Второе из этих названий относят собственно к несколько иной записи того же уравнения, подчеркивающей, что произведение равновесных парциальных давлений, возведенных в степени, равные числам молей, зависит только от $T$ и остается неизменным при нарушениях стехиометрического состава смеси:

$$\prod_i (p_i^{\nu_i})_{\text{равн}} = \text{const} = f(T). \qquad (9.30)$$

Эту сторону дела мы рассмотрим сейчас подробнее.

### 9.8. Закон действующих масс и константа равновесия

Равновесную смесь в реакционной зоне ящика Вант-Гоффа (как и смесь исходных веществ) мы всегда можем дополнить некоторым избытком любого из реагирующих веществ. При неизменности суммарного давления ($\sum p_i = \text{const}$) такое нарушение стехиометрического состава смеси вызовет изменение равновесных парциальных давлений. Но можно также увеличить или же, напротив, уменьшить и суммарное давление $p$ равновесной смеси. В частности, можно, например, ввести в реакционный сосуд инертный газ, совершенно не участвующий в реакции. Все это никак не отразится на ходе рассуждений, которые приводят к соотношениям (9.28) и (9.29). Они остаются справедливыми при всех возможных нарушениях стехиометрического состава смеси и изменениях суммарного давления, причем в левой части формул всегда будет стоять величина сродства для нормального стехиометрического соотношения реагирующих веществ, взятых в чистых фазах при $T$ и $p_0$.

Нигде при выводе формул (9.28) и (9.29) не возникало надобности дополнять условие $T = \text{const}$ какими-либо другими условиями и ограничениями. Правая часть формулы (9.28) отлична от нуля только потому, что парциальные давления в равновесной смеси отличаются от выбранного (например, стандартного) давления $p_0$ чистых фаз. О том, каково суммарное

давление равновесной смеси и не присутствуют ли в ней абсолютно инертные газы, нам не пришлось и упоминать.

Итак, мы можем взять в избытке какие-либо из реагирующих веществ, а также и изменить давление смеси, это скажется на величине равновесных парциальных давлений (если для стехиометрического состава мы обозначим их звездочкой, то теперь они будут иметь другое значение: $p_i^* \neq p_i$), но произведение новой системы равновесных парциальных давлений в степени мольных чисел останется прежним, так как это произведение по формуле (9.28) полностью определяется сродством $A$ и температурой. Сродство же $A = A^\circ$ при $p_0 = 1$ *атм* вычисляется по сопоставлению стандартных состояний и поэтому не может зависеть от того, какое именно из множества равновесных состояний системы мы пожелали проанализировать: состояние системы стехиометрического состава с суммарным давлением $p^* = \Sigma p_i^*$ или нестехиометрического состава и с другим полным давлением $p = \Sigma p_i$. Указанное произведение парциальных давлений называют *константой равновесия*:

$$K_p = \prod_i (p_i^{\nu_i})_{\text{равн}} = e^{-\frac{\Delta Z^\circ}{RT}} = f(T). \tag{9.31}$$

Здесь $-\Delta Z^\circ = A^\circ = -\sum \nu_i Z_i^\circ$ и принято $p_0 = 1$ *атм*.

По формуле (9.28) сродство стандартно-основных реакций связано с их константами равновесия соотношением

$$A_T^\circ = RT \ln K_p. \tag{9.32}$$

Нужно сказать, что индекс $p$ в обозначении константы равновесия $K_p$ применен в совсем ином смысле, чем, например, в обозначении теплового эффекта $\bar{Q}_p$. Там этим индексом подчеркивается, что сопоставляются энтальпии при равных $p$. Здесь же тот же индекс только напоминает, что константа равновесия образована произведением давлений (равновесных парциальных давлений). Указывать это необходимо потому, что часто приходится выделять из произведения парциальных давлений аналогично построенное произведение мольных долей $N_i$, которое обозначают $K_N$. Действительно, так как $p_i = N_i p$, где $p$ — суммарное давление равновесной смеси, то

$$K_p = \prod_i (p_i^{\nu_i})_{\text{равн}} = K_N p^{\Sigma \nu_i}, \tag{9.33}$$

где $K_N = \prod_i (N_i)_{\text{равн}}^{\nu_i}$. (Если в равновесной смеси присутствует инертный газ, то уравнение реакции можно дополнить, приписав этот газ и в левую, и в правую части равенства с числами молей $+\nu_0$ и $-\nu_0$, так что парциальное давление этого газа в $K_p$ сокращается.)

Соотношение (9.33) показывает, что хотя константа равновесия $K_p$ в явной форме не зависит от полного давления $p$ равновесия, но когда число молей в итоге реакции изменяется $\left(\sum \nu_i = \Delta\nu \neq 0\right)$, то применение мольных долей для характеристики состава смеси сразу обнаруживает скрытую зависимость $K_p$ от $p$. Понятно, что так получается потому, что — вследствие положительного знака мольных чисел продуктов реакции и отрицательного знака мольных чисел исходных веществ — константа равновесия представляет собой отношение произведения парциальных давлений в степенях $|\nu_i|$ для продуктов реакции к аналогичному отношению для исходных веществ:

$$K_p = \frac{\prod_i p_i^{|\nu_i|\text{ равн}}(\text{прод. реакц.})}{\prod_i p_i^{|\nu_i|\text{ равн}}(\text{исх. вещ.})}. \tag{9.34}$$

При равенстве арифметических сумм мольных чисел продуктов реакции и исходных веществ полное давление $p$, которому пропорциональны парциальные давления, сокращается. Если же этого равенства нет, то константа равновесия $K_N$ («в мольных долях») оказывается отличающейся от константы $K_p$ («в парциальных давлениях»).

Мольные доли — отвлеченные числа, и константа $K_N$ — безразмерная величина. Константа же $K_p$ при $\Delta\nu \neq 0$ имеет размерность такую же, как $p^{\Delta\nu}$. Поясненные обозначения величин сложились исторически и стали традиционными, хотя, казалось бы, правильнее было бы относить к величине $K_p$ и множитель $p_0^{-\Delta\nu}$, фигурирующий в формуле (9.28), что позволило бы всегда рассматривать константы равновесия как величины безразмерные. Есть еще другое традиционно сохраняющееся неудобство. Одну и ту же реакцию можно записать с разными значениями мольных чисел. Например,

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

или

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O.$$

Понятно, что числовые значения константы $K_p$ (так же как и $K_N$ ) получаются для этих записей реакции различными; а так как в приведенном примере $\Delta\nu \neq 0$, то различными оказываются и размерности $K_p$. Чтобы избежать этого неудобства, стоило бы принять соглашение: реакции образования соединений и их диссоциации всегда записывать для одного моля образующегося или распадающегося вещества, а в остальных случаях записывать реакцию, не применяя дробных мольных чисел (т. е. с их минимальными целыми значениями).

Строение константы равновесия таково, что если увеличивать (до стехиометрического соотношения, а иногда и сверх него) массу одного из исходных веществ, что сказывается в возрастании знаменателя в соотношении (9.34), то это должно приводить и к возрастанию числителя, т. е. к увеличению массы и парциального давления хотя бы одного из продуктов реакции. Конечно, все это возможно только в определенных пределах, допускаемых по закону Дальтона величиной заданного суммарного давления на систему. Таким образом, равновесие системы определяется не только величиной химического сродства, но также и величинами действующих в системе масс компонентов. Поэтому формула (9.31) и названа законом действующих масс.

Впервые этот закон был получен из молекулярно-кинетических соображений Гульдбергом и Вааге в 1867 г. Они, анализируя скорости прямого и обратного направлений реакции в газовой смеси, предположили, что при заданной температуре скорости эти пропорциональны числу встреч (соударений) реагирующих молекул, т. е. пропорциональны произведению объемномольных концентраций (а стало быть, и парциальных давлений), взятых в степенях мольных чисел. При состоянии равновесия системы скорости прямого и обратного направлений реакции должны быть одинаковыми, что и приводит к соотношению (9.34).

Кстати сказать, так как $p_i = N_iRT/V = c_iRT$, то очевидно, что константа равновесия $K_c$ «в мольно-объемных концентрациях» связана с константой $K_p$ равенством

$$K_p = K_c RT^{\Sigma\nu_i}, \qquad (9.35)$$

где

$$K_c = \prod_i (c_i^{\nu_i})_{\text{равн}};$$

следовательно, $K_c$, так же, как $K_p$, в явном виде не зависит от суммарного равновесного давления газовой смеси.

Заметим еще, что довольно часто вместо мольных долей $N_i$ применяют просто мольные массы компонентов $m_i$ (или, по обозначению многих авторов, $n_i$): $N_i = m_i / \sum m_i$, где в сумму молей нужно включить и число молей инертного газа. Тогда, очевидно,

$$K_N = \frac{1}{(\sum m_i)^{\Delta\nu}} \prod_i (m_i)^{\nu_i}_{\text{равн}} \tag{9.36}$$

и

$$K_p = \left(\frac{p}{\sum m_i}\right)^{\Delta\nu} \prod_i (m_i)^{\nu_i}_{\text{равн}}. \tag{9.37}$$

### 9.9. Обобщенная форма закона действующих масс

Для реакций между идеальными газами формулы (9.28) и (9.29) идентичны и отличаются только обозначением давления. Но можно рассуждать так: идеальногазовая реакция как бы отображает в мысленной схеме фактически протекающую реакцию в реальных фазах, и между этими воображаемыми и действительными состояниями все время как бы имеется термодинамическое равновесие. Тогда естественно ожидать, что формула (9.29) окажется справедливой как обобщение закона действующих масс для химических реакций в реальных фазах. Так оно и есть на самом деле. Этому заключению можно было бы придать определенную убедительность, использовав принцип термодинамической допустимости и основанную на нем наглядную интерпретацию летучести (см. стр. 201 и 337). Но, конечно, в справедливости формулы (9.29) как обобщенного закона следует убедиться, придерживаясь менее лаконичных соображений и, главное, развитых в более привычном математическом виде.

Если для сочетания реагирующих веществ полный термодинамический потенциал системы при реакции убывает ($dZ < 0$), то реакция в этом направлении происходит самопроизвольно. Если же $dZ > 0$, то будет преобладать самопроизвольное протекание реакции в противоположном направлении. Для состояний равновесия $dZ = 0$.

Обратимся к анализу химической системы вблизи ее состояния равновесия, достигнутого при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. По общему выражению (7.56) при $dT = 0$ и $dp = 0$

$$dZ = \sum \mu_i \, dm_i.$$

В интересующем нас частном случае изменение мольных масс компонентов $m_i$ вызвано элементарным звеном реакции с пробегом $d\lambda$:

$$dm_i = \nu_i \, d\lambda,$$

где $\nu_i$ положительно для возникающих веществ и отрицательно для исчезающих. Поэтому при равновесии системы

$$dZ = d\lambda \left(\sum \nu_i \mu_i\right)_{\text{равн}} = 0,$$

что уже было пояснено на конкретном примере в связи с формулой (9.27). Химические потенциалы $\mu_i$ веществ в реальных фазах могут быть выражены через летучести $f_i$ (9.3). Стало быть, при равновесии

$$\sum \nu_i \left(\mu_{i\,(T,\,f=1)} + RT \ln f_i\right)_{\text{равн}} = 0. \tag{9.38}$$

Что представляет здесь сумма первых членов? Вещество при летучести $f = 1$ *атм* имеет химический потенциал такой же, как чистая фаза этого

вещества в стандартном состоянии; а этот потенциал есть не что иное, как полный термодинамический потенциал моля вещества, взятого в стандартном состоянии: $\mu_{i(T,f=1)} = Z_i^{\circ}$. Следовательно, сумма первых членов в (9.38) равна полному термодинамическому потенциалу всех продуктов реакции при $T$ в их стандартных состояниях за вычетом такой же величины для исходных веществ, т. е. это есть — $A_T^{\circ}$. Таким образом, из (9.38) прямо следует, что

$$A_T^{\circ} = RT \ln K_f, \tag{9.39}$$

где

$$K_f = \prod_i (f_i^{\nu_i})_{\text{равн}}.$$

Если чисто температурную функцию $\mu_{i(T,f=1)}$ обозначить $\mu_i^{\circ} = Z_i^{\circ}$, то в (9.39)

$$A_T^{\circ} = -\sum \nu_i \mu_i^{\circ} = -\sum \nu_i Z_i^{\circ} = -\Delta Z_T^{\circ}. \tag{9.40}$$

Часто применяют *коэффициенты активности*, равные отношению летучести к давлению:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{p_i}.$$

Когда известны эти коэффициенты, то константа равновесия $K_f$ может быть вычислена по константе $K_p$, так как очевидно, что

$$K_f = \prod_i (\gamma_i^{\nu_i}) K_p. \tag{9.41}$$

Если в качестве весьма удобных аргументов взять мольные массы компонентов $m_i$ и соответственно подставить в (9.41) $K_p$ из (9.37), то получается широко используемое выражение

$$K_f = \prod_i (\gamma^{\nu_i}) \left(\frac{p}{\sum m_i}\right)^{\Delta\nu} \prod_i (m_i)_{\text{равн}}^{\nu_i}. \tag{9.42}$$

### 9.10. Уравнения Вант-Гоффа для изобары и изохоры реакций и адиабаты реакций

Еще раз проанализируем обратимый переход химической системы из состояния *1* изолированных исходных веществ к состоянию *2* изолированных продуктов реакции. Принимаем в качестве условия, что переход этот изотермичен и что в *1* и *2* система имеет одинаковые суммарные давления:

$$\sum (p_0)_i \text{ (исх.вещ.)} = \sum (p_0)_i \text{ (прод. реакц.)} = p = \text{const}.$$

Так как, вообще говоря, нет равенства полных термодинамических потенциалов системы в состояниях *1* и *2*, по $Z_1 - Z_2 = A_{T_0}$, то, чтобы указанный переход $1 \rightarrow 2$ действительно был обратимым, система должна быть активирована в том смысле, что химические силы должны быть уравновешены (как это можно себе представить при использовании гальванического элемента или ящика Вант-Гоффа). Только при таком активировании системы химическое сродство $A_T$ исходных веществ друг к другу будет отдано системой в виде работы. Понятно, что для активированной системы должны соблюдаться те же условия: $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Следовательно, когда при уравновешивании химических сил звено процесса проводится через равновесное состояние системы, то сумма парциальных давлений реагирую-

щих веществ должна бы равна заданному давлению:

$$\sum (p_i (\text{всех вещ.}))_{\text{равн}} = p.$$

Это не означает, однако, что мы должны рассматривать только стехиометрические составы. В начальном состоянии *1*, а следовательно и в равновесном, любые вещества могут быть взяты в избытке, сверх стехиометрических мольных чисел. Конечно, тогда этот их избыток должен быть указан и в другой части *2* термохимического уравнения.

Поставим себе задачей выяснить, как отразится на величине сродства и на константе равновесия смещение процесса, т. е. осуществление той же реакции $1 \rightarrow 2$ при $T + dT = \text{const}$ и $p + dp = \text{const}$. Собственно, теперь это будет уже процесс $1' \rightarrow 2'$, так как соответственно сдвигаются начальные и конечные состоянии системы.

Для стандартно-основных реакций мы принимали, что $p_0 = f_0 = 1$ *атм*, и при этом нашли, что константа равновесия равна произведению равновесных парциальных давлений (9.31). Теперь, анализируя более общий случай, мы не можем ограничить себя требованием, чтобы давления начальных *1* и конечных *2* состояний чистых фаз реагирующих веществ были равны 1 *атм*. Сумму $p$ этих давлений мы будем считать величиной хотя и фиксированной, но выбираемой произвольно; для смещенного процесса она приобретает значение $p + dp$.

Впрочем, может быть, именно ранее изложенные соображения, которые приводят к закону действующих масс, следует назвать более общими, так как там мы вправе были суммарное давление в равновесном состоянии рассматривать как не зависящее от начального давления. Теперь же для большей четкости выводов мы будем считать, как уже упоминалось, что суммарное давление в равновесном состоянии системы таково же, как в начальном *1* и конечном *2*.

Поскольку $p_0$ произвольно, а не равно 1 *атм*, мы должны учесть, что по (9.28) $A = RT \ln K_p^*$, где константа равновесия, представленная в более общем виде,

$$K_p^* = p_0^{-\Delta\nu} K_p. \tag{9.43}$$

Можно было бы взять еще более общий случай, когда давления чистых фаз для разных компонентов не одинаковы. Нет нужды повторять рассуждения, приведенные на стр. 315; и без того нетрудно сообразить, что тогда получилось бы

$$K_p^* = \left( \prod_i p_{0,i}^{\nu_i} \right) K_p. \tag{9.43'}$$

Впрочем, этот наиболее общий случай, как правило, не представляет практического интереса.

Почти готовый ответ к сформулированной выше задаче дают законы смещения обратимых процессов (7.96)

$$-(S_1 - S_2)\, dT + (v_1 - v_2)\, dp = d(Z_1 - Z_2) = dA.$$

Заменим здесь в левой части приращение энтропии $(S_2 - S_1)$ отношением изотермической теплоты реакции $L$ к абсолютной температуре и учтем (9.10). В правой части уравнения имеем

$$dA = RT\, d \ln K^* + R \ln K^* \cdot dT.$$

Здесь второй член представляет собой не что иное, как $\frac{A}{T} dT$, и, стало быть, он сокращается с таким же членом в левой части. Таким образом, закон

смещения приводит нас к уравнению

$$-\frac{\overline{Q}_p}{T}\,dT + \Delta v\,dp = RT\,d\ln K^*. \tag{9.44}$$

Рассматривая (9.44) последовательно сначала при $dp = 0$, а затем при $dT = 0$, получаем две формулы, выведенные впервые Вант-Гоффом:

$$\left(\frac{\partial \ln K^*}{\partial T}\right)_p = -\frac{\overline{Q}_p}{RT^2}, \tag{9.45}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^*}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta v}{RT}. \tag{9.46}$$

В уравнении (9.45) $K^*$, не нарушая общности, можно заменить через $K_p$, так как величина $\ln p_0^{\Delta\nu}$ не зависит от $T$, но в (9.46) такая замена может привести к неточности, если $\Delta\nu \neq 0$ и $p_0 \neq 1$ *атм*.

Уравнение (9.45) принято называть уравнением *изобары реакции*. Применяя его к стандартно-основным реакциям, когда $K_p = f(T)$ и непосредственно не зависят от $p$, можно заменить частную производную на полную

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \tag{9.45'}$$

Для вывода (9.45) и (9.46) мы обратились к законам смещения обратимых процессов. Но что касается формулы (9.45), то проще всего ее можно получить из уравнения Гиббса — Гельмгольца в форме уравнения (7.76). Для этого достаточно подставить туда $\Delta Z/T = A/T = R\ln K^*$.

Уравнение (9.45), как и (9.45'), показывает, что если реакция экзотермична ($\overline{Q}_p > 0$), то константа равновесия такой реакции с повышением температуры уменьшается, т. е. при повышении температуры состав равновесной смеси испытывает сдвиг в сторону обеднения продуктами реакции; «полнота реакции» $\lambda_{\text{равн}}$ становится меньше. Для эндотермических реакций, наоборот, с повышением температуры константа равновесия увеличивается — возрастает «выход» продуктов реакции. Это наблюдается, например, в эндотермических реакциях термического распада веществ: термическая диссоциация тем более велика, чем выше температура.

При термической диссоциации объем системы возрастает ($\Delta v > 0$); поэтому согласно (9.46) константа равновесия, а значит, и степень термической диссоциации возрастают при уменьшении давления. (С молекулярно-кинетической точки зрения это объясняется тем, что чем меньше плотность газа, тем реже происходят те встречи-столкновения атомов, которые приводят к восстановлению распавшихся на атомы молекул.)

Если при $p = \text{const}$ происходит сильное расширение системы (или $p$ велико), то для вычисления максимальной работы изотермического процесса становится существенным, задано ли условие $p = \text{const}$ или же $v = \text{const}$. Но под сродством $A$ понимают, как уже неоднократно отмечалось, максимально возможную работу за вычетом фактической работы расширения. Поэтому на величине $A$ различие условий $p = \text{const}$ и $v = \text{const}$ сказывается мало, а иногда (довольно часто) совсем не сказывается. Действительно, когда (при $T = \text{const}$) $p_1v_1 = p_2v_2$, как это имеет место точно для идеальных газов и приближенно для реальных не сильно сжатых газов, то убыль полного термодинамического потенциала при химической реакций и убыль свободной энергии не отличаются друг от друга и, стало быть, $A_{T,p} = A_{T,v}$. Для конденсированных состояний при не слишком больших давлениях различие между $Z$ и $F$ вообще невелико; причем убыль этих величин, т. е. разность $A_p$ и $A_v$, всегда оказывается еще меньшей, а когда приблизительно соблюдается аддитивность объемов, то она становится почти равной нулю.

На основе сказанного можно считать, что для химического сродства, определяемого обычным образом, приближенно допустимо применять уравнение (7.96).

Для характеристики системы при $v = \text{const}$ удобнее пользоваться объемными концентрациями вместо парциальных давлений и соответственно рассматривать константу равновесия $K_c$ вместо $K_p$. Тогда совершенно аналогично предыдущему из уравнения (7.97) или для формулы (9.47) из (7.78) получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_v = -\frac{\overline{Q}_v}{RT^2}, \tag{9.47}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial v}\right)_T = \frac{\Delta p}{RT}. \tag{9.48}$$

Первое из этих соотношений обычно называют уравнением *изохоры реакции*.

Понятно, что последние два закона смещения обратимых процессов (уравнения (7.98) и (7.99)) также можно применить к химическим реакциям. Это приводит к формулам, которые представляют некоторый теоретический интерес, но не пригодны для практических расчетов. Действительно, осуществление химической реакции при полной термической изолированности системы еще не позволяет воспользоваться уравнениями (7.98) и (7.99). Эти уравнения определяют смещение изоэнтропийных процессов, т. е. таких, когда система не только адиабатно изолирована, но когда, кроме того, все процессы в ней необратимы, т. е. когда химические силы уравновешены. Работа $A_S$, производимая в этом случае химическими силами системы, определяется убылью энтальпии (при $p = \text{const}$) или энергии (при $v = \text{const}$), но понятно, что она не имеет ничего общего с тепловым эффектом реакции, так как в данном случае конечное состояние системы изоэнтропийно с начальным, а не изотермично с ним, как это берется при определении $\overline{Q}_p$ и $\overline{Q}_v$. При некоторых ухищрениях работа $A_S$ может быть измерена посредством гальванического элемента. Естественно, что она далека от обычно определяемого химического сродства $A_T$.

Если не забывать о сказанном, то по уравнению (7.98) можно составить себе правильное представление о взаимосвязи величин, характеризующих равновесно-адиабатное осуществление реакции при $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_S}{\partial S}\right)_p = \Delta T_{S,p}, \tag{9.49}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_S}{\partial p}\right)_S = \Delta v_{S,p}. \tag{9.50}$$

Здесь $\Delta T_{S,p} = (T_2 - T_1)_{S,v}$ — разность температур чистых продуктов реакции и исходных веществ, возникающая вследствие равновесно-адиабатного протекания реакции; $\Delta v_{S,p}$ и $\Delta H_S$ — то же для объемов и энтальпий. Аналогичные соотношения для $\Delta U_S$ получаются из (7.99), только $p$ всюду заменяется на $v$ и во вторую формулу $\Delta p_{S,v}$ входит со знаком минус.

Заметим, что из первого закона смещения обратимых процессов (7.97), кроме (9.44), непосредственно следует также, что

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T = -\Delta v = -\left(\sum \nu_i v_i\right)_{T,p}. \tag{9.51}$$

Интегрируя (9.51) при $T = \text{const}$, получаем

$$A_{T,p} = A_{T,p_0} - \int_{p_0}^{p} \Delta v \, dp. \tag{9.52}$$

Здесь $A_{T,p}$ определяется формулой (9.19), или (9.21), или (9.22), в которых входящие в эти формулы теплоемкости $C_p$ или энтальпии $H_i$ должны рассматриваться как функции температуры при $p_0 = \text{const}$, как это принято, например, в формуле (9.17).

### 9.11. Гетерогенные реакции

Участие в реакции наряду с газовой фазой твердых тел или жидкостей не влияет на методы термодинамического расчета такой гетерогенной системы: установленные выше понятия и выведенные формулы сохраняют и здесь свое значение. Это является следствием основного предположения, из которого всегда исходят, анализируя реакции в гетерогенной системе, имеющей газовую фазу. А именно предполагают, что и в такой системе химический процесс происходит в газовой фазе.

В действительности многие факты и веские теоретические доводы указывают на то, что решающую роль играют процессы в тонких слоях газа, адсорбированного поверхностью твердых и жидких тел. Под действием адсорбционных сил газ у поверхностей раздела может испытывать сильное уплотнение, а в начальный момент — и значительный разогрев. Но для любой конкретной системы (с заданными физическими свойствами конденсированных фаз) состояние адсорбированного газа находится в прямой и полной зависимости от парциального давления его же в газовой фазе, а также, конечно, и от температуры системы.

Собственно, при наличии конденсированных катализаторов (которые почти всегда приходится иметь в виду, анализируя гомогенные газовые реакции) обычная квазигомогенная система не так уж сильно отличается от гетерогенной.

При термодинамическом подходе мы не обязаны обращаться к молекулярно-кинетической картине процессов, и поэтому можем считать, что гетерогенная реакция, так же как и гомогенная, при заданном химическом составе системы определяется состоянием газовой фазы.

Для гетерогенных реакций в сравнении с гомогенными обнаруживается даже возможность существенного упрощения константы равновесия. Дело в том, что в гетерогенных реакциях константа равновесия представляет собой произведение парциальных давлений одних только газообразных компонентов. Хотя в газовой фазе такой системы и присутствуют насыщенные пары конденсированных веществ и давление этих паров может быть значительным, но в выражение константы равновесия $K_p$ давления насыщенных паров не входят. Так обстоит дело в случаях, когда суммарное давление не чрезмерно велико (например, из-за присутствия сильно сжатых инертных газов); а именно не так велико, чтобы заметно сказываться (при $T = \text{const}$) на величине давления насыщенного пара чистой конденсированной фазы. И, кроме того, конденсированные фазы действительно должны быть чистыми, а не представлять собой смесь (раствор) реагирующих веществ. В последнем случае давление насыщенного пара над ними зависит от химического состава конденсированной фазы.

Почему же в константе равновесия гетерогенной системы (при упомянутых ограничениях) не присутствуют парциальные давления насыщенных паров? С наибольшей ясностью ответ на этот вопрос дается мысленным повторением процессов активного уравновешивания химических сил в ящике Вант-Гоффа. Вспомним, что выражение

$$A = RT \ln \prod_i \left( \frac{p_{i\,\text{равн}}}{p_0} \right)^{\nu_i}$$

получается вследствие того, что каждое из газообразных реагирующих веществ приходится приводить от начального (или конечного) давления чистой газообразной фазы $p_0$ к парциальному давлению равновесия $p_i$. Что же

касается изотермических работ наполнения и опорожнения вспомогательных рабочих цилиндров ящика Вант-Гоффа, то эти работы для каждого компонента взаимно компенсируются. Именно в этом все дело. Для твердых или жидких реагирующих веществ давления их насыщенных паров являются функцией только температуры. Следовательно, отбирая от чистых фаз этих веществ в начальных состояниях (при $T$ и $p_{0,i}$) по $\nu_i$ молей из насыщенного пара, мы должны для осуществления реакции вводить эти насыщенные пары в реакционную зону ящика Вант-Гоффа, совершенно не изменяя в рабочих цилиндрах давления паров, т. е. в итоге не затрачивая и не получая от них никакой работы. Поэтому и оказывается, что для гетерогенной реакции при наличии газовой фазы

$$A_T = -\sum \nu_i (Z_i)_{T,\, p_{0,i}} = RT \ln \left( \frac{p_{i\ \text{равн}}}{p_{0,\,i}} \right)^{\nu_i}. \qquad (9.53)$$

Здесь сумма $\nu_i Z_i$ берется для всех реагентов, а величина, содержащая логарифм отношения давлений, только для газообразных веществ; при $p_0 = 1$ *атм*

$$K_p = \prod_i (p_i)^{\nu_i}_{\text{равн}}.$$

К тому же выводу приводит и наиболее общее выражение сродства для гомогенных реакций, когда давления, при которых сопоставляются чистые фазы $p_{0,i}$, неодинаковы (см. формулы (9.28) и (9.43)):

$$A_T = RT \ln K_p^*,$$

где

$$K_p^* = \prod_i \left( \frac{p_{i\ \text{равн}}}{p_{0,\,i}} \right)^{\nu_i}.$$

Так как при неизменности $T$ давление насыщенных паров в равновесной газовой фазе гетерогенной системы таково же, как и над чистыми фазами тех же веществ, то для всех компонентов, участвующих в реакции в твердом или жидком состоянии, величины $p_{i,\ \text{равн}}$ и $p_{0,i}$ сокращаются и остается (9.53). Понятно, что к точно такому же заключению приводят и рассуждения, изложенные на стр. 314, если их воспроизвести применительно к гетерогенной системе.

Из сказанного, кстати, следует, что при вычислении сродства $A_T$ для гетерогенной системы по соотношению (9.53) чистые фазы твердых и жидких веществ должны быть взяты, строго говоря, под давлением своих насыщенных паров. Но полный термодинамический потенциал конденсированного вещества так мало зависит от давления (в сравнении с его зависимостью от температуры), что если все вещества для вычисления $A_T$ сопоставляются при $p = f = 1$ *атм*, то практически это вполне допустимо также и для конденсированных фаз.

В предельном случае константа равновесия гетерогенной системы упрощается столь сильно, что она просто оказывается равной парциальному давлению единственного газообразного вещества системы. Например, в реакции термической диссоциации углекислого кальция

$$CaCO_3\,(т) = CaO\,(т) + CO_2\,(г)$$

участвуют две твердые фазы; поэтому константа равновесия, которая для гомогенной газовой реакции имела бы вид

$$K_p = \frac{p_{CaO}\, p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}},$$

упрощается до

$$K_p = (p_{CO_2})_{равн}.$$

Таким образом, в данном случае равновесное состояние системы всецело определяется давлением двуокиси углерода. Что касается ничтожного давления насыщенных паров $CaCO_3$ и CaO, то оно непосредственно зависит, конечно, от температуры. Но эта *температура диссоциации* имеет определенное значение для каждого заданного давления двуокиси углерода, и она может быть вычислена, если предварительно найдено, как изменяется с изменением температуры сродство (а значит, и $K_p$). Такая задача особенно просто решается для давления $p_{CO_2} = 1$ *атм*. Действительно, тогда $K = 1$ и $A^0 = 0$. Обращаясь к самой грубо приближенной оценке сродства по формуле (9.17′), находим по таблицам стандартных энтальпий и энтропий

$$\Delta S^\circ_{298} = (S^\circ_{298})_{CO_2} + (S^\circ_{298})_{CaO} - (S^\circ_{298})_{CaCO_3} = 38 \text{ кал/град·моль},$$

$$\Delta H^\circ_{298} = (\Delta H^\circ_{298})_{CaO} + (\Delta H^\circ_{298})_{CO_2} - (\Delta H^\circ_{298})_{CaCO_3} = 42\,500 \text{ кал/моль}.$$

Стало быть,

$$T_{(A^\circ=0)} = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{\Delta S^\circ_{298}} \approx 1100^\circ \text{K}.$$

Даже такая грубо приближенная оценка дает результат, близкий к действительности (при $p_{CO_2} = 1$ *атм*, $T_{дисс} \approx 1167^\circ$ K). Чтобы сделать вычисление температуры диссоциации более точным, нужно, понятно, учесть фактическую зависимость $Q_p$ и $A^0$ от $T$, например по (9.17) или (9.17′).

Конечно, чаще константа равновесия гетерогенной системы не имеет такого простого строения, как в только что рассмотренном примере. Так, для реакции восстановления железа в доменной печи

$$FeO\,(т) + CO\,(г) = Fe\,(т) + CO_2\,(г)$$

константа равновесия

$$K_p = \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)_{равн}.$$

Число молей в газовой фазе в этом случае не изменяется ($\Delta\nu = 0$) и поэтому согласно (9.33) и (9.35) $K_N = K_p = K_c$; неизменен также объем газовой фазы; при такой ситуации обычно предпочитают проводить все расчеты в мольно-объемных концентрациях. Концентрация паров Fe и FeO в газовой фазе пренебрежимо мала и определяется давлением их насыщенных паров при $T$. Если полноту реакции обозначить $\lambda_{равн}$, то при начальном стехиометрическом составе к моменту равновесия в газовой фазе будет $\lambda_{равн}$ молей $CO_2$; к этому моменту успеет прореагировать $\lambda_{равн}$ молей CO, т. е. в газовой фазе еще останется $(1 - \lambda_{равн})$ молей CO. Стало быть,

$$K_c = K_p = \frac{\lambda_{равн}}{1 - \lambda_{равн}}.$$

Отсюда

$$\lambda_{равн} = \frac{K_p}{1 + K_p}.$$

По вычислению из сродства при 1000° C $K_p \approx 2{,}5$. Значит, при 1000° C полнота реакции $\lambda_{равн} = 0{,}714$, т. е. равновесная смесь состоит по объемной концентрации (в мольных долях) на 71,4% из $CO_2$ и 28,6% из CO. Нередко приходится решать и обратную задачу: по измерениям равновесного состава

определять константу равновесия, по ней вычислять сродство с тем, чтобы затем исследовать полноту реакции при других условиях. Такие расчеты выполняются тем легче, чем меньше газообразных веществ участвует в реакции и чем проще для них соотношение мольных чисел.

### 9.12. Вычисление константы равновесия и полноты реакций

Очевидно, что термохимические уравнения, в которых под химическими символами веществ обычно подразумевают энтальпии, можно в том же их начертании считать пригодными для полных термодинамических потенциалов реагирующих веществ (при каких-то заданных значениях $T$ и $p_0$). Тогда в этих уравнениях место теплового эффекта займет убыль термодинамического потенциала системы, т. е. химическое сродство $A_{T,p_0}$. Далее, складывая алгебраически эти уравнения, чтобы образовалась запись интересующей нас реакции, мы получаем сродство для этой реакции как алгебраическую сумму величин сродства слагаемых реакций. Но когда при одинаковых $T$ и $p_0$ мы складываем величины $A_{T,p_0}$, то константы равновесия, поскольку они стоят под знаком логарифма, перемножаются. Такой прием вычисления констант равновесия прост и удобен, и естественно поэтому, что он применяется всегда, когда это возможно.

Пусть, например, требуется определить константу равновесия для водяного газа

$$CO\,(г) + H_2O\,(г) = CO_2\,(г) + H_2\,(г) + A. \qquad (а)$$

Уравнение этой реакции можно рассматривать как сумму уравнений двух следующих реакций:

$$CO\,(г) + \tfrac{1}{2}O_2\,(г) = CO_2\,(г) + A',$$

$$H_2O\,(г) = H_2\,(г) + \tfrac{1}{2}O_2\,(г) + A''.$$

Следовательно, $A = A' + A''$ и соответственно

$$K_p = K_p' K_p''.$$

В самом деле,

$$K_p' = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}p_{O_2}^{1/2}} \text{ и } K_p'' = \frac{p_{H_2}p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}$$

(опускаем здесь, как и ниже, подразумевающийся индекс «равн»); в произведении этих констант парциальное давление кислорода сокращается и действительно получается константа равновесия водяного газа

$$K_p = \frac{p_{CO_2}p_{H_2}}{p_{CO}p_{H_2O}} = K_p' K_p''.$$

При $T \approx 2000°$ К константа равновесия сгорания окиси углерода в двуокись углерода $K_p' \approx 5{,}9 \cdot 10^2$; при той же температуре константа диссоциации водяного пара $K_p'' \approx 3{,}0 \cdot 10^{-4}$; следовательно, константа равновесия реакции (а) при 2000° К $K_p \approx 0{,}177$.

Уравнение той же самой реакции можно также представить и как разность реакций (б) и (в):

$$C\,(графит) + H_2O\,(г) = CO\,(г) + H_2\,(г), \qquad (б)$$

$$C\,(графит) + CO_2\,(г) = 2CO\,(г). \qquad (в)$$

И действительно,

$$\frac{(K_p)_{(б)}}{(K_p)_{(в)}} = \frac{p_{CO}p_{H_2}}{p_{H_2O}} : \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} = (K_p)_{(а)}.$$

Отсюда следует, что

$$\lg (K_p)_{(а)} = \lg (K_p)_{(б)} - \lg (K_p)_{(в)}.$$

Стало быть, если нам известно, например, что при 1500° К $\lg (K_p)_{(б)} = + 2{,}779$, $\lg (K_p)_{(в)} = + 3{,}210$, то $\lg (K_p)_{(а)} = - 0{,}431$, т. е. $K_p = 0{,}37$.

Присоединим к ранее рассмотренным примерам более подробный анализ реакции (а). Имея в виду стехиометрическое соотношение компонентов, обозначим полноту реакции при некоторой температуре $T$ через $\lambda_{равн}$. Когда достигается равновесие системы (а), успевает прореагировать $\lambda_{равн}$ молей CO и столько же молей $H_2O$, так что в равновесной смеси эти вещества находятся в количествах $(1 - \lambda_{равн})$ молей; в этой смеси находятся также образовавшиеся при реакции вещества $CO_2$ и $H_2$, каждое по $\lambda_{равн}$ молей. Число молей при реакции не изменяется, т. е. $\Delta\nu = 0$. Поэтому $K_N = K_p = K_c$ и, следовательно,

$$K_p = \frac{p_{CO_2}p_{H_2}}{p_{CO_2}p_{H_2O}} = \left(\frac{\lambda_{равн}}{1 - \lambda_{равн}}\right)^2.$$

Отсюда находим, что

$$\lambda_{равн} = \frac{\sqrt{K_p}}{1 + \sqrt{K_p}}.$$

Приблизительно при 1085° К константа равновесия для водяного газа становится равной 1,0. Следовательно при этой температуре $\lambda_{равн} = {}^1/_2$, т. е. каждый из четырех компонентов входит в равновесную стехиометрическую смесь в количестве ${}^1/_2$ моля, иначе говоря, в концентрации 0,25 мольных долей (в такой же объемной концентрации в 25%). В весовых количествах это составляет на 46 *г* смеси: 14 *г* CO, 9 *г* $H_2O$, 22 *г* $CO_2$ и 1 *г* $H_2$.

При $T = 2000°$ К, как уже было указано, $K_p = 0{,}177$ и, стало быть, $\lambda_{равн} = 0{,}42/1{,}42 \approx 0{,}295$. Значит, при 2000° К равновесная двухмольная стехиометрическая смесь содержит приблизительно по 0,3 моля $CO_2$ и $H_2$ и по 0,7 моля CO и $H_2O$. Таким образом, при повышении температуры на 915° выход продуктов реакции в равновесной стехиометрической смеси не возрастает, а, напротив, уменьшается по объемной концентрации от 25 до 15%, содержание же в этой смеси исходных веществ увеличивается до 35%. Качественно вывод, что повышение температуры должно как бы тормозить реакцию (а), можно было предвидеть по неравенствам Ле Шателье (см. стр. 250), так как эта реакция экзотермична, а повышение температуры содействует реакциям эндотермическим.

Итак, изменение давления (поскольку $\Delta\nu = 0$), согласно (9.33) и (9.35), не влияет на выход продуктов реакции (а). Повышение же температуры существенно уменьшает выход $H_2$, но увеличивает содержание CO. Рассмотрим еще, как влияет на соотношение компонентов избыток в начальной смеси водяного пара.

Допустим, что в исходном состоянии взят не один моль $H_2O$ на моль CO, а $y$ молей $H_2O$. Обозначим новое значение $\lambda_{равн}$ при 1085° К (когда $K_p = 1$) через $x$. Теперь к моменту равновесия в смеси будет находится $x$ молей каждого из продуктов реакции, $(1 - x)$ молей CO и $(y - x)$ молей $H_2O$, т. е.

$$K_p = 1 = \frac{x^2}{(1 - x)(y - x)}.$$

Следовательно,

$$y - xy - x = 0, \qquad x = \frac{y}{y + 1}.$$

Так, если в начальной смеси на один моль CO взято 10 молей $H_2O$, то получается $x = {}^{10}/_{11} = 0{,}91$. Мы видим, таким образом, что десятикратный избыток одного из исходных веществ приводит в соответствии с законом действующих масс к очень большому увеличению полноты реакции $x$ (вместо 50% при стехиометрическом составе до 91%; для $K_p = 1$). Состав равновесной (11-мольной) смеси в этом случае будет такой:

| Вещество | Число молей | Концентрация в мольных долях |
|---|---|---|
| $H_2O$ . . . . . | 10,0—0,91=9,09 | 0,826 |
| CO . . . . . | 1,0—0,91=0,09 | 0,008 |
| $CO_2$, $H_2$ . . . . | По 0,91 | По 0,083 |

Парциальные давления равны произведению мольных долей на суммарное давление смеси. Избыток водяного пара (создающий увеличение парциального давления водяного пара в равновесной смеси от 0,25 до 0,826 $p$, т. е. в 3,3 раза) приводит по закону действующих масс к тому, что парциальное давление двуокиси углерода оказывается примерно в 10 раз превышающим парциальное давление окиси углерода, тогда как при стехиометрическом соотношении они одинаковы. Но если суммарное давление на смесь оставлено без изменения, то теперь, когда смесь в основном состоит из водяного пара, парциальное давление двуокиси углерода по абсолютной величине оказывается все же в 3 раза меньшим, чем при стехиометрическом составе.

Реакция (а) имеет различные технические применения. Равновесие водяного пара по (а) с добавкой не участвующего в реакции азота создается при газификации угля. Через раскаленный уголь продувают последовательно воздух и водяной пар. Вследствие высокой температуры часть двуокиси углерода диссоциирует, но вместе с тем происходит и догорание окиси углерода в двуокись углерода. В то же время окись углерода образуется и вследствие неполного сгорания углерода по реакции (б), в которой одновременно от распада водяного пара образуется водород. В зависимости от цели конверсии (т. е. переработки газов для изменения их состава) стремятся обогатить равновесную смесь водородом или окисью углерода. Очистку от $CO_2$ производят поглощением водой или щелочными растворами под давлением. Смесь $CO + H_2$ является сырьем для синтеза спиртов, бензина и т. д. Избыток водяного пара используется при подготовке смеси водорода с азотом воздуха для синтеза аммиака. Эффективность действия избытка массы водяного пара возрастает при понижении температуры, когда константа равновесия превышает единицу. Вычисление, аналогичное выполненному выше, показывает, что при $K_p = 1{,}375$ ($T \approx 1000°$ K) десятикратный избыток водяного пара обеспечивает полноту реакции 97%. При высоких температурах эффективность действия избытка массы одного из исходных веществ становится меньше: при $K_p \approx 0{,}5$ ($T \approx 1350°$ K) полнота реакции для того же значения $y = 10$ составляет 84%.

Качественно такие же соотношения характерны вообще для любых экзотермических реакций при небольшом положительном или отрицательном сродстве (т. е. для той области температур, где константа равновесия $K_p \approx \approx 1 \div 0{,}1$). Если сродство положительно и велико, то и при стехиометрическом соотношении полнота реакции $\lambda_{равн}$ более или менее близка к 100%. Если же сродство отрицательно, а по абсолютной величине велико, то это означает, что когда в выражении $K_p$ в числителе стоят вещества, записанные в термохимическом уравнении справа, то $K_p$ представляет собой весьма малую дробь.

На рассмотренном примере реакции (а) сопоставим два приближенных уравнения для зависимости константы равновесия от температуры, получающиеся из (9.17′) и (9.17″). Из (9.17′), учитывая, что $A° = 4{,}57\,T \lg K_p$,

имеем

$$\lg K_p \approx \frac{(-\Delta H^\circ_{298})}{4{,}57}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{4{,}57}, \qquad (9.54)$$

тогда как из (9.17'')

$$\lg K_p \approx \frac{(-\Delta H^\circ_{ср})}{4{,}57}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ_{ср}}{4{,}57}. \qquad (9.55)$$

По обоим этим уравнениям логарифм константы равновесия выражается прямой линией в диаграмме, где на оси абсцисс отложены обратные значения абсолютной температуры. Но по формуле (9.54) наклон этой прямой и отрезок, отсекаемый ею на оси ординат при $1/T = 0$, определяются соответственно стандартными значениями теплового и энтропийного эффектов реакции. По (9.55) те же величины определяются как средние эффекты для области температур, более или менее близких к $T$.

Можно предвидеть, что когда изучаемая область температур далека от 298,16° К, то (9.54) окажется менее точным соотношением, чем (9.55). Но в какой мере? И не даст ли присоединение к (9.54) третьего и четвертого членов из (9.18) более точный результат, чем двучленная формула (9.55)?

По таблицам стандартных теплот образования и стандартных энтропий находим:

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{CO_2} - \Delta H^\circ_{CO} - \Delta H^\circ_{H_2O} = -94\,052 + 26\,416 + 57\,798 =$$
$$= -9838 \text{ } кал/моль,$$
$$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{CO_2} + S^\circ_{H_2} - S^\circ_{CO} - S^\circ_{H_2O} =$$
$$= 51{,}06 + 31{,}21 - 47{,}30 - 45{,}11 = -10{,}14 \text{ } кал/град \cdot моль.$$

Таким образом, согласно (9.54)

$$\lg K_p \approx \frac{2150}{T} - 2{,}22. \qquad (9.54')$$

Для определения константы в выражении (9.55) воспользуемся тем, что при 1085° К, когда $\Delta H = -8070$ *кал/моль*, как упоминалось, $\lg K_p = 0$ и, стало быть, приблизительно можно принять, что $\Delta S^\circ_{ср} = 1765/1085 = 1{,}63$. Поэтому по (9.55)

$$\lg K_p \approx \frac{1765}{T} - 1{,}63. \qquad (9.54'')$$

Сопоставление вычисленных по (9.54') и (9.54'') величин с точными значениями $\lg K_p$ выглядит следующим образом:

| $T$, °К . . . . . | 900 | 1085 | 1300 | 1500 |
|---|---|---|---|---|
| Точное значение . . . . | 0,34 | 1,0 | —0,26 | —0,43 |
| По (9.54') . . . . . | 0,33 | 1,0 | —0,27 | —0,45 |
| По (9.54'') . . . . . | 0,17 | —0,24 | —0,56 | —0,78 |

Из сопоставления ясно видно, насколько вычисление $\lg K_p$ по средним значениям теплового и энтропийного эффектов (т. е. (9.55) и (9.17'')) точнее, чем вычисление по стандартным значениям (т. е. (9.54) и (9.17')). К такому же выводу приводит аналогичный анализ и других реакций, если формулы сравнивать при температурах порядка 1000° К или выше.

Сравним теперь уравнения (9.55) и (9.17'') не с (9.54) и (9.17'), а с более полным уравнением, которое получается из (9.18):

$$\lg K_p = \frac{-\Delta H^\circ_{298}}{4{,}57}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{4{,}57} +$$
$$+ \frac{1}{4{,}57}(\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2 + \Delta a_{-2} M_{-2}). \qquad (9.56)$$

Используя данные табл. 20, находим, что $\Delta a_0 = 3{,}36$, $\Delta a_1 = -42 \cdot 10^{-3}$, $\Delta a_2 = 0$ и $\Delta a_{-2} = -2{,}30 \cdot 10^5$. Следовательно, к двум членам формулы (9.54′) нужно прибавить

$$\Delta = 0{,}736\, M_0 - 0{,}092 \cdot 10^{-3} M_1 - 0{,}50 \cdot 10^5 M_{-2}.$$

Фигурирующие здесь температурные функции $M_n$ берем из табл. 21. Для 900 и 1500° К получается $\Delta_{900} = +0{,}175$ и $\Delta_{1500} = +0{,}37$ и соответственно $(\lg K_p)_{900} = 0{,}345$ и $(\lg K_p)_{1500} = -0{,}42$.

Совпадение с наиболее точными величинами отличное. Нужно отметить, однако, что если бы в уравнении (9.56) мы пренебрегли хотя бы одним из членов, например последним, результаты вычисления сразу стали бы неудовлетворительными, так как не был бы воспроизведен правильный температурный ход разности теплоемкостей.

В проанализированной реакции состав равновесной смеси практически не зависит от давления. Точнее, состав равновесной смеси и константы $K_p$ и $K_c$ можно считать не зависящими от давления до тех пор, пока газы, участвующие в реакции, по своим свойствам мало отличаются от идеальных газов. При очень больших плотностях косвенная зависимость от давления сказывается на величине коэффициентов летучести, которые вводятся в расчет формулой (9.41).

Обратимся теперь к исследованию такой реакции, когда давление оказывает непосредственное влияние на состав равновесной смеси. В этом случае в реакции должно изменяться число молей: $\Sigma \nu_i = \Delta\nu \neq 0$. Произведение $K_p$ парциальных давлений в степени мольных чисел при равновесии идеальногазовой системы по-прежнему остается не зависящим от суммарного давления. Но аналогичное произведение мольных долей, определяющих состав системы, будет в сильной мере зависеть от давления, а именно по (9.33)

$$K_N = K_p p^{-\Delta\nu}.$$

Примером такой реакции может служить хорошо изученный и технически важный процесс — образование аммиака из простых веществ

$$\tfrac{1}{2} N_2 + \tfrac{3}{2} H_2 = NH_3. \qquad (г)$$

Здесь число молей уменьшается на единицу ($\Delta\nu = -1$). При полноте реакции $\lambda_{равн} = x$ и начальном стехиометрическом составе в равновесной смеси содержится: $x$ молей $NH_3$, $^1/_2$ $(1 - x)$ молей $N_2$ и $^3/_2$ $(1 - x)$ молей $H_2$. Суммарно равновесная смесь содержит $(2 - x)$ молей. Следовательно, мольные доли компонентов в ней

$$N_{NH_3} = \frac{x}{2-x}, \qquad N_{H_2} = \frac{^3/_2\,(1-x)}{2-x}, \qquad N_{N_2} = \frac{^1/_2\,(1-x)}{2-x}.$$

Поэтому

$$K_N = \frac{N_{NH_3}}{N_{H_2}^{3/2} N_{N_2}^{1/2}} = \frac{x\,(2-x)}{\frac{3^{3/2}}{4}\,(1-x)^2} = K_p p.$$

Введем в обозначение

$$\beta = \frac{3^{3/2}}{4} K_p p.$$

Тогда

$$x\,(2-x) = \beta\,(1-x)^2,$$

т. е.

$$x^2 - 2x + \frac{\beta}{1+\beta} = 0\ .$$

Отсюда

$$\lambda_{\text{равн}} = x = 1 - \sqrt{1 - \frac{\beta}{1+\beta}}.$$

(Знак плюс перед радикалом отброшен, так как $x$ не может быть больше единицы.) При малых выходах аммиака ($x \ll 1$) приближенно $x = {}^1/_2\,\beta$.

Например, при 400° С $K_p = 1{,}355 \cdot 10^{-2}$. Для $p = 1$ *атм* получается $\beta = 1{,}762 \cdot 10^{-2}$, что дает для мольной доли аммиака $N_{NH_3} = {}^1/_4\beta = 4{,}4 \cdot 10^{-3}$. Если при той же температуре в 400° С увеличить давление до 30 *атм*, то параметр $\beta$ возрастает в 30 раз и станет равным 0,528. Теперь полнота реакции $x = 0{,}192$ и $N_{NH_3} = \frac{x}{2-x} = 0{,}106$. Для 100 *атм* (и 400° С) аналогично находим $N_{NH_3} = 0{,}249$, а для 600 *атм* $N_{NH_3} = 0{,}546$.

Вычисленные величины выхода аммиака для 1 и 30 *атм* точно соответствуют найденным экспериментально; для 100 *атм* наблюдаемый выход аммиака на 1% превышает вычисленный; при 600 *атм* наблюдаемая концентрация аммиака уже на 19% превышает вычисленную и достигает 0,652. Это объясняется тем, что при давлениях порядка 100 и более атмосфер сказываются отступления от законов идеальных газов.

На примере реакции (а) было показано, как используются для расчета зависимости $\lg K_p = f(T)$ уравнений (9.17′), (9.17″) и (9.18). Когда для анализируемой реакции имеется ряд экспериментальных значений $K_p$ и ставится задача полнее согласовать их с расчетными величинами, то наиболее надежной формой записи $\lg K = f(T)$ считают ту, которая получается непосредственно из (9.17) без каких-либо упрощений:

$$\lg K_p = \frac{(\overline{Q}_p^\circ)}{4{,}57T} + \frac{I}{4{,}57} + \frac{\Delta a_0}{R}\lg T + \\ + \frac{1}{4{,}57}\left[\frac{\Delta a_1}{2}T + \frac{\Delta a_2}{6}T^2 - \frac{\Delta a_{-2}}{2}\frac{1}{T^2}\right]. \qquad (9.57)$$

Константы $(Q_p^0)'$ и $I$ в (9.57) могут быть вычислены по соотношениям

$$(\overline{Q}_p^\circ)' = (-\Delta H_{298}^\circ) + \Delta a_0 298 + \frac{\Delta a_1}{2}298^2 + \frac{\Delta a_2}{3}298^3 - \Delta a_{-2}\frac{1}{298},$$

$$I = \Delta S_{298}^\circ - \Delta a_0(1 + \ln 298) - \Delta a_1 298 - \frac{\Delta a_2}{2}298^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2}\frac{1}{298^2}.$$

Важно, что эти константы могут быть откорректированы по положению прямой для экспериментальных точек в диаграмме $y$, $1/T$ (см. стр. 306). В итоге формула (9.57) дает удовлетворительную точность в довольно большом интервале температур.

Для реакции (г) получаем

$$-\Delta H_{298}^\circ = 11\,040 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{NH_3}^\circ - \frac{3}{2}S_{H_2}^\circ - \frac{1}{2}S_{N_2}^\circ = 46{,}0 - 46{,}7 - 22{,}9 = -23{,}6 \text{ кал/град·моль}.$$

Для коэффициентов, определяющих зависимость теплоемкости аммиака от температуры по формуле (9.6), при $p = 1$ *атм* находим

$$a_0 = 8{,}29, \qquad a_1 = 0{,}57 \cdot 10^{-3}, \qquad a_2 = 5{,}1 \cdot 10^{-6}, \qquad a_{-2} = 0.$$

Если учесть значения коэффициентов в формулах теплоемкости азота и водорода (см. табл. 21), то

$$\Delta a_0 = -4{,}96, \qquad \Delta a_1 = -1{,}15 \cdot 10^{-3}, \qquad \Delta a_2 = +5{,}1 \cdot 10^{-6}, \qquad \Delta a_{-2} = 0.$$

Поэтому

$$(\overline{Q}_p^\circ) = 11\,040 - 4{,}96 \cdot 298 - 0{,}576 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 + \\ + 1{,}7 \cdot 10^{-6} \cdot 298^3 = 9554 \text{ кал/моль},$$

$$I = -23{,}6 + 4{,}96 \cdot 6{,}69 + 1{,}15 \cdot 10^{-3} \cdot 298 - \\ - 2{,}55 \cdot 10^{-6} \cdot 298^2 = 9{,}71 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Корректируя эти значения по положению экспериментальных точек, можно принять, как это сделано в [Е — 11, стр. 215),

$$(\overline{Q}_p^\circ)' = 9500 \text{ кал/моль} \quad \text{и} \quad I = 9{,}61 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Тогда по (9.57)

$$\lg K_p = \frac{2080}{T} + 2{,}10 - 2{,}50 \lg T - 0{,}13 \cdot 10^{-3} T + 0{,}19 \cdot 10^{-6} T^2. \qquad (9.57')$$

Это уравнение соответствует следующим значениям константы равновесия $K_p$ реакции (г):

| $T$, °K . . . . . | 673 | 873 | 1000 | 1273 |
|---|---|---|---|---|
| $K_p$ . . . . . | $1{,}35 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}45 \cdot 10^{-3}$ | $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ |

На примере реакции (а) было показано, что двучленное уравнение (9.55), содержащее среднетемпературные эффекты, по точности не уступает лучшим многочленным уравнениям. Интересно проверить, справедливо ли это заключение для реакции (г).

Определяя две константы в (9.55) по значениям $\lg K_p$ для 673 и 1243° К, находим

$$\lg K_p = \frac{2865}{T} - 6{,}13. \qquad (9.55')$$

Здесь следует обратить внимание на то, что второй член в (9.55′) отрицателен, тогда как в (9.57′) он положителен. Это естественно, так как в (9.55) второй член представляет собой средний энтропийный эффект $\Delta S^\circ_{\text{ср}}$, деленный на 4,57. Согласно (9.55′) он равен $\Delta S^\circ_{\text{ср}} = -6{,}13 \cdot 4{,}57 = -28{,}0$ *кал/град·моль*, что на 20% отличается от подсчитанного выше значения $\Delta S^\circ_{298}$. В уравнении же (9.57′) второй член представляет собой «условную химическую постоянную для высоких температур» $I$. При вычислении $I$ преобладающее значение имеет (для рассмотренной реакции и многих других) величина $-\Delta a_0 (1 + \ln 298)$, которая для (г) велика и положительна. Что касается первого члена в (9.55′), то числитель его представляет собой средний тепловой эффект $\Delta H^\circ_{\text{ср}}$, деленный на 4,57. По (9.55′) этот средний тепловой эффект равен 13 100 *кал/моль*, что также на 20% больше подсчитанного выше стандартного теплового эффекта.

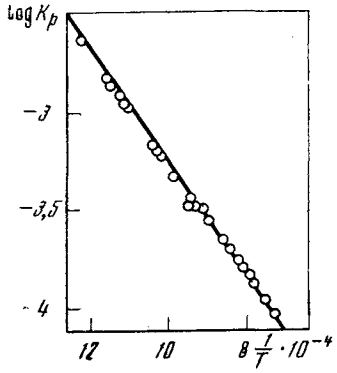



Рис. 32. Зависимость логарифма константы равновесия реакции $^1/_2\ N_2 + {}^3/_2\ H_2 = NH_3$ от обратной абсолютной температуры

По своему функциональному строению формула (9.55′) несравненно проще (9.57′), а по точности они почти одинаковы, что видно из следующего сопоставления:

| $T$, °K | | 573 | 673 | 873 | 1000 | 1273 | 1500 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lg K_p$ | по (9.57′) | −1,17 | −1,87 | −2,84 | −3,26 | −3,88 | −4,22 |
| | по (9.55′) | −1,13 | −1,87 | −2,84 | −3,26 | −3,88 | −4,22 |

Некоторое расхождение наблюдается только при $T = 2000°$ K и выше. По формуле (9.57′) при 2000° K $\lg K_p = -4{,}62$, а по (9.55′) — 4,69; но это область температур, где обе формулы становятся ненадежными.

По (9.55′) $K_p = 1$ при $T = \frac{2865}{6{,}13} = 467°$K. По (9.57′) $K_p = 1$ получается при 460° K.

На рис. 32 показано, как располагаются отвечающие экспериментальным данным величины $\lg K_p$ на прямой, положение которой определяется уравнением (9.55′).

### 9.13. О применении точных статистических и приближенных практических методов расчета

В настоящее время наибольшей точностью отличаются экспериментальные данные, получаемые из анализа спектров. На основе этих данных и формул статистической механики вычисляют термодинамические величины идеальногазового состояния веществ и, в частности, энтропии веществ и их $Z$-потенциалы. Общее представление о том, как это делается, дано в гл. V. Более подробные указания и необходимые вспомогательные таблицы приведены в специальных руководствах [Б — 10, 11, 12].

Вычисление термодинамических величин на основании спектроскопических данных позволяет установить, почему и как термодинамические величины изменяются вследствие изменения температуры. Для ряда простейших по своему строению молекул (например, двухатомных) истинную картину температурного изменения величин можно считать установленной во всех деталях. Для более сложных многоатомных молекул она в общем изучена тоже неплохо. Во всяком случае картина внутримолекулярных движений прояснена достаточно, чтобы упрощения, необходимые при расчете сложных молекул, можно было выбрать обоснованно, без чрезмерного ущерба для точности вычислений.

Но все применения спектроскопических сведений и статистических методов в термодинамике точны постольку, поскольку, во-первых, они относятся к определению температурной зависимости величин и, во-вторых, ограничиваются идеальногазовым состоянием веществ.

Последовательный анализ различных ступеней температурного возбуждения молекул газа приводит (в итоге более или менее трудоемких расчетов) к таблицам, в которых даны значения энтропии, энтальпии и $Z$-потенциалов при исследованных температурах в сравнении с теми же величинами для того же вещества при 0° K, причем оба сопоставляемых состояния считаются идеальногазовыми, т. е. сопоставляются состояния воображаемые, или, как более принято говорить, «гипотетические».

В указанных пределах (т. е. для температурного изменения величин идеальногазовых состояний) высокой точности расчетов препятствуют следующие упрощения:

1) обычно считают, что поступательное, вращательное и колебательное движения совершенно независимы друг от друга,

2) межъядерные расстояния в молекулах часто считают не зависящими от интенсивности вращения молекул (модель «жесткого ротатора»);

3) картину внутримолекулярных колебаний иногда слишком упрощают, считая колебания гармоничными и независимыми.

Применяют, конечно, модели и более близкие к действительности. Однако это только тогда уточняет расчеты, когда дополнительные спектроскопические данные достаточно надежны. Переоценивать реальное положение здесь не следует. Нужно учитывать, что для расшифровки оптических наблюдений приходится прибегать к вспомогательным расчетам, которые иногда приводят к серьезным ошибкам. Например, для выявления упругих постоянных предложено более 20 различных формул. Даже для некоторых простых молекул оптические данные о равновесных межъядерных расстояниях противоречивы и иногда расходятся не только в третьей, но даже во второй значащей цифре. Заключения о коэффициентах, характеризующих ангармоничность, взаимосвязь колебаний и вращения и т. п., еще менее достоверны. В такой ситуации загромождение термодинамических таблиц по спектральным данным пятизначным числом не оправдано, так как и четвертая значащая цифра, как правило, остается гадательной. А во многих случаях недостоверна и третья значащая цифра.

Переход от идеальногазовых состояний к реальным часто сопряжен также с весьма ощутимым нарушением точности вычислений. Естественно, что статистические методы сами по себе, без надежных исходных предпосылок, ничего не могут сказать нам о многообразной и сложной природе межмолекулярных взаимодействий.

Еще незадачливее складывается положение, когда стремятся посредством одних только спектроскопических данных рассчитать константы равновесия химических реакций. Принципиально это возможно, если, во-первых, энергетические уровни молекул реагирующих веществ экспериментально прослежены вплоть до полной термической диссоциации молекул на атомы и если, во-вторых, имеется возможность с достаточной надежностью экстраполировать энергии связи к состоянию при 0° К. На деле, однако, такое спектроскопическое определение энергий химической связи сопряжено с серьезными трудностями и слишком часто приводит к неточным, спорным результатам. Так, например, судя по данным, приведенным в [Б — 7], ошибки определения энергий диссоциации молекул MgH, MgF, CaF, SrF, BaF достигают 25%.

Невозможно, конечно, допускать, чтобы использование таких ненадежных исходных величин искажало расчеты. Поэтому обычно статистические методы применяют в сочетании с результатами чисто термодинамических исследований. Главной опорой здесь служат накопленные в течение многих десятилетий сведения о тепловых эффектах реакций. При этом, как сейчас будет пояснено, приходится экстраполировать тепловые эффекты до 0° К.

В таком общепринятом комплексном применении статистический метод расчета констант равновесия и называют, несколько условно, «точным методом». Его действительная точность зависит от степени достоверности многочисленных исходных данных и, в частности, от точности использованных значений тепловых эффектов.

В итоге вычислений термодинамических функций по статистическому методу получаются значения величины, которую разумно было бы называть, *квазиэнтропией*:

$$-\frac{Z-H_0^\circ}{T}=\Phi. \tag{9.58}$$

Эту величину, взятую с обратным знаком, часто называют *приведенным термодинамическим потенциалом* и обозначают Ф* [Б — 10] или П [Б — 11]. Поскольку сродство и логарифм константы равновесия определяются убылью полного термодинамического потенциала, то очевидно, что, применяя обозначение (9.58), можно написать

$$R\ln K_p=\Delta\Phi-\frac{\Delta H_0^\circ}{T}. \tag{9.59}$$

Таким образом, если с удовлетворительной точностью известен тепловой эффект реакции при 0° К, то вычисление константы равновесия реакции сводится к использованию точных таблиц приведенного потенциала. Численно оба члена в формуле (9.59) по порядку величины часто равновелики. Поэтому неточность в определении теплового эффекта реакции сильно сказывается на вычислении логарифма константы равновесия.

Для примера рассмотрим вычисление по (9.59) константы диссоциации моногидрида магния

$$MgH\,(г) = Mg\,(г) + H\,(г)$$

По таблицам для $T = 2000°$ К находим

$$\Delta\Phi = \Phi_{Mg} + \Phi_{H} - \Phi_{MgH} = 39{,}99 + 31{,}88 - 53{,}41 = 18{,}44\ кал/моль \cdot град.$$

На основании спектроскопических данных $\Delta H_0^\circ = (51\,000 \pm 5000)\ кал/моль$.

Если взять указанное здесь среднее значение, то

$$\lg K_p = \frac{1}{4{,}57}(18{,}44 - 25{,}50) \approx -1{,}54.$$

Это дает значение $K_p = 0{,}0289$. Но если правильно нижнее значение $\Delta H_0^\circ = 46\,000\ кал/моль$, то получилось бы

$$\lg K_p = \frac{1}{4{,}57}(18{,}44 - 23{,}0) \approx -1{,}0,$$

т. е. $K_p \approx 0{,}10$, что в 3,5 раза превышает вычисленную выше величину константы диссоциации. Конечно, во множестве случаев применение формулы (9.59) дает несравненно лучшую точность (например, три-четыре значащие цифры в выражении логарифма $K_p$). Но было бы также ошибочно думать, что приведенный пример представляет собой какое-то особенно редкое исключение. С подобным положением приходится сталкиваться почти всегда, когда энергии диссоциации определены на основании экстраполяции колебательных уровней молекулы.

Постоянную величину в формуле (9.59), т. е. тепловой эффект реакции при 0° К можно вычислить по стандартному тепловому эффекту $(-\Delta H_{298}^\circ)$ из тождества

$$\Delta H_{0°К} = \Delta\,(H_{298}^\circ - H_0^\circ) - \Delta H_{298}. \qquad (9.60)$$

Приращения энтальпии идеальногазовых состояний для разных температур (по сравнению с состоянием при 0° К) всегда приводятся в таблицах термодинамических функций, вычисленных по спектроскопическим данным; в выражении (9.60) эти величины для всех компонентов реакции нужны только для $T = 298{,}16°$ К. Примеры использования (9.60) приведены в монографии Годнева [Б — 11].

Из сказанного выше ясно, что для наиболее полного использования таблиц термодинамических функций важно иметь возможность предвычислять теплоты образования соединений хотя бы при одной какой-либо температуре, например при $T = 298{,}16°$ К. В некоторых случаях такое предвычисление теплот образования может быть выполнено по *методу однотипных (подобных) реакций*, разработанному Киреевым, Питцером, Ремоло Циола и др. Однотипными, по предложению Киреева, называют такие реакции, в которых каждому компоненту одной реакции соответствует сходный (т. е. однотипный) по структуре своих молекул компонент другой реакции и когда к тому же эти однотипные компоненты находятся в одинаковых агрегатных состояниях. Исследовав обширный экспериментальный материал, Киреев установил, что энтропийный эффект у однотипных реакций практически почти одинаков. Например, для 11 реакций диссоциации карбонатов двухвалентных метал-

лов ($MgCO_3$, $CaCO_3$, $PbCO_3$ и т. д.) величина $\Delta S$ для $T = 298{,}16°$ К и $p = 1$ *атм* заключена в пределах от 12,8 до 11,0 *э. е.* (это еще с учетом возможных неточностей вычислений и опытов). Вместе с тем значения $\Delta Z$ для тех же реакций различаются по величине во много раз и даже могут отличаться по знаку.

Согласно сказанному константы равновесия однотипных реакций $x$ и $y$ связаны, по Кирееву, соотношением

$$(\ln K_p)_y = (\ln K_p)_x + \frac{(\Delta H^\circ_p)_x - (\Delta H^\circ_p)_y}{RT}. \qquad (9.61)$$

Для высших членов гомологического ряда тепловые эффекты однотипных реакций практически одинаковы. По (9.61) в этих случаях одинаковы и константы равновесия.

Исследования такого рода освещают, как зависят свободные энергии и энтальпии веществ от тех или иных «структурных групп», образующих молекулу вещества. Таблицы, составленные Ремоло Циола, позволяют проследить такую зависимость сродства (логарифма $K_p$) от важнейших в органической химии структурных групп при температурах от 300 до 1000° К. Эти таблицы с необходимыми пояснениями их использования воспроизведены в монографии Введенского [Б — 4]. Там же изложен дополненный и развитый Введенским метод чешских исследователей Эрдеша и Черни вычисления термодинамических величин *по подобию*. Введенский так поясняет этот метод на примере вычисления температурной зависимости $C^\circ_p$ четыреххлористого кремния по теплоемкости четыреххлористого углерода. Для $CCl_4$ найдено

$$C^\circ_p = 28{,}98 + 1{,}3 \cdot 10^{-3} T - \frac{2600}{T}. \qquad (9.62)$$

Допустим, что для теплоемкости $SiCl_4$ известно только, что она при 300° К составляет $C^\circ_p = 21{,}67$ *кал/моль·град*. Находим температуру, при которой теплоемкость $CCl_4$ равна 21,67. Подставляя это значение вместо $C^\circ_p$ в (9.62) и решая получаемое квадратное уравнение относительно $T$, находим $T^* = 381{,}2°$ К (другой корень уравнения — тысячи градусов — отбрасываем как решение, не соответствующее сходству веществ). Заключаем, что для теплоемкости $SiCl_4$ может иметь место уравнение, аналогичное (9.62), если коэффициент при $T$ взять в 381,2/300 раз больший, а коэффициент в

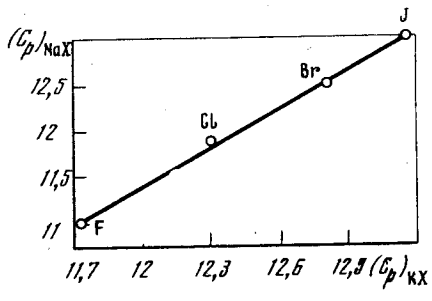



Рис. 33. Взаимосвязь между изобарными теплоемкостями галогенидов калия и натрия при 25° С

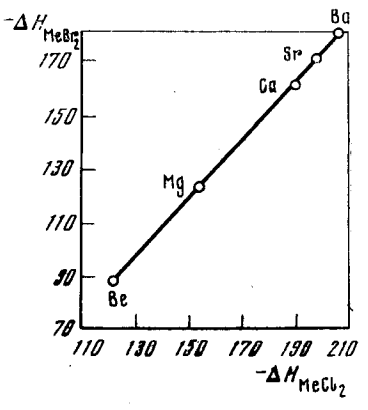



Рис. 34. Взаимосвязь между теплотами образования хлоридов и бромидов элементов подгруппы бериллия при 25° С

третьем члене — во столько же раз меньший. Таким образом,

$$C_p^\circ \approx 28{,}98 - 1{,}66 \cdot 10^{-3} T - \frac{2046}{T}. \qquad (9.63)$$

И действительно, уравнение (9.63) с точностью до одной-двух десятых долей процента правильно передает вычисленные по спектроскопическим данным значения теплоемкости четыреххлористого кремния. Введенский показал также, что при вычислении энтропии и $Z$-потенциала роль исходного уравнения (9.62) могут играть соответствующие, достаточно простые формулы статистической термодинамики. Нужные сведения и таблицы приведены в [Б — 4].

Во многих случаях полезны способы *линейного сравнительного расчета*, подробно изученные Карапетьянцем [А — 10]. На рис. 33 показано, что теплоемкости галогенидов натрия и калия при одинаковой температуре связаны линейно. Зная теплоемкости галогенидов калия при $T = 298{,}16°$ К, можно вычислить теплоемкости галогенидов натрия по уравнению

$$(C_p)_{NaX} \approx 1{,}40\,(C_p)_{KX} - 5{,}40 \qquad (X = F, Cl, Br, J).$$

Получающиеся таким образом значения $(C_p)_{NaX}$ отличаются от истинных не более как на две-три десятые доли процента.

На рис. 34 показана аналогичная связь теплот образования (для $t = 25°$ С) хлоридов металлов подгруппы Be с бромидами

$$(\Delta H)_{MeBr_2} \approx A_1 (\Delta H)_{MeCl_2} + B_1 \qquad (Me = Be, Mg, Ca, Sr, Ba).$$

Карапетьянц выявил шесть разновидностей такого рода линейных соотношений [А — 10]. Этот легкий и эффективный метод расчета с каждым годом получает все более широкое применение.

Приближенным способам вычисления посвящена недавно вышедшая монография В. А. Киреева «Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций» (М., изд-во «Химия», 1970). В ней рассмотрены различные методы вычисления химического равновесия; при этом большое внимание уделено связи термодинамических характеристик веществ с их природой. В книге содержится и справочный материал. Химическая термодинамика органических веществ освещена в книге: *G. J. Janz.* Estimation of Thermodynamics Properties of Organic Compounds. 2-nd ed., N. Y., Academic Press, 1967; *D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., G. G. Sinke.* The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. N. Y., Wiley, 1969. В них изложены методы расчета термодинамических свойств и химического равновесия и включены обширные таблицы, охватывающие основные свойства большого числа органических соединений. Термодинамическому изучению реакций в силикатных системах посвящена книга В. И. Бабушкина, Г. М. Матвеева, О. П. Мчедлова-Петросяна «Термодинамика силикатов». Изд. 2., М., Стройиздат, 1965. Большое внимание равновесиям конденсированная фаза — газ, осложненным химическим взаимодействием, уделено в монографии А. В. Суворова «Термодинамическая химия парообразного состояния» (Л., изд-во «Химия», 1970). (*Прим. ред.*)

*ГЛАВА ДЕСЯТАЯ*

# ЛЕТУЧЕСТЬ И АКТИВНОСТЬ

## 10.1. Летучесть

Понятия «летучесть» и «активность» были введены Льюисом формально, с целью стандартизировать измерения различных величин, характеризующих отступление реальных веществ от идеальногазового состояния. Но можно к тем же понятиям подойти и иначе. При этом обнаруживается, что другой подход имеет некоторые преимущества, так как позволяет с наибольшей ясностью сопоставить различные способы вычисления летучести и активности.

Будем руководствоваться принципом термодинамической допустимости (см. гл. VI). Вообразим, что реализована и всегда находится в нашем распоряжении такая среда (назовем ее $\alpha$-фазой), которая не оказывает никакого сопротивления движущимся в ней молекулам, совершенно не взаимодействует с ними (в отличие от $\omega$-фазы, рассмотренной на стр. 202) и в которой исчезают также и силы взаимодействия между любыми молекулами, проникшими в эту фазу. Поэтому всякое вещество, проникшее или внедренное в $\alpha$-фазу, становится в ней идеальным газом. Чтобы воображаемая реализация $\alpha$-фазы не противоречила основам термодинамики, мы должны считать, что испарение веществ в $\alpha$-фазу происходит без нарушения закона сохранения энергии и что $\alpha$-фаза абсолютно не теплоемка и поэтому не вносит ни положительного, ни отрицательного вклада в энтропийный баланс. Будем считать также, что для осуществления рабочих процессов в $\alpha$-фазе в нашем распоряжении имеются изготовленные из идеализированных материалов рабочие цилиндры, поршни, полупроницаемые перегородки и т. п.

Теперь примем решение: термодинамически изучая какую-либо химическую систему, будем представлять себе, что реальные фазы этой системы дополнены соприкасающейся с ними $\alpha$-фазой и что при всех изменениях в системе мы регистрируем равновесное значение насыщенного $\alpha$-пара каждого из компонентов системы. Это равновесное давление $\alpha$-пара и есть не что иное, как *летучесть* $f_i$ реальной фазы:

$$p_i^{\alpha} \equiv f_i. \tag{10.1}$$

Если при неизменной температуре мы будем увеличивать давление $p$ на реальную фазу, то это вызовет проникновение дополнительной части вещества в $\alpha$-фазу, т. е. приведет к увеличению равновесного состояния $\alpha$-пара. Иначе говоря, летучесть вещества при увеличении давления на вещество возрастает. У жидкостей и твердых тел летучесть возрастает при увеличении давления не сильно. Для газов, напротив, возрастание $f$ с ростом $p$ велико. В зависимости от природы и состояния газа летучесть газа может превышать его давление (например, в 2—3 раза, что характерно для приведенных давлений $\pi$ порядка 50 и температур, в 3—5 раз превышающих критическую). Но летучесть газа может оказаться и меньше давления. Для большинства газов при комнатной температуре и $p = 1$ *атм* летучесть мало отличается от давления.

Итак, равновесное давление $\alpha$-пара, т.е. летучесть $f$ вещества, зависит от его природы, от температуры, от давления на вещество, а также, вообще говоря, и от того, взято ли рассматриваемое вещество в чистой фазе или же

в виде смеси. Однако очевидно, что если реальные фазы находятся в термодинамическом равновесии (жидкость и ее насыщенный пар, кристалл и его расплав, чистая фаза и ее насыщенный раствор), то и летучести этих равновесных фаз одинаковы, как одинаковы давления их насыщенных паров.

Допустим, что нам известно равновесное давление $p_i^{\alpha}$, т. е. летучесть $f$ вещества. Тогда по формуле (7.114) мы можем определить и химический потенциал интересующего нас $i$-го компонента системы в состоянии насыщенного $\alpha$-пара

$$\mu_i^{\alpha} = (\mu_i^{\circ})_{f=1} + RT \ln f_i, \tag{10.2}$$

где

$$(\mu_i^{\circ})_{f=1} = U_i^{\alpha} + RT - TS_{i(T)}^{\circ\alpha}. \tag{10.3}$$

Но при термодинамическом равновесии химический потенциал $i$-го компонента во всех фазах одинаков, и поэтому в формуле (10,2), сохраняя в правой ее части выражение химического потенциала насыщенного $\alpha$-пара $i$-го компонента, можно в левой части вместо $\mu_i{}^{\alpha}$ написать просто $\mu_i$— химический потенциал того же компонента в изучаемой нами термодинамической системе. Таким образом, представление о летучести сводит задачу вычисления химического потенциала $\mu_i$ вещества к изучению давления $f_i$ равновесного $\alpha$-пара:

$$\mu_i = (\mu_i^{\circ})_{f=1} + RT \ln f_i. \tag{10.2'}$$

Понятно, что для чистых фаз в формуле (10.2′) величина $\mu$ может быть заменена $Z$:

$$Z = Z^{\circ} + RT \ln f. \tag{10.2''}$$

В формулах (10.2′) и (10.2″) первый член в правой части может быть вычислен по выражению (10.3) с применением формул статистической термодинамики.

Приведенная выше трактовка летучести подсказывает, что все экстенсивные термодинамические величины $G$ полезно рассматривать как сумму двух частей, из которых первая не зависит от сил взаимодействия и в точности сохраняет свое значение при тех же $T$ и $p$ для $\alpha$-пара (ее будем обозначать $G^{\alpha}$), а вторая определяется потенциальной энергией $\varphi$ взаимодействия молекул и алгебраически дополняет первую до значения $G$, т. е. может быть положительной или же отрицательной (для нее введем обозначение $G^{\varphi}$):

$$G = G^{\alpha} + G^{\varphi}. \tag{10.4}$$

Здесь под $G$ можно понимать; $v$, $U$, $H$, $S$, $F$ или $Z$. Так, например ($T$ и $p$ = const),

$$H = H^{\alpha} + H^{\varphi},$$

где

$$H^{\alpha} = U^{\alpha} + pv^{\alpha},$$

$$H^{\varphi} = U^{\varphi} + pv^{\varphi}.$$

Величина $(-H^{\alpha})$ приближенно представляет собой для газа полный эффект Джоуля — Томсона. Вследствие преобладания аттракционных сил над репульсионными (силами отталкивания) $v^{\varphi} < 0$. Преобладание молекулярных сил притяжения сказывается также в том, что, как правило, $U^{\varphi} < 0$. Понятно, что в величину $U^{\varphi}$, кроме потенциальной энергии $\Pi$ взаимодействия молекул, входит также и сопряженная с $\Pi$ по теореме о вириале сил определенная часть молекулярно-кинетической энергии $E^{\varphi}$.

Пусть рассматриваемое нами вещество имеет температуру $T$, давление $p$ и летучесть $f$. Равновесный $\alpha$-пар этого вещества имеет ту же температуру

$T$ и давление $p^\alpha = f$. В этих состояниях вещества его полные термодинамические потенциалы одинаковы

$$Z_{(T,p)} = Z^\alpha_{(T,f)} \tag{10.5}$$

(если вещество — компонент смеси, то соответственно одинаковы химические потенциалы). Используя (10.4), получаем

$$Z^\varphi_{(T,p)} = Z^\alpha_{(T,f)} - Z^\alpha_{(T,p)} = RT \ln \frac{f}{p}. \tag{10.6}$$

Если рассматриваемое вещество представляет собой компонент смеси, то понятно, что получается точно такое же уравнение для части химического потенциала, зависящей от молекулярного взаимодействия $\mu^\varphi$:

$$\mu^\varphi_{i(T,p)} = RT \ln \frac{f_i}{p_i} = RT \ln \gamma_i. \tag{10.7}$$

Здесь для отношения летучести к отвечающему ей давлению применено общепринятое обозначение $\gamma$. Это отношение $\gamma$ называют *коэффициентом летучести*.

К формуле (10.6) и ближайшим следствиям из нее приводит также анализ простейшего кругового процесса. Подсчитаем сумму изотермических работ, производимых 1 *г-молем* вещества при: 1) его $\alpha$-сублимации, 2) изменении давления $\alpha$-пара от $f$ до $p$ и 3) возвращении в реальную фазу. Очевидно, работа, производимая в первом процессе, есть $RT - pv$; во втором равна $RT \ln \frac{f}{p}$; в третьем процессе она равна убыли свободной энергии, т. е.

$$F^\alpha_{T,p} - [F^\alpha_{(T,p)} + F^\varphi_{(T,p)}] = F^\varphi_{(T,p)}.$$

Сумма этих работ равна нулю. Следовательно,

$$F^\varphi_{(T,p)} = RT \ln \frac{f}{p} + RT - pv. \tag{10.8}$$

В сущности это та же формула (10.6), так как

$$Z^\varphi = F^\varphi + pv^\varphi = F^\varphi + p(v - v^\alpha),$$

а $pv^\alpha = RT$. Здесь, кстати, уместно отметить, что из соотношений $v = v^\alpha + v^\varphi$ и $v^\alpha = RT/p$ следует

$$v^\varphi = v - \frac{RT}{p}. \tag{10.9}$$

Положительную величину $(-v^\varphi)$ часто обозначают через $\alpha$. Для реальных газов это изменение объема $\alpha$, вызываемое молекулярным взаимодействием, было детально исследовано (при различных значениях $T$ и $p$) многими авторами.

Используя уравнение (7.54), находим

$$\left(\frac{\partial Z^\varphi}{\partial T}\right)_p = -S^\varphi. \tag{10.10}$$

Отсюда и по (10.6)

$$-S^\varphi = R \ln \frac{f}{p} + RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p. \tag{10.11}$$

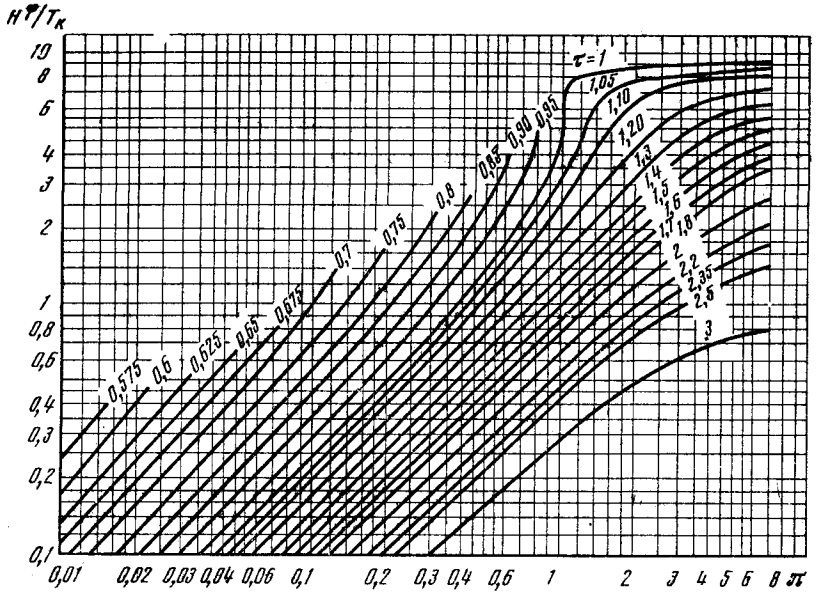



Рис. 35. Зависимость разности в энтальпии идеального и реального газов, отнесенной к критической температуре, от приведенных давления и температуры

Умножив все члены уравнения (10.11) на $T$ и учитывая (10.6), находим

$$-H^\varphi = RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p. \qquad (10.12)$$

На основе измерений и вычислений летучести реальных газов были определены по формуле (10.12) и сопоставлены с эффектами Джоуля — Томсона энтальпии $H^\varphi$ молекулярного взаимодействия в газах. Оказалось, что отношение этих величин к критической температуре $T_к$ вещества для ряда газов приблизительно одинаково зависит от приведенной температуры $\tau$ и от приведенного давления $\pi$. Усредняя эту характеристику отступления реальных газов от идеальности, Хоуген и Ватсон построили диаграмму, воспроизведенную на рис. 35. Диаграмма эта построена в основном по данным для $H_2$, $N_2$, $CO_2$, $NH_3$, $CH_4$, $C_3H_8$ и $C_5H_{12}$. На оси ординат в логарифмическом масштабе отложены величины $H^\varphi/T_к$, выраженные в *кал/моль* · °К. На оси абсцисс (также в логарифмическом масштабе) даны значения $\pi$. Числа против изотерм указывают значения $\tau$.

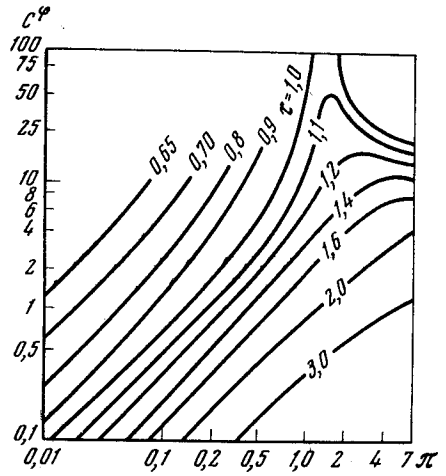



Рис. 36. Зависимость разности теплоемкости реального и идеального газов от приведенных давления и температуры

Дифференцируя $H^\varphi$ по $T$ при $p$ = = const, получаем $C_p^\varphi$, т. е. вызванное молекулярным взаимодействием отступление теплоемкости $C_p$ от теплоемкости того же вещества в его идеальногазовом состоянии. Диаграмма Хоугена и Ватсона для $C^\varphi = f(\tau, \pi)$ представлена на рис. 36. Эта диаграмма построена аналогично предыдущей.

## 10.2. Методы вычисления летучести

Рассмотрим наиболее применяемые способы вычисления летучести.

**Вычисление летучести газов по изменению объема, вызываемого молекулярным взаимодействием.** Согласно уравнению (7.54) объем $v$ равен производной от $Z$-потенциала по давлению при постоянной температуре. Следовательно, учитывая (10.4), имеем

$$\left(\frac{\partial Z^{\varphi}}{\partial p}\right)_T = v^{\varphi}.$$

Интегрируя это соотношение при $T = \text{const}$ и принимая во внимание, что для $p^* \to 0$ при бесконечно малой плотности газа $Z^{\varphi}_{p=0}=0$, находим

$$Z^{\varphi} = \int_{p^*}^{p} v^{\varphi}\, dp.$$

Сопоставив с (10.6), получаем часто применяемую формулу

$$Z^{\varphi} = RT \ln \frac{f}{p} = \int_{p^*}^{p} v^{\varphi}\, dp. \qquad (10.13)$$

Если воспользоваться (10.9), то формулу (10.13) можно представить в виде

$$RT \ln \frac{f}{p^*} = \int_{p^*}^{p} v\, dp. \qquad (10.13')$$

Как в (10.13), так и в (10.13'), под $p^*$, конечно, не обязательно понимать бесконечно малое давление. Достаточно считать, что это давление $p^*$ просто настолько мало́, что при нем (и при температуре $T$) вещество находится в состоянии, когда его летучесть практически не отличается от давления $f^* = p^*$, т. е. коэффициент летучести равен единице.

Пользуясь формулой (10.13), обычно приходится проводить графическое интегрирование. На рис. 37 в схематическом виде сопоставлены: типичная изотерма реального газа *1—2—3—4* и гиперболическая изотерма идеально-газового состояния — пунктирная линия *1′—2′—3′—4′*. Разность ординат на этом рисунке дает величину $-v^{\varphi}$; поэтому интеграл формулы (10.13), взятый со знаком минус, выразится заштрихованной на рисунке площадью *2—2′—3—3′*. Обозначим эту площадь через $A$, когда в диаграмме, выполненной для одного моля газа, ординаты $v$ выражены в кубических сантиметрах, а давления — в атмосферах. Принимая во внимание, что $R = 82{,}07$ *см³·атм/моль·град*, и переходя к десятичным логарифмам, находим, что

$$\lg f = \lg p - \frac{A}{189{,}0\, T}.$$

При больших давлениях реальная изотерма пересекает идеальную; при вычислении $f$ для таких давлений соответствующая часть площади должна быть взята с обратным знаком. Вместо диаграммы, показанной на рис. 37, для графического интегрирования (10.13) обычно проще пользоваться эквивалентной ей диаграммой, представленной на рис. 38. Заштрихованная на нем площадь отвечает заштрихованной площади на рис. 37.

**Вычисление летучести газов по теореме Льюиса о среднегармоническом значении.** Из рис. 38 видно, что при очень малых давлениях (когда $p^* \to 0$) величина $v^{\varphi}$ изменяется мало, и поэтому, когда $p$ невелико, интеграл в (10.13) приближенно равен $v^{\varphi} \cdot p$, причем эта величина мала в сравнении с

$RT$. Поэтому при небольших $p$

$$\frac{f}{p} \approx e^{\frac{v_p^{\varphi}}{RT}} \approx 1 + \frac{v_p^{\varphi}}{RT}.$$

Если подставить сюда $v^{\varphi}$ из (10.9), то получим

$$\frac{f}{p} \approx \frac{p}{RTv}. \qquad (10.14)$$

Таким образом, в реальных газах при их небольшой плотности фактическое давление является величиной среднегармонической по отношению к идеальногазовому давлению $RT/v$ и летучести $f$. Льюис отмечает, что для $O_2$ отклонение от (10.14) до давлений в 100 *атм* не превышает 1%. Для $CO_2$ при 50 *атм* неточность (10.14) составляет 4%.

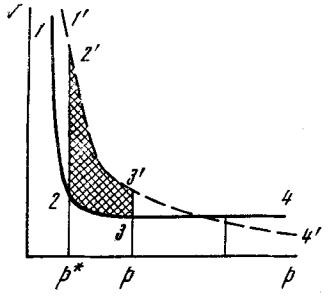



Рис. 37. Изотермы реального *1—2—3—4* и идеального *1'—2'—3'—4'* газов (к графическому методу расчета летучести)

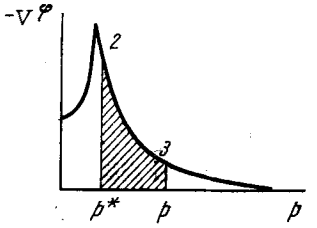



Рис. 38. Зависимость разности объемов реального и идеального газов от давления (к графическому методу расчета летучести)

**Вычисление летучести по уравнению Ван-дер-Ваальса.** По уравнению Ван-дер-Ваальса (1.23)

$$dp = -RT\frac{dv}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}.$$

Подставляя это в (10.13'), имеем

$$RT\ln\frac{f}{p^*} = -RT\int_{v^*}^{v}\frac{vdv}{(v-b)^2} + 2a\int_{v^*}^{v}\frac{dv}{v^2} = RT\left[\int_{v^*}^{v}\frac{(v-b)\,dv}{(v-b)^2} + \right.$$

$$\left. + b\int_{v^*}^{v}\frac{dv}{(v-b)^2}\right] - 2a\left|\frac{1}{v}\right|_{v^*}^{v} = -RT\left[\ln(v-b) - \ln(v^*-b) - \right.$$

$$\left. - \frac{b}{v-b} + \frac{b}{v^*-b}\right] - \frac{2a}{v} + \frac{2a}{v^*}.$$

Так как при $p^* \to 0$ $v^* \to \infty$, то два члена уравнения, содержащие $v^*$ в знаменателе, могут быть отброшены. Величину $RT\ln p^*$, которая приближенно равна $RT\ln RT/v^* - b$, перенесем из левой части в правую. Разделив теперь все члены уравнения на $RT$, получим

$$\ln f = \ln\frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{vRT}. \qquad (10.15)$$

Для больших давлений и конденсированных состояний это уравнение оказывается, конечно, неточным в такой же мере, как и уравнение Ван-дер-Ваальса, но приближенно оно в общем неплохо воспроизводит зависимость летучести от $v$ и $T$.

Уравнение (10.15) нередко записывают в несколько ином виде

$$\ln f = \ln\left(p + \frac{a}{v^2}\right) - \frac{a}{vRT} + \frac{pv}{RT} - 1. \qquad (10.16)$$

В таком виде уравнение имеет то преимущество, что в него не входит константа $b$. Что касается константы $a$, то, применяя (10.16), ее определяют соотношением

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_к^2}{p_к}. \qquad (10.17)$$

**Вычисление летучести и зависящих от нее величин по уравнению Бертело.** Из многочисленных уточнений уравнения Ван-дер-Ваальса для газов при небольших давлениях (до 6—10 *атм*) чаще всего применяют уточнение, предложенное Бертело: аттракционная константа обратно пропорциональна абсолютной температуре

$$\left(p + \frac{a'}{Tv^2}\right)(v - b) = RT.$$

Здесь $a'$ определяется соотношением, которое отличается от (10.17) только тем, что вместо квадрата критической температуры нужно поставить куб этой величины: $a' = aT_к$. Что касается константы $b$, то по расчету из критических параметров она должна бы быть равна $\frac{1}{8}\frac{RT_к}{p_к}$, но по данным опыта оказалось, что вместо $^1/_8$ нужно брать $\frac{1}{7{,}03} \approx \frac{9}{128}$.

Уравнение Бертело (1.29) в его приближенном виде обычно записывают так:

$$pv = RT\left[1 + \frac{9}{128}\frac{T_к}{T}\frac{p}{p_к}\left(1 - 6\frac{T_к^2}{T^2}\right)\right]. \qquad (10.18)$$

Переписав соотношение, которое приводит к формуле (10.9), в виде

$$pv = RT\left[1 + \frac{p}{RT}v^\varphi\right]$$

и сопоставляя последнее с (10.18), мы видим, что по уравнению Бертело

$$v^\varphi \approx \frac{9}{128}\frac{RT_к}{p_к}\left(1 - 6\frac{T_к^2}{T^2}\right). \qquad (10.19)$$

Грубая приближенность (10.19) сказывается в том, что здесь величина $v^\varphi$ оказывается не зависящей от плотности и давления, а такое постоянство $v^\varphi$ наблюдается только для малых давлений. По (10.19) получается, что для сравнительно небольших температур, когда $T/T_к < 6$, молекулярное взаимодействие вызывает сокращение объема в сравнении с идеальногазовым состоянием ($v^\varphi < 0$); при более высоких температурах начинают преобладать репульсионные силы и величина $v^\varphi$ становится положительной.

---

[1] Из тождества $\frac{v-b}{v-b} = 1$ заменяют член $b/(v-b)$ через $\frac{v}{v-b} - 1$. По уравнению (1.23)

$$\frac{v}{v-b} = \frac{v}{RT}\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{pv}{RT} + \frac{a}{vRT}.$$

В первом члене правой части (10.15) вместо $RT/(v-b)$ пишут по Ван-дер-Ваальсу $p + \frac{a}{v^2}$.

Поскольку по (10.19) $v^\varphi$ не зависит от $p$, то из (10.13) следует, что

$$Z^\varphi = RT \ln \frac{f}{p} \approx v^\varphi p, \tag{10.20}$$

т. е.

$$\ln f \approx \ln p + \frac{9}{128} \frac{T_к}{T} \frac{p}{p_к} \left(1 - 6 \frac{T_к^2}{T^2}\right). \tag{10.21}$$

Здесь второй член в правой части есть $v^\varphi p/RT$. Отсюда легко получить

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = -\frac{v^\varphi p}{RT^2} + \frac{p}{RT} \frac{\partial v^\varphi}{\partial T}, \tag{10.22}$$

где

$$\frac{\partial v^\varphi}{\partial T} = \frac{9}{128} \frac{RT_к}{p_к} 12 \frac{T_к^2}{T^3}. \tag{10.23}$$

Подставляя (10.22) и (10.23) в (10.11) и (10.12), находим

$$H^\varphi \approx \frac{9}{128} \frac{RT_к}{p_к} \left(1 - 18 \frac{T_к^2}{T^2}\right) p; \tag{10.24}$$

$$-TS^\varphi \approx \frac{9}{128} \frac{RT_к}{p_к} 12 \frac{T_к^2}{T^2} p. \tag{10.25}$$

Следует обратить внимание, что по (10.25) для всех $T$ и $p$ взаимодействие между молекулами (независимо от того, преобладают силы притяжения или отталкивания) приводит к уменьшению энтропии ($S_i^\varphi < 0$).

Дифференцируя (10.24) по $T$ при $p = \text{const}$, получаем

$$C_p^\varphi = \frac{81}{32} \frac{RT_к^3}{T^3} \frac{p}{p_к}. \tag{10.26}$$

**Вычисление летучести по уравнению состояния с вириальными коэффициентами.** В настоящее время все чаще и шире в расчетных исследованиях и для выражения экспериментальных данных применяют уравнение состояния с вириальными коэффициентами

$$pv = RT\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \ldots\right). \tag{10.27}$$

По (10.27)

$$dp = -\frac{RT}{v^2} dv - \frac{2RTB}{v^3} - \frac{3RTC}{v^4} dv - \ldots;$$

поэтому в (10.13′)

$$\int_{p^*}^{p} v\, dp = -RT \int_{v^*}^{v} \frac{dv}{v} - 2RTB \int_{v^*}^{v} \frac{dv}{v^2} - 3RTC \int_{v^*}^{v} \frac{dv}{v^3} \ldots$$

После интегрирования отбрасываем члены, содержащие в знаменателе $v^* \to \infty$, а член $RT \ln v^*$ заменяем на $RT \ln RT/p^*$. Тогда после сокращения подобных членов и деления на $RT$ получаем

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v} + \frac{2B}{v} + \frac{\frac{3}{2}C}{v^2} + \ldots \tag{10.28}$$

Часто это уравнение преобразуют так, чтобы оно содержало отношение $f/p$ и, следовательно, по (10.6) определяло $Z^\varphi$. С указанной целью первый

член правой части (10.28) заменяют, пользуясь исходным уравнением

$$\ln \frac{RT}{v} = \ln \frac{p}{1+x},$$

где $x = \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots$ При $x \ll 1$, применяя разложение в ряд, находим

$$\ln \frac{RT}{v} = \ln p - x + \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} + \ldots$$

После подстановки этого выражения в (10.28) приходим, учитывая (10.6), к следующему уравнению:

$$\frac{1}{RT} Z^{\varphi} = \ln \frac{f}{p} = \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots \qquad (10.29)$$

Нужно сказать, что вместо (10.27) нередко оказывается более удобным применять уравнение состояния с вириальными коэффициентами в другой форме

$$pv = RT\,(1 + B'\,p + C'\,p^2 + D'\,p^3 + \ldots). \qquad (10.30)$$

Коэффициенты в (10.27) и (10.30) связаны друг с другом соотношениями:

$$B' = \frac{B}{RT},$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}, \qquad (10.31)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}.$$

Если исходить из (10.30), то сразу легко определяется $v^{\varphi}$:

$$v^{\varphi} = v - \frac{RT}{p} = RT\,(B' + C'p + \ldots)$$

и, стало быть, согласно (10.13) [1]

$$\frac{1}{RT} Z^{\varphi} = \ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_{p^*}^{p} v^{\varphi}\, dp = B'p + \frac{1}{2} C'p^2 + \ldots \qquad (10.32)$$

**Приближенное вычисление летучести по формулам для второго вириального коэффициента.** Этот метод вычисления летучести, собственно, уже обоснован приведенными выше формулами (10.30) и (10.32), согласно которым, если отбросить третий и последующие вириальные коэффициенты, то

$$\ln f \approx \ln p + \frac{B}{RT} p. \qquad (10.33)$$

---

[1] Возможно, не лишним будет напомнить, что, применяя формулы, которые связывают $Z$ или другие величины, выраженные в калориях, с величинами, выраженными в атмосферах и кубических сантиметрах, приходится прибегать к переводным коэффициентам: *атм·см*$^3$ = 0,0242 *кал*, $R$ = 82,06 *атм·см*$^3$/*моль·град*, а также

$$\frac{0{,}0242}{82{,}06} = 0{,}00295\ \textit{кал·моль·град/атм·см}^3.$$

В эту формулу обычно подставляют одно из эмпирических соотношений для второго вириального коэффициента $B$. Этот коэффициент зависит от температуры (от приведенной температуры $\tau$) и для разных веществ пропорционален критическому объему $v_к$. Так, например, по Битти и Бриджмену

$$B \approx v_к \left[ 0{,}461 - 1{,}158 \frac{T_к}{T} - 0{,}503 \left( \frac{T_к}{T} \right)^3 \right];$$

по Стокмейру и Битти

$$B \approx v_к \left[ 0{,}438 - 0{,}881 \frac{T_к}{T} - 0{,}757 \left( \frac{T_к}{T} \right)^3 \right];$$

по Фоксу и Ламберту

$$B \approx v_к \left[ 0{,}25 - 1{,}5 \left( \frac{T_к}{T} \right)^2 \right].$$

Нужно сказать, что формулы такого рода применимы в довольно узких температурных пределах и главным образом для неполярных веществ.

**Вычисление летучести твердых и жидких тел.** Когда при постоянной температуре мы изменяем давление на конденсированное тело (твердое или жидкое) от малой величины $p^*$ до $p$, то $Z$-потенциал испытывает приращение, которое согласно уравнению (7.54) равно $\int_{p^*}^{p} v dp$. Используя (10.2''), получаем

$$RT \ln \frac{f}{f^*} = \int_{p^*}^{p} v dp. \qquad (10.34)$$

Если интересующий нас интервал изменения давления не чрезмерно велик, то в (10.34) под знаком интеграла для жидкостей и твердых тел вместо $v = f(p)$ можно подставить некоторое среднее значение объема, что дает

$$\ln \frac{f}{f^*} \approx \frac{v_{ср} (p - p^*)}{RT}. \qquad (10.35)$$

Естественно, что та же формула получается при сделанных допущениях прямо и из уравнения (10.13').

**Вычисление коэффициета летучести по методу термодинамического подобия.** Коэффициент летучести $\gamma$ совпадает для газов с величиной коэффициента активности. Из вычислений летучести по уравнениям состояния и сопоставления экспериментальных данных обнаружилось, что коэффициент летучести термодинамически сходных веществ приблизительно одинаков для соответственных состояний, т. е.

$$\frac{f}{p} = \gamma = F(\pi, \tau). \qquad (10.36)$$

Здесь $F$ — универсальная функция, которая для малых, средних и больших $\pi$ аналитически выражается различными и довольно сложными уравнениями и которую поэтому предпочитают исследовать графически. Обширный материал для построения графиков (10.36) был собран в 30-х годах Демингом и Шуп, Копом и Вебером, Брауном, Саудерсом, Смитом и др. Они проанализировали накопленные к этому времени экспериментальные данные и, приняв в качестве основных величин $v^\varphi$ и сжимаемость газа (вернее, отношение $pv/RT$), изучили взаимосвязь между этими величинами и различными термодинамическими свойствами газов. Ньютон построил усредненные для группы реальных газов графики (10.36), которые представлены на рис. 39—41. Этими графиками и таблицами к ним обычно и пользуются при термодинамическом расчете химических равновесий в газах при высоких давлениях. По графикам для $\gamma$ нетрудно определить вторую цифру после запятой; в таблицах приведены и третьи цифры, но это, по-видимому, превосходит действительную точность указываемых значений $\gamma$,

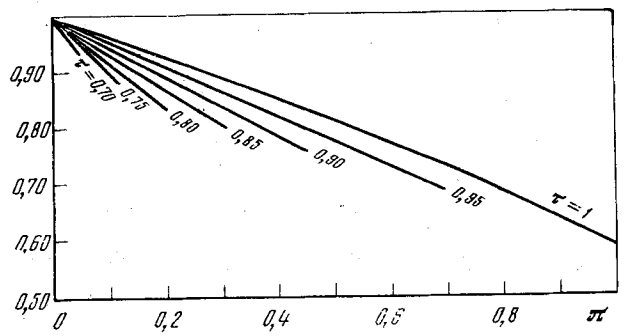



Рис. 39. Зависимость коэффициента летучести газов от приведенных давления и температуры (область низких давлений)

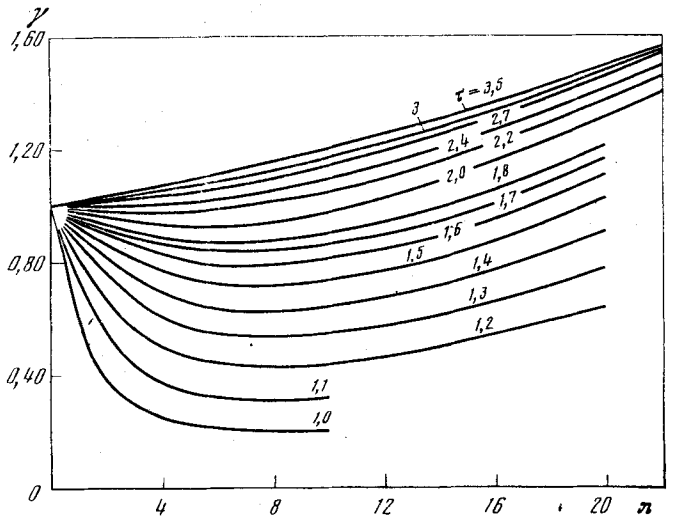
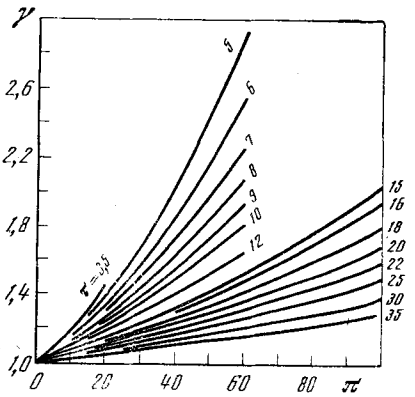



Рис. 40. Зависимость коэффициента летучести газов от приведенных давления и температуры (область умеренных давлений)

Рис. 41. Зависимость коэффициента летучести газов от приведенных давления и температуры (область высоких давлений)



так как эти значения получены, как уже упоминалось, усреднением коэффициентов летучести для довольно большого числа газов, среди которых далеко не все могут считаться действительно подобными друг другу. Так, чтобы включить в эту группу He, Ne и $H_2$, Ньютону пришлось искусственно «подправить» определение $\pi$ и $\tau$ для этих трех газов, добавив к $p_к$ (в атмосферах) и $T_к$ (в градусах) по одинаковому числу 8.

Главный недостаток вычислений, выполненных Ньютоном, Доджем и др., а также аналогичных более поздних исследований заключается, так сказать, в «насильственном» (необоснованном) объединении веществ, которые в действительности далеки от термодинамического подобия. Это резко снижает точность, а стало быть, и практическую пригодность усредненных диаграмм и эмпирических формул. Вряд ли приходится сомневаться, что применение метода термодинамического подобия для быстрого определения коэффициентов летучести в будущем получит всеобщее признание. Но это произойдет только после того, как будет всесторонне разработана удачная, правильная в физической основе классификация веществ на группы, объединяющие вещества, которые по термодинамическим свойствам в достаточной мере сходны друг с другом. Для каждой такой группы должна быть построена своя диаграмма $\gamma = f(\pi, \tau)$ или найдено ее аналитическое выражение.

### 10.3. Летучесть и термодинамические соотношения, аналогичные *e*-теореме Больцмана

Сопоставим три изотермических процесса $\alpha$-сублимации (три варианта «внедрения» реального вещества в $\alpha$-фазу).

1. Когда такой процесс осуществляется при термодинамическом равновесии вещества и его насыщенного $\alpha$-пара, то на один моль вещества затрачивается работа

$$A_{\text{равн}} = pv - RT. \tag{10.37}$$

2. Затрата работы на внедрение вещества в $\alpha$-фазу при неизменности объема равна приросту свободной энергии $A_v = F_v^\alpha - F$, но $F = Z - pv$ и $F_v^\alpha = Z_v^\alpha - RT$; следовательно,

$$A_v = (Z_v^\alpha - Z) + A_{\text{равн}}\ . \tag{10.38}$$

3. Если вместо объема сохранять неизменным давление, то, поскольку процесс по условию изотермичен, затрата работы также будет выражаться приростом свободной энергии $A_p = F_p^\alpha - F$, однако состояние $\alpha$-газа теперь будет иным ($F_p^\alpha \neq F_v^\alpha$). Аналогично предыдущему можно написать

$$A_p = (Z_p^\alpha - Z) + A_{\text{равн}}. \tag{10.39}$$

В выражение полного термодинамического потенциала $\alpha$-газа, кроме чисто температурных членов, входит с положительным знаком член $RT \ln p^\alpha$. Для второго процесса (в величине $Z_v^\alpha$) $p^\alpha = RT/v$; для третьего процесса (в величине $Z_p^\alpha$) $p^\alpha = p$. Поэтому можно написать тождество

$$Z_p^\alpha - Z_v^\alpha = RT \ln \frac{pv}{RT},$$

или, что то же,

$$p = \frac{RT}{v} \exp\left(\frac{Z_p^\alpha - Z_v^\alpha}{RT}\right). \tag{10.40}$$

(Заметим, что в этом тождестве можно было бы величину $Z_p^\alpha - Z_v^\alpha$ заменить на $F_p^\alpha - F_v^\alpha = -T(S_p^\alpha - S_v^\alpha)$.)

По определению летучести $f$ (которая для газов, как пояснено в следующем разделе, совпадает с активностью $a$) и по определению полного термодинамического потенциала молекулярного взаимодействия $Z^\Phi$ (10.6) с учетом (10.39) можно записать

$$f = p \exp\left(-\frac{A_p - A_{\text{равн}}}{RT}\right). \tag{10.41}$$

Заменяя в (10.41) величину $p$ выражением

$$p = \frac{RT}{v} \exp\left(-\frac{A_v - A_p}{RT}\right),$$

получающимся из (10.38) — (10.41), находим

$$f = \frac{RT}{v} \exp\left(-\frac{A_v - A_{\text{равн}}}{RT}\right). \tag{10.42}$$

Заметим, что для реальных, но достаточно разреженных газов в области незначительных $p$ величина $v^\Phi$ мало зависит от $p$, и поэтому по формулам (10.13) и (10.9) $Z^\Phi \approx v^\Phi p = pv - RT \approx A_{\text{равн}}$. Для этой области, как было показано выше, справедливо уравнение Льюиса (10.14) о среднем. И именно в этой же области по общему выражению (10.39) для $A_p$ получается

$$A_p \approx 0, \text{ т. е. } F \approx F_p^\alpha, F^\Phi \approx 0.$$

Простейшие способы вычисления летучести (по уравнению (10.14), по уравнению Бертело, по одному только второму вириальному коэффициенту), строго говоря, справедливы лишь для указанной области малых давлений. Заметим также, что для реальных газов, включая весьма сильно сжатые газы (при нормальном выборе стандартного состояния, для которого принимается $f^\circ = 1$), летучесть совпадает с активностью.

Обратимся к растворам и рассмотрим, как может быть вычислено отношение равновесных концентраций вещества, растворенного в двух соприкасающихся, но несмешивающихся растворителях. Из условия, что химический потенциал $i$-го вещества в равновесных фазах одинаков $\mu_i' = \mu_i''$ (см. (7.115)), для идеальных растворов при $c = 1$ находим (отбросив индексы $i$)

$$\frac{c''}{c'} = \exp\left(-\frac{\mu'' - \mu'}{RT}\right). \tag{10.43}$$

Для реальных растворов из того же условия равенства химических потенциалов и формулы (7.120) получаем по форме такое же выражение для отношения активностей вещества, растворенного в двух равновесных фазах при $a = 1$:

$$\frac{a''}{a'} = \exp\left(-\frac{\mu'' - \mu'}{RT}\right). \tag{10.43'}$$

В выражениях (10.43) и (10.43') показатели степени при $e$ представляют собой в основном чисто температурные функции, включающие, однако, в себя зависимость от природы сопоставляемых растворителей. Они равны отношению к $RT$ работы, затрачиваемой на перемещение моля $i$-го вещества из одной фазы, когда перемещение производится для стандартных состояний ($a = 1$) при неизменности температуры, давления и состава фаз (последние нужно, очевидно, представлять себе очень обширными, чтобы перемещение моля растворенного вещества не сказалось заметно на состоянии фаз).

В $e$-теореме Больцмана, которая аналогична по своему функциональному строению вышеприведенным формулам и по своему физическому смыслу

близка к некоторым из них, в показателе степени при $e$ стоит отношение потенциальной энергии молекулы в сопоставляемых фазах (когда рассматриваются одни «сторонние» силы без учета взаимодействия между молекулами, распределение которых нас интересует) к величине $kT$. Если учитывать взаимодействие между частицами, то потенциальная энергия этого взаимодействия по теореме о вириале сил оказывается сопряженной с определенной молекулярно-кинетической энергией и с определенной долей объемной энергии $pv^{\circ}$. Полный учет всего этого методами статистической механики при исследовании тех или иных проявлений молекулярного взаимодействия, очевидно, должен приводить к тем же соотношениям, которые дает термодинамика.

### 10.4. Активность

Летучесть $f$ и активность $a$ общепринято трактовать как эффективное давление и эффективную концентрацию. Это в общем правильно, если в данном случае под «эффективностью» понимать просто замену реальных величин давления $p$ и концентрации $c$ воображаемыми, гипотетическими величинами $f$ и $a$, причем такими, чтобы химический потенциал реальных веществ выражался через эти величины в точно такой же простой форме, в какой химический потенциал идеальных газов и идеальных растворов выражается через давление и концентрацию. Концентрацию наиболее принято измерять:

1) числом молей $m$ в 1000 $г$ растворителя («моляльность»);

2) числом молей $c$ в 1 $л$ раствора («молярность»);

3) мольными долями $N$. Каждой из этих мер концентрации соответствует своя шкала активности вещества в растворе, что сказывается, однако, только на выборе единицы активности, так как во всех случаях под активностью, следуя Льюису, понимают отношение летучести $f$ вещества как компонента раствора рассматриваемого состава к летучести $f^{\circ}$ того же вещества при некотором фиксированном по составу *стандартном* состоянии:

$$a = \frac{f}{f^{\circ}}. \qquad (10.44)$$

При этом предполагается, что в обоих сопоставляемых по (10.44) состояниях температура $T$ одинакова и давление $p$ на раствор неизменно.

Для реальных газов и их смесей в качестве стандартного состояния газа всегда принимается состояние, в котором летучесть газа $f^{\circ} = 1$ *атм*. Поэтому активность газов совпадает с их летучестью. Такое же совпадение активности с летучестью имело бы место и для всех чистых жидкостей и чистых твердых тел, если бы в качестве их стандартного состояния принималось то, для которого $f^{\circ} = 1$. Нужно, однако, иметь в виду, что для чистых жидкостей и твердых тел в качестве их стандартного состояния принимают не такое, для которого их насыщенный $\alpha$-пар имеет давление в 1 *атм* (т. е. $f^{\circ} = 1$), а такое, в котором внешнее давление на жидкость или твердое тело $p = 1$ *атм*, а это может соответствовать при комнатной температуре малому значению $f^{\circ}$. Не важно, как реализовано давление $p^{\circ}$; можно вообразить, например, что оно производится поверхностью несжимаемой $\alpha$-фазы.

Собственно, только для растворов понятие активности и представляет интерес. При этом целесообразность применения этого понятия существенно зависит от продуманного, удачного выбора стандартных состояний шкалы активностей для растворителей и для растворенных веществ. На первый взгляд это может показаться странным, но оказывается (как уже упоминалось вскользь на стр. 296), что для растворенных веществ в качестве стандартного состояния должно быть выбрано совсем иное состояние, чем для растворителей.

Из самого определения активности (10.44) следует, что в стандартном состоянии $a^\circ = 1$. Сейчас мы детальнее рассмотрим некоторые особенности этого состояния. Но предварительно проанализируем переход от стандартного состояния шкалы летучестей $f^\circ = 1$ к нормальному стандартному состоянию шкалы активностей $a^\circ = 1$. Химические потенциалы в этих двух состояниях обозначим соответственно через $(\mu_i^\circ)_{f=1}$ и $(\mu_i^\circ)_{a=1}$. Химический потенциал интересующего нас состояния $i$-го компонента в растворе пусть будет $\mu_i$ (он является функцией $T$, $p$ и состава раствора); если $f$ — летучесть $i$-го вещества в этом состоянии, то по формуле (10.2)

$$\mu_i = (\mu_i^\circ)_{f=1} + RT \ln f_i,$$

По этой же самой формуле химический потенциал $i$-го вещества в состоянии, которое выбрано стандартным для шкалы активностей, может быть записан так:

$$(\mu_i^\circ)_{a=1} = (\mu_i^\circ)_{f=1} + RT \ln f_i^\circ.$$

Если из этого последнего уравнения мы определим $(\mu_i^\circ)_{f=1}$ и подставим в предыдущее, то получим

$$\mu_i = (\mu_i^\circ)_{a=1} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}, \qquad (10.45)$$

или

$$\mu_i = (\mu_i^\circ)_{a=1} + RT \ln a_i. \qquad (10.45')$$

Выбор стандартного состояния подчинен еще двум требованиям: 1) чтобы уравнение (10.45′) служило обобщением классической теории идеальных (совершенных) растворов и полностью охватывало эту теорию; в стандартном состоянии и при приближении к нему активность должна совпадать с мольной долей компонента; 2) при указанном переходе к идеальным разбавленным растворам уменьшение концентрации растворенного вещества не должно сопровождаться ни тепловым эффектом разбавления, ни изменением парциального объема, ни какими-либо другими проявлениями межмолекулярного взаимодействия. Первое из указанных требований приводит к неодинаковым следствиям для растворителя и для растворенных веществ. Разбавленный раствор тем ближе к идеальному, чем он ближе к чистой фазе растворителя, т. е. чем ближе мольная доля растворителя к единице. В противоположность этому в идеальных, бесконечно разбавленных растворах мольная доля любого растворенного вещества стремится к нулю. Стало быть, нужно, чтобы в (10.45′)

$$\begin{aligned} &\text{для растворителей } a \to N, \text{ когда } N \to 1, \\ &\text{для растворенных веществ } a \to N, \text{ когда } N \to 0. \end{aligned} \qquad (10.46)$$

Соотношения (10.46) подсказали Льюису, как нужно переписать формулу (10.45′), чтобы она могла служить более удобной основой термодинамики растворов. Для этого полезно вместо активности ввести в (10.45′) *коэффициент активности* — отношение активности компонента к мольной доле этого компонента: $\gamma = a/N$. Тогда (10.45′) приобретает вид

$$\mu_i = (\mu_i^\circ)_{\gamma=1} + RT \ln \gamma_i. \qquad (10.47)$$

Здесь для шкалы коэффициентов активности (по мольным долям) выбор стандартных состояний определяется, согласно (10.46), соотношениями

$$\begin{aligned} &\text{для растворителей } (a/N)_{N\to 1} \to 1; \\ &\text{для растворенных веществ } (a/N)_{N\to 0} \to 1. \end{aligned} \qquad (10.46')$$

Для растворителей стандартным состоянием остается чистая фаза растворителя. За стандартное состояние растворенных веществ принимается уже упоминавшееся выше гипотетическое идеальногазовое состояние данного растворенного вещества в исследуемом растворителе. При этом предполагается, что парциальные энтальпия, объем и теплоемкость растворенного вещества в этом стандартном состоянии имеют такую же величину, как в бесконечно разбавленном растворе. Значение коэффициента активности $\gamma = 1$ для какого-либо состояния раствора как раз и свидетельствует, что в этом состоянии нет отступлений в свойствах раствора от идеального раствора. Можно наглядно представить себе стандартное состояние растворенного вещества, если на основе принципа термодинамической допустимости воспользоваться воображаемой ω-фазой (см. стр. 202). Но энергия взаимодействия частиц разных растворенных веществ с растворителем различна, и поэтому для каждого случая пришлось бы вводить в рассмотрение особый вариант ω-фазы, что делает такой подход не столь уже привлекательным.

Представление об активности, казалось бы, не более сложно, чем о летучести. Поэтому ничто не должно бы препятствовать такому же отчетливому пониманию активности (с помощью α- или ω-фазы), какое легко достигается для летучести. Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что активность — понятие более гибкое, более многообразное, чем летучесть. Два обстоятельства затрудняют интерпретацию активности, делают ее трактовку неоднозначной. Во-первых, активность вещества, как компонента раствора, при каком-либо заданном состоянии раствора имеет различные численные значения для разных шкал измерения концентрации. Это связано с тем, что, во-вторых, величина активности зависит от выбора стандартного состояния, для которого $a^\circ = 1$, причем в качестве стандартного состояния растворенного вещества приходится принимать совершенно нереальное (или, как скромно говорят, «гипотетическое») состояние, в котором при немалой концентрации (1 *моль/л*) свойства раствора тождественны свойствам бесконечно разбавленного раствора.

Попытаемся возможно отчетливее представить себе активность хотя бы для одного из вариантов использования этого понятия. Пусть концентрация измеряется числом молей $c$ в 1 *л* раствора (если $v$ — объем, измеренный в литрах и содержащий один моль, то $c = 1/v$), и допустим, что в качестве стандартного состояния избрано такое, для которого равновесный α- (или ω-) пар интересующего нас компонента раствора имеет концентрацию, равную единице. При указанном выборе стандартного состояния летучесть в нем $f = RT/v^\alpha$ и, стало быть, по (10.44) активность $a = 1/v^*_{\text{равн}} = c^*_{\text{равн}}$. Итак, активность какого-либо вещества в растворе — это концентрация равновесного, иначе говоря, насыщенного α- (или ω-) пара этого вещества. Почему здесь приходится несколько уклончиво ссылаться на α-фазу, упоминая одновременно ω-фазу? Только потому, что $c^\circ = 1$, как требуется для равновесного идеализированного пара в стандартном состоянии; это для α-фазы слишком большая концентрация. Вместе с тем ω-фаза по определению только тем и отличается от α-фазы, что равновесная концентрация в ней тем более велика, чем большее значение мы приписываем энергии, с которой втягиваются в нее молекулы из α-фазы.

Руководствуясь поясненной трактовкой активности $a$, обратимся к (10.42). В этой формуле $f/RT$ можно, согласно сказанному выше, заменить через $a$; величина $v$ в данном случае означает объем раствора, содержащий один моль растворенного вещества, так что $1/v$ представляет собой концентрацию $c$ рассматриваемого вещества в растворе:

$$a = c \exp\left(-\frac{A_0 - A_{\text{равн}}}{RT}\right). \qquad (10.48)$$

Здесь $A$, в отличие от (10.42), имеет смысл работы, затрачиваемой на перемещение одного моля рассматриваемого вещества из исследуемого раствора

в ω-фазу, молекулярный потенциал которой определен условием, что для стандартного состояния, выбранного нами более или менее произвольно, концентрация равновесного ω-пара равна $c^\circ$ (и, в частности, $c^\circ = 1$).

### 10.5. Методы вычисления активности

Всесторонний анализ довольно многочисленных способов вычисления активности составляет один из главных разделов современной термодинамической теории растворов. Нужные сведения можно найти в специальных руководствах. Ниже кратко рассмотрены только некоторые простейшие методы определения активности.

**Вычисление активности растворителей по давлению их насыщенных паров.** Если достаточно изучены летучесть чистой фазы растворителя $f^\circ$ и ее уменьшение, вызываемое наличием растворенных веществ, то активность растворителя вычисляется прямо по отношению (10.44). Давление насыщенного пара растворителя часто существенно отличается от летучести ($p_{\text{нас}}^{\text{пар}} \neq f$). Но опыт, да и теоретические соображения показывают, что отклонение давления пара от летучести (если говорить об отношении $p$ к $f$) остается приблизительно одинаковым для растворов не слишком большой концентрации. Поэтому приближенно

$$a \approx \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\text{нас. пар}}, \qquad (10.49)$$

где $p_0$ — давление насыщенного пара над чистым растворителем, тогда как $p$ — давление насыщенного пара растворителя над раствором. Поскольку понижение давления насыщенного пара над растворами хорошо изучено для многих растворителей, то соотношение (10.49) оказалось практически одним из наиболее удобных для вычисления активности растворителей.

**Вычисление активности растворенного вещества по равновесию в двух растворителях.** Пусть вещество B растворено в двух не смешивающихся друг с другом растворителях A и A′. И допустим, что активность B в A (как функция концентрации B) изучена; обозначим ее $a_A$. Тогда нетрудно вычислить активность $a_{A'}$ того же вещества B в другом растворителе A′ для всех равновесных концентраций. Понятно, что при этом нужно исходить из равенства химических потенциалов вещества B в равновесных фазах A и A′. Однако равенство потенциалов не означает, что равны активности. Действительно, стандартные состояния B в растворах A и A′ не одинаковы; они различаются разной энергией взаимодействия частиц вещества B с растворителями A и A′, и эти стандартные состояния, вообще говоря, не равновесны друг с другом. Поэтому не одинаковы и летучести B в этих стандартных состояниях ($f_{A'}^\circ \neq f_A^\circ$). Но для рассматриваемых нами равновесных концентраций B в A и A′ летучести B в этих фазах тождественны ($f_{A'} = f_A)_{\text{при равн.}}$. Поэтому для всех равновесных концентраций отношение активностей обратно пропорционально отношению летучестей B в стандартных состояниях

$$\frac{a_A}{a_{A'}} = \frac{f_{A'}}{f_A^\circ}. \qquad (10.50)$$

Этот простой и удобный способ вычисления активности вещества в одном растворителе по активности того же вещества в другом растворителе становится неточным, если один из этих растворителей заметно смешивается с другим.

**Определение активности металлов измерением электродвижущей силы гальванического элемента.** Следуя Льюису [А — 16], поясним этот способ на примере твердых растворов меди и серебра. Пусть один из электродов гальванического элемента изготовлен из совершенно чистой меди, а другой

электрод — из твердого раствора меди и серебра интересующей нас концентрации меди. Вследствие неодинаковых значений химического потенциала меди в этих электродах возникает электродвижущая сила та, которая при валентности носителей тока электролита $z$ (для растворов окисной меди $z=2$, для закисной меди $z=1$) связана с разностью химических потенциалов меди соотношением

$$-z\Phi E=\Delta\mu_{Cu}=RT\ln\frac{a}{a^\circ}, \tag{10.51}$$

где $\Phi$ — число Фарадея; активность чистой фазы меди $a^\circ=1$. Приняв во внимание численные значения $\Phi$ и $R$, (10.51) можно переписать так ($T=298{,}15^\circ$ К):

$$E=-\frac{0{,}000198T}{z}\lg a. \tag{10.51'}$$

**Вычисление активности растворителя по активности растворенного вещества**. Для бинарного раствора (вещества B в растворителе A) по уравнению Гиббса — Дюгема (7.81) при $T=\text{const}$ и $p=\text{const}$ с учетом (10.45′)

$$d\ln a_A=-\frac{N_B}{N_A}d\ln a_B. \tag{10.52}$$

Поскольку в данном случае $N_A+N_B=1$, то $dN_A=-dN_B$, и поэтому

$$d\ln N_A=-\frac{N_B}{N_A}d\ln N_B.$$

Прибавляя это соотношение к (10.52), получаем

$$d\ln\frac{a_A}{N_A}=-\frac{N_B}{N_A}d\ln\frac{a_B}{N_B}.$$

Интегрируем это выражение от чистой фазы растворителя $N_A^\circ=1$, когда $N_B=0$, до концентрации растворенного вещества $N_B$. Учитывая, что для стандартного состояния растворителя $a_A^\circ/N_A^\circ=1$, находим

$$\ln\frac{a_A}{N_A}=-\int_0^{N_B}\frac{N_B}{N_A}d\ln\frac{a_B}{N_B}. \tag{10.52'}$$

Таким образом, если известна зависимость активности растворенного вещества B от его мольной доли, то графическим интегрированием (10.52′) можно вычислить активность растворителя.

**Вычисление активности растворенного вещества по активности растворителя**. Нетрудно убедиться, что для вычисления активности растворенного вещества получается формула

$$\ln\frac{a_B}{N_B}=-\int_0^{N_A}\frac{N_A}{N_B}d\ln\frac{a_A}{N_A}, \tag{10.53}$$

симметричная (10.52). Однако в данном случае оказывается, что графическое интегрирование трудно выполнить с удовлетворительной точностью. Льюис нашел выход из этого затруднения [А — 16]. Он показал, что подстановка простой функции

$$h=\frac{N_A}{N_B}\ln a_A+1$$

приводит формулу (10.53) к виду, удобному для графического интегрирования:

$$\ln \frac{a_B}{m} = -h - \int_0^m \frac{h}{m}\, dm. \qquad (10.53')$$

Здесь $m$ — число молей вещества B в 1000 $г$ растворителя A. Если $M_A$ — молекулярный вес растворителя, то

$$h = \frac{1000}{M_A}\frac{1}{m} \ln a_A + 1.$$

**Вычисление активности растворителя по точкам отвердевания раствора.** Выше была рассмотрена зависимость активности от состава растворов, причем предполагалось, что температура и давление постоянны. Именно для анализа изотермических изменений состава растворов представление об активности наиболее полезно. Но в некоторых случаях важно знать, как изменяется активность с температурой. На использовании температурного изменения активности основан один из наиболее важных способов определения активностей — по температурам отвердевания растворов. В дифференциальной форме получить зависимость активности от температуры нетрудно. Для этого достаточно сопоставить работу изменения состава раствора при $T = \text{const}$ от стандартного состояния до концентрации $N_i$ с работой того же процесса при $T + dT = \text{const}$, или же просто повторить рассуждения, приводящие для летучести к формуле (10.12).

Химический потенциал растворов аналитически определяется через активность в точности так же, как для чистых фаз через летучесть. Поэтому для активностей получается та же формула (10.12), в которой место $H^\varphi$ занимает разность парциальных энтальпий $i$-го компонента в рассматриваемом состоянии и в его стандартном состоянии:

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} = \frac{\overline{H}_i - H_i^\circ}{RT^2}. \qquad (10.54)$$

Здесь производная по температуре берется при неизменном составе раствора и постоянном внешнем давлении. Если известны парциальные теплоемкости, то по соотношению $C_p = \partial H/\partial T$ можно принять

$$\overline{H}_i - \overline{H}_i^\circ \approx (\overline{H}_0^\circ)_i + (\overline{C}_p - C_p^\circ)_i T,$$

что после подстановки в (10.54) и интегрирования приводит к формуле

$$\ln \frac{a_i}{N_i} \approx \frac{(\overline{H}_0^\circ)_i}{RT} - (\overline{C}_p - C_p^\circ)_i \ln T + \text{const}. \qquad (10.55)$$

Льюис показал на примерах [А — 16], что для металлических растворов приближенное уравнение (10.55) пригодно с точностью до нескольких процентов в интервале температур 300—600° К.

Применим формулу (10.54) к растворителю A бинарного раствора вблизи точки отвердевания раствора, т. е. считая, что $T \approx T_{отв}$. Более высокую точку плавления чистой твердой фазы растворителя обозначим через $T_{пл}^\circ$, а понижение точки отвердевания раствора обозначим $\vartheta$:

$$\vartheta = T_{пл}^\circ - T_{отв} \quad \text{и} \quad dT_{отв} = -d\vartheta.$$

Если в качестве стандартного состояния принять чистую твердую фазу, то величина $\overline{H}_A - \overline{H}_A^\circ$ будет означать приращение парциальной энтальпии одного моля растворителя при плавлении, т. е. парциальную теплоту плавле-

ния $L_A^{пл}$. Таким образом, по (10.54)

$$\frac{\partial \ln a_A}{\partial T} = -\frac{L_A^{пл}}{RT^2}. \qquad (10.56)$$

Если принять, что

$$L_A^{пл} = (L_A^{пл})^\circ + (C_p^{ж} - C_p^{т})_A (T - T_{пл}^\circ),$$

где $(L_A^{пл})^\circ$ — мольная теплота плавления чистого растворителя при $T_{пл}^\circ$, а $C_p^{ж}$ и $C_p^{т}$ — теплоемкости вещества А в жидком и твердом состояниях, и если при интегрировании (10.56) воспользоваться разложением подынтегральной функции в ряд, то получается [А — 5, 16]

$$\ln a_A = \frac{(L_A^{пл})^\circ \vartheta}{R(T_{пл}^\circ)^2} + \frac{\vartheta^2}{(T_{пл}^\circ)^2}\left[\frac{(L_A^{пл})^\circ}{RT_{пл}^\circ} - \frac{1}{2}\frac{(C_p^{ж} - C_p^{т})_A}{R} + \ldots\right]. \qquad (10.57)$$

Для воды как растворителя коэффициент при $\vartheta$ в первом члене правой части равен $(^1/_{103})$ $(^\circ K)^{-1}$.

**Вычисление активности растворенного вещества по точкам отвердевания раствора.** Подобно тому, как это было сделано при выводе формулы (10.52), воспользуемся уравнением Гиббса — Дюгема; применим его для бинарного раствора, но, в отличие от вывода формулы (10.52), не будем переходить от числа молей $m_A$ и $m_B$ к мольным долям. Тогда получим

$$d \ln a_B = -\frac{m_A}{m_B} d \ln a_A.$$

Совмещая это с (10.56), находим

$$d \ln a_B = \frac{m_A}{m_B}\frac{L_A^{пл}}{RT^2} dT. \qquad (10.58)$$

Далее, будем иметь в виду раствор, содержащий указанные числа молей в 1000 *г* растворителя, имеющего молекулярный вес $M_A$. В этом случае $m_A = 1000/M_A$. Заметим, что для растворов в воде коэффициент при $dT/m_B$ в (10.58) получается равным $(^1/_{1,86})$ $(^\circ K)^{-1}$. Для интегрирования (10.58) вводят, следуя Льюису, вспомогательную величину

$$j = 1 - \frac{\vartheta}{1{,}85 m_B}.$$

(Для растворов не в воде, а в каком-либо другом растворителе вместо 1,86 подставляется соответствующее значение *криоскопической константы*.) В итоге получается [А — 16]

$$\ln \frac{a_B}{m_B} = -j - \int_0^{m_B} j d \ln m_B. \qquad (10.59)$$

Если для рассматриваемого интервала концентраций отношение $j/m_B$ остается приблизительно постоянным, что наблюдается для растворов некоторых неэлектролитов, то правая часть в (10.59) оказывается равной $-2j$.

**Вычисление активности растворителя по осмотическому коэффициенту.** Еще в 1887 г. (через 10 лет после открытия осмотического давления Пфеффером) Вант-Гофф дал трактовку осмотического давления, сохранившую свое значение до настоящего времени. Допустим, что раствор веществ В, С,... в растворителе А отделен от чистой фазы растворителя А перегородкой, которая идеально проницаема для растворителя и совершенно непроницаема для растворенных веществ. Если эта перегородка подвижна подобно пор-

шню, то она будет оттесняться парциальным давлением растворенных веществ B, C,... и чистый растворитель A будет проникать через эту перегородку-поршень в раствор, разбавляя его. Чтобы этого не случилось, нужно оказать на полупроницаемую перегородку-поршень некоторое давление $\pi$, которое способно удержать перегородку от перемещения и которое, таким образом, при контакте через перегородку раствора и чистого растворителя сохраняет неизменной концентрацию раствора. Это избыточное давление $\pi$ на растворитель в растворе и есть *осмотическое давление* растворителя. Так как полупроницаемую перегородку стремятся оттеснить налетающие на нее молекулы растворенных веществ, то осмотическое давление $\pi$ на растворитель A равно сумме парциальных давлений в растворе всех веществ B, C,..., растворенных в A.

Если $v$ — объем раствора, содержащий $\Sigma m_i$ молей растворенных веществ (которые, распадаясь на ионы, дают $\Sigma \nu_i m_i$ молей ионов), то для идеального раствора

$$\pi = \left(\sum \nu_i m_i\right) \frac{RT}{v}.$$

Пусть в объеме $v$ находится $m_A$ молей растворителя A. Обозначим через $v_A^1$ объем, приходящийся на один моль растворителя, а через $v^1$ — объем на один моль раствора. Тогда

$$v = m_A v_A^1 = (m_A + \sum \nu_i m_i) v^1,$$

и поэтому

$$\pi = \frac{\sum \nu_i m_i}{m_A} \frac{RT}{v_A^1} = (1 - N_A) \frac{RT}{v^1}. \qquad (10.60)$$

Отклонение от идеальногазовых законов состояния растворенных веществ (отклонение от идеальности реальных растворов) учитывают *осмотическим коэффициентом* $\varphi$:

$$\pi = \varphi \frac{\sum \nu_i m_i}{m_A} \frac{RT}{v_A^1}. \qquad (10.60')$$

Льюис предложил [A — 16], а Гуггенгейм [A — 5] и другие исследователи развили соображения, которые хотя и вызывают некоторую неудовлетворенность недостаточной убедительностью аргументации, но приводят все же к подтверждающемуся соотношению между активностью растворителя (в шкале мольных долей) и осмотическим коэффициентом

$$\ln a_A \approx -\frac{\sum \nu_i m_i}{m_A} \varphi. \qquad (10.61)$$

Например, для раствора двух молей KCl ($\nu m = 4$) в 1000 *г* воды ($m_A = 1000/18 = 55{,}5$) осмотический коэффициент $\varphi = 0{,}912$ и тогда $\ln a_A = -0{,}0657$, т. е. $a_A = 0{,}936$.

### 10.6. Коэффициенты активности для разных шкал концентраций

В экспериментальных исследованиях концентрацию обычно измеряют числом молей $m$ растворенного вещества в 1000 *г* растворителя. Поэтому и коэффициенты активности $\gamma$ чаще всего применяют для этой шкалы мольновесовых концентраций. Но в расчетных исследованиях всегда удобнее пользоваться шкалой активностей $a$ в мольных долях. Нередко, однако, приходится применять и другие шкалы концентраций, в особенности мольнообъем-

ную. Поэтому необходимо разобраться в главных соотношениях, существующих между величинами

$$\gamma_m = \frac{a_m}{m}, \qquad \gamma_N = \frac{a_N}{N} \quad \text{и} \quad \gamma_c = \frac{a_c}{c}. \tag{10.62}$$

Шкалы активностей не совпадают ($a_m \neq a_N \neq a_c$) и в еще большей мере различаются коэффициенты активности.

Когда шкала не оговорена, то обычно подразумевают активность $a_N$ в шкале мольных долей (ее записывают без индекса $N$) и коэффициент активности $\gamma_m$ для мольновесовых концентраций (его также записывают без индекса; коэффициент активности в мольных долях нередко обозначают вместо $\gamma$ через $f$). Чтобы вывести формулы пересчета величин $a$ и $\gamma$ от одной шкалы к другой, предварительно нужно рассмотреть соотношения между шкалами концентрации. Для краткости ограничимся бинарными растворами; обобщение на любое число растворенных веществ не представляет труда.

Если в 1000 *г* растворителя А, имеющего молекулярный вес $M_A$, содержится $m$ молей растворенного вещества В и каждый из них распадается на $\nu$ молей ионов (когда распада нет, $\nu = 1$), то общее число молей в рассматриваемом растворе будет

$$\nu m + \frac{1000}{M_A}$$

и, следовательно, мольные доли:

$$N_B = \frac{m}{\nu m + \frac{1000}{M_A}},$$

$$N_A = \frac{1000/M_A}{\nu m + \frac{1000}{M_A}} = \frac{1}{1 + 0{,}001\nu m M_A}. \tag{10.63}$$

Чтобы выявить связь шкалы объемных концентраций $c$ и весовых $m$, рассуждаем так. Пусть в 1 *л* раствора имеются $c$ молей растворенного вещества В, молекулярный вес которого $M_B$. Это значит, что в литре раствора содержится $cM_B$ *г* растворенного вещества В и $x$ *г* растворителя А. Тогда удельный вес раствора

$$d = \frac{cM + x}{1000} \text{ г/см}^3.$$

Отсюда

$$x = 1000d - cM_B.$$

Ту же величину $x$ можно определить из пропорции

$$\frac{c}{x} = \frac{m}{1000}.$$

Итак,

$$x = 1000d - cM_B = \frac{1000c}{m}.$$

Следовательно,

$$m = \frac{c}{d - 0{,}001cM_B}. \tag{10.64}$$

Теперь, чтобы вывести соотношения между коэффициентами активности в разных шкалах, сопоставим выражения по (10.45′) и (10.62) для изменения химического потенциала при изотермическом изменении состава от рассмат-

риваемого состояния ($m$, $c$, $N$) до некоторого состояния ($m^*$, $c^*$, $N^*$). Когда концентрации В малы, как для весьма разбавленного раствора, для которого $\gamma_m^* = \gamma_N^* = \gamma_c^* = 1$, получим

$$\mu - \mu^* = RT \ln \frac{a}{a^*} = RT \ln \frac{\gamma_m m}{m^*} = RT \ln \frac{\gamma_N N}{N^*} = RT \ln \frac{\gamma_c c}{c^*}.$$

Стало быть,

$$\gamma_m \frac{m}{m^*} = \gamma_N \frac{N}{N^*} = \gamma_c \frac{c}{c^*}. \tag{10.65}$$

Из (10.64) заключаем, что когда $c \to 0$ (и поэтому $d \to 0$), $\frac{c^*}{m^*} = d_0$. Следовательно, по (10.65)

$$\gamma_c = \frac{m d_0}{c} \gamma_m. \tag{10.66}$$

Аналогично из (10.63) заключаем, что

$$\left(\frac{m}{N}\right)_B = \nu m + \frac{1000}{M_A} \quad \text{и} \quad \left(\frac{N^*}{m^*}\right)_B = \frac{M_A}{1000}.$$

А так как по (10.65)

$$\left(\frac{\gamma_N}{\gamma_m}\right)_B = \left(\frac{m}{N}\right)_B \left(\frac{N^*}{m^*}\right)_B,$$

то

$$\gamma_N = \gamma_m (1 + 0{,}001 \nu m M_A) = \frac{1}{N_A} \gamma_m. \tag{10.67}$$

Нетрудно убедиться, что те же соотношения (10.66) и (10.67) получаются и для коэффициентов активности растворителей. (Повторяя для растворителя приведенный вывод, нужно только учесть, что в этом случае $N_A^* \to 1$ и $m_A = m_A^* = 1000/M_A$.) Подставив в (10.66) и (10.67) выражения коэффициентов активности из (10.62), получаем, что как для растворенных веществ, так и для растворителей

$$a_c = d_0 a_m, \qquad a_m = m_A a_N. \tag{10.68}$$

Мы видим, таким образом, что значения активности в сопоставляемых шкалах пропорциональны друг другу, причем коэффициенты пропорциональности не зависят от концентрации раствора. Полезно обратить внимание, что по (10.68) активность растворителя по шкале мольных долей совпадает с коэффициентом активности растворителя по шкале мольновесовых концентраций. По этой причине в таблицах нередко указывают для растворенных веществ $\gamma$ (опуская индекс $m$), а для растворителей $a$ (опуская индекс $N$).

### 10.7. Коэффициенты активности ионов

В некоторой мере условно можно химический потенциал растворенного вещества — сильного электролита — представить как сумму химических потенциалов ионов. А именно, если один моль электролита дает $\nu^+$ молей катионов и $\nu^-$ молей анионов, то

$$\mu = \nu^+ \mu_+ + \nu^- \mu_-. \tag{10.69}$$

Если $z_+$ и $z_-$ — заряды ионов, то по условию электронейтральности раствора

$$\nu^+ z_+ + \nu^- z_- = 0.$$

Применяя к химическим потенциалам ионов формулу (10.45′), мы вводим этим активности ионов $a_+$ и $a_-$. Здесь и далее будем применять шкалу моль-

новесовых концентраций $m$. Концентрации ионов равны

$$m_+ = \nu^+ m, \qquad m_- = \nu^- m.$$

Коэффициенты активности ионов равны

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m_+}, \qquad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-}.$$

Химические потенциалы ионов суммируются по (10.69), а в выражение $\mu$ входят логарифмы активности и коэффициентов активностей; поэтому средний коэффициент активности определяем так:

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-})^{\frac{1}{\nu}}, \tag{10.70}$$

где $\nu = \nu^+ + \nu^-$.

Из (10.69) и (10.45′) следует, что активность $a$ электролита связана с активностями ионов соотношением

$$a = a_+^{\nu^+} a_-^{\nu^-}, \tag{10.71}$$

а под средней активностью ионов нужно понимать величину

$$a_\pm = a^{\frac{1}{\nu}} = (a_+^{\nu^+} a_-^{\nu^-})^{\frac{1}{\nu}}. \tag{10.72}$$

Если сюда подставить $a_+ = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ \nu^+ m$ и аналогичное выражение для $a_-$, то получается

$$a_\pm = Q \gamma_\pm m, \tag{10.73}$$

где

$$Q = [(\nu^+)^{\nu^+} (\nu^-)^{\nu^-}]^{\frac{1}{\nu}}. \tag{10.74}$$

Таким образом, средняя концентрация ионов согласно (10.73) выражается произведением концентрации электролита $m$ на константу $Q$, характеризующую распад электролита на ионы:

$$m_\pm = Qm. \tag{10.75}$$

Для электролитов с типом валентности 1—1, 2—2, 3—3, таких как NaCl, $ZnSO_4$ и т. п., в которых число катионов равно числу анионов и $\nu^+ = \nu^- = 1$, по формуле (10.74) получается $Q = 1$. Значения $Q$ для электролитов других типов валентности указаны ниже:

| Тип валентности | Примеры соединений | Значение $Q$ |
|---|---|---|
| 2—1 и 1—2 | $CaCl_2$, $Na_2SO_4$ | $4^1/_3$ |
| 3—1 и 1—3 | $LaCl_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$ | $27^1/_4$ |
| 3—2 и 2—3 | $Al_2(SO_4)_3$ | $108^1/_5$ |

## 10.8. Вычисление коэффициентов активности ионов по формулам теории электролитов

Для разбавленных растворов слабых электролитов, диссоциирующих неполностью по схеме

$$XY \rightleftarrows \nu^+ X + \nu^- Y,$$

константа равновесия по закону действующих масс определяется выражением

$$\frac{c_+^{\nu^+} c_-^{\nu^-}}{c_{XY}} = K_c = f(T). \tag{10.76}$$

Если сюда ввести степень диссоциации $\alpha$ (отношение числа распавшихся молекул к общему числу молекул электролита) и обозначить через $c$ концентрацию электролита, то для $\nu^+ = \nu^- = 1$ получаем $c_+ = c_- = \alpha c$ и $c_{XY} = (1 - \alpha)\, c$, что преобразует (10.76) в *закон разведения Оствальда*

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{1}{c} K_c. \tag{10.77}$$

Но для растворов, которые по свойствам отступают от идеальных, в (10.76) концентрации нужно заменить активностями $a_+ = c_+\gamma_+$ и т. д. Принимая во внимание уравнение (10.70), получаем следующее уточнение закона Оствальда:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\frac{\gamma_\pm^2}{\gamma} = \frac{1}{c} K_a. \tag{10.77'}$$

Когда можно принять $\gamma_{XY} \approx 1$ и когда степень диссоциации найдена из измерений электропроводности $\Lambda\left(\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}\right)$, где $\Lambda^\circ$ — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении, то (10.77′) может служить для вычисления коэффициента активности ионов. В достаточно разбавленных растворах слабых электролитов коэффициент активности ионов мало отличается от единицы. Так, например, тщательные измерения растворов уксусной кислоты в воде показали, что при возрастании $c$ от $3 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-2}$, т. е. в 1000 раз, константа $K_a$ в (10.77′) изменяется (для 25° С) не более чем на 2% и $\gamma_\pm$ отклоняется от единицы (в сторону уменьшения) тоже не более чем на 2—3%.

При гетерогенном равновесии, когда имеется избыток твердой фазы электролита, концентрация насыщенного раствора является только функцией температуры и не зависит от состава раствора; она остается неизменной, если к раствору добавить какой-либо другой раствор, содержащий те же катионы X или анионы Y. Следовательно, согласно (10.76) в этом случае (для одно-одновалентных, двух-двухвалентных электролитов и вообще при $\nu^+ = \nu^- = 1$) произведение концентраций ионов будет постоянной величиной, характерной для данного электролита и данного растворителя и изменяющейся только при изменении температуры (или очень большом изменении давления):

$$c_{\text{кат}} c_{\text{ан}} = \text{const} = L. \tag{10.78}$$

Поэтому, если в качестве исходного взят ненасыщенный раствор XY и в него добавляется другой раствор, содержащий (в том же растворителе) катионы X или же анионы Y, то раствор XY становится насыщенным, как только произведение концентрации ионов достигнет некоторой характерной величины $L$; дальнейшее возрастание этого произведения устраняется выпадением осадка твердой фазы XY. Величина *произведения растворимости* $L$ имеет для водных растворов разных электролитов весьма различные значения:

| Электролит | $L$ | Электролит | $L$ |
|---|---|---|---|
| $CaSO_4$ . . . . . | $6{,}1 \cdot 10^{-5}$ | $BaSO_4$ . . . . . | $1{,}0 \cdot 10^{-10}$ |
| $PbSO_4$ . . . . . | $2{,}3 \cdot 10^{-8}$ | AgCl . . . . . | $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ |
| $CaCO_3$ . . . . . | $1{,}2 \cdot 10^{-8}$ | AgBr . . . . . | $4{,}0 \cdot 10^{-13}$ |

Как только в растворах электролита начинает сказываться отступление от свойств идеального раствора (а для сильных электролитов это наблюдается уже при весьма малых концентрациях порядка 0,01 и даже 0,001 *моль/л*), то выражение (10.78) становится неточным. Как и во всех подобных случаях, в формуле (10.78) концентрации нужно заменить активностями, это приводит к соотношению

$$c_{\text{кат}} c_{\text{ан}} = \frac{L}{\gamma_\pm^2}. \tag{10.78'}$$

По нему можно вычислить коэффициент активности ионов, если только имеются данные для надежного заключения о величине $L$ при $\gamma = 1$. Для электролитов других типов валентности, например 2—1 или 3—2 и т. п., вместо (10.78′), как легко понять, получается

$$c_{\text{кат}}^{\nu^+} c_{\text{ан}}^{\nu^-} = \frac{L}{\gamma_{\pm}^{\nu}},$$

где $\nu = \nu^+ + \nu^-$. В приведенных формулах имеется в виду коэффициент активности в шкале мольнообъемных концентраций. Но для разбавленных растворов он весьма мало отличается от коэффициента активности шкалы мольновесовых концентраций. Мало отличается от них тот же коэффициент и для шкалы мольных долей (в случае водных растворов при $m$ или $c < 1$ не более чем на 2%).

Для электролитов симметричной валентности (1—1, 2—2) при $\gamma_{\pm}^{\circ} \approx 1$ растворимость каждого сорта ионов в чистом растворителе $c_{\text{кат}} = c_{\text{ан}} = L_0^{1/2}$. Пусть к раствору добавлен другой хорошо растворяющийся электролит, имеющий тот же анион. Тогда концентрация анионов возрастет и превысит уменьшившуюся до $c$ концентрацию катионов на $x$ *г·ион/л*. Уменьшение концентрации катионов может произойти только вследствие выпадения осадка. Произведение растворимости останется прежним

$$c(c + x) = L_0.$$

Отсюда для растворимости катионов при избытке $x$ анионов находим

$$c = -\frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + L_0}.$$

Электролиты принято характеризовать *ионной силой* раствора Г, которая определяется так:

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \tag{10.79}$$

Здесь $c_i$ — концентрация каждого сорта ионов и $z_i$ — заряд иона. По теории электролитов, развитой в 20-х годах Дебаем и Хюккелем, а также Гютенбергом (позже она была уточнена и расширена Дэйвисом, Гуггенгеймом и др.), ионная сила представляет собой основную величину, определяющую термодинамические свойства растворов электролитов. Работа, которую нужно затратить на перемещение грамм-иона из реального раствора электролита в идеализированную среду того же растворителя, но где отсутствует электрическое взаимодействие между ионами (в ω-фазу), по теории Дебая и Хюккеля выражается так:

$$\Delta\mu_{\text{эл}} = N = -\frac{z_i^2 e^2}{2\varepsilon} \frac{\chi}{1 + a\chi}. \tag{10.80}$$

Здесь $a$ — радиус иона, $\varepsilon$ — диэлектрическая постоянная растворителя и $\chi$ — параметр, играющий важную роль в теории электролитов. Работа (10.80) направлена на преодоление сил взаимодействия каждого из ионов с окружающими его противоположно заряженными ионами, создающими вокруг рассматриваемого иона «ионную атмосферу». Эффективный суммарный заряд этой ионной атмосферы (численно равный, по причине нейтральности раствора, тоже $z_i e$) можно считать распределенным по сфере, радиус которой на $1/\chi$ превышает радиус иона. Вследствие этого потенциальная энергия одного иона (точнее, работа извлечения его из раствора) равна

$$\varphi = \frac{z_i^2 e^2}{2\varepsilon} \frac{1}{a + \frac{1}{\chi}}.$$

Таким образом, обратная величина параметра $\chi$ представляет собой как бы «толщину» ионной атмосферы. По вычислениям Дебая и Хюккеля

$$\chi = \left(\frac{8\pi N e^2}{1000 \varepsilon k T}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\Gamma}. \tag{10.81}$$

Поскольку $\Delta\mu_{эл} = \mu^{ид} - \mu_i$, то, стало быть,

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln N_i - \Delta\mu_{эл},$$

и, следовательно, коэффициент активности в шкале мольных долей

$$\ln (\gamma_i)_N = -\frac{\Delta\mu_{эл}}{RT} = -\frac{z_i^2 e^2}{2\varepsilon k T} \frac{\chi}{1 + a\chi}.$$

Эта формула определяет коэффициент активности и катионов, и анионов. Поэтому согласно (10.70)

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{\nu^+ z_+^2 + \nu^- z_-^2}{\nu^+ + \nu^-} \frac{e^2}{2\varepsilon k T} \frac{\chi}{1 + a\chi}.$$

Вследствие условия электронейтральности

$$\nu^+ z_+ = \nu^- z_-, \quad \nu^- = \nu^+ \frac{z_+}{z_-},$$

Поэтому предыдущее выражение можно переписать так:

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{z_+ z_- e^2}{2\varepsilon k T} \frac{\chi}{1 + a\chi}.$$

Подставляя сюда $\chi$ по (10.81) и переходя к десятичным логарифмам, приходим к формуле для вычисления коэффициента активности ионов в шкале мольных долей

$$\lg \gamma_\pm = -\frac{A z_+ z_- \sqrt{\Gamma}}{1 + Ba\sqrt{\Gamma}}. \tag{10.82}$$

Здесь постоянные $A$ и $B$, зависящие от $T$ и $\varepsilon$, определяются, как ясно из приведенного вывода, соотношениями

$$A = \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \frac{e^3}{2{,}30\,(k\varepsilon T)^{\frac{3}{2}}} = \frac{1{,}825 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{\frac{3}{2}}} \left[\frac{л}{моль}\,(°K)^3\right]^{\frac{1}{2}},$$

$$B = \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{1000 k}} = \frac{50{,}29 \cdot 10^8}{(\varepsilon T)^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{л \cdot см^{-2}}{моль}\,°K\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Полезно иметь в виду, что $\chi = B\sqrt{\Gamma}$.

Значения констант $A$ и $B$ для водных растворов одно-одновалентных электролитов для ряда температур приведены ниже:

| $t$, °C | $A$ | $B \cdot 10^{-8}$ | $t$, °C | $A$ | $B \cdot 10^{-8}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,492 | 0,325 | 75 | 0,570 | 0,341 |
| 25 | 0,515 | 0,329 | 100 | 0,609 | 0,349 |
| 50 | 0,537 | 0,335 | | | |

Поскольку $c_{кат} = \nu^+ c$ и $c_{ан} = \nu^- c$, то в (10.82)

$$z_+ z_- \sqrt{\Gamma} = z_+ z_- \sqrt{\frac{1}{2}(c_{кат} z_+^2 + c_{ан} z_-^2)} = z_+ z_- \sqrt{\frac{1}{2}(\nu^+ z_+^2 + \nu^- z_-^2)}\sqrt{c}.$$

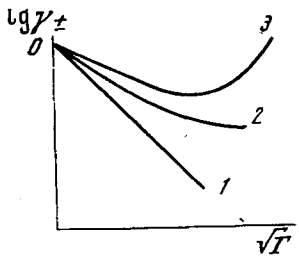



Рис. 42. Зависимость логарифма коэффициента активности от корня квадратного из ионной силы раствора

*1* — предельный закон; *2* — по уравнению (10.82); *3* — по уточненному уравнению (10.82) (схема)

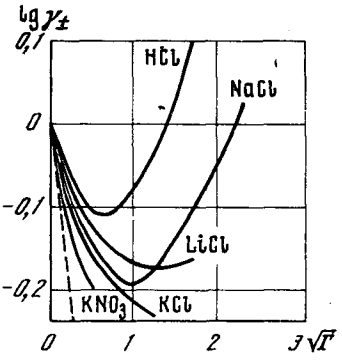



Рис. 43. Зависимость логарифма коэффициента активности от корня квадратного из ионной силы раствора для некоторых электролитов

Нетрудно видеть, что здесь коэффициент при $\sqrt{c}$ для одно-одновалентного электролита получается равным единице; для типов валентности 2—2 и 3—3 он равен соответственно 8 и 27; а для электролитов 2—1 и 3—1 соответственно $2\sqrt{3}$ и $3\sqrt{6}$.

Формулу (10.82) иногда применяют в упрощенном виде, пренебрегая объемом ионов, т. е. полагая $a = 0$. Тогда знаменатель становится равным единице. Для коэффициента $A$ принимают значение 0,5. В таком упрощенном виде (10.82) называют *предельным законом Дебая — Хюккеля*. Чаще принимают другое упрощение, предложенное Гюнтельбергом: $Ba \approx 1$. Это эквивалентно предположению, что для всех электролитов радиус ионов приблизительно одинаков и близок к 3 Å. Однако, чтобы достигнуть хорошего согласия с экспериментальными данными при не слишком малых концентрациях, формулу (10.82), напротив, приходится усложнять, а именно добавлять в ее правой части положительный член $b\Gamma$, который эмпирически учитывает энергию поляризации растворителя в поле ионов. Коэффициент $b$ подбирается по данным опыта.

На рис. 42 схематически представлены три типа зависимости логарифма среднего коэффициента активности ионов от корня квадратного из ионной силы: прямая *1* соответствует предельному закону; кривая *2* воспроизводит формулу (10.82) и кривая *3* — ту же формулу с дополнительным членом $+b\Gamma$. Рис. 43 показывает ход кривых, найденных экспериментально для некоторых электролитов. Эти кривые хорошо описываются формулой (10.82), но для большинства электролитов — с добавлением члена $+ b\Gamma$. Так, для водных растворов NaCl при $a = 4{,}0$ Å и $b = 0{,}055$ *л/моль* (при 25° С) получаются следующие результаты:

| $m$ . . . . . | 0,001 | 0,01 | 0,1 | 0,5 | 1,0 |
|---|---|---|---|---|---|
| lg γ (выч.) . . . . | 0,0154 | 0,0445 | 0,1085 | 0,1596 | 0,1660 |
| lg γ (эксп.) . . . | 0,0155 | 0,0446 | 0,1072 | 0,1593 | 0,1671 |

Эта хорошая согласованность вычисленных и экспериментальных данных, к сожалению, резко нарушается при больших концентрациях ($m \gtrsim 3{,}0$).

Нужно отметить также, что введенный в теорию электролитов радиус ионов $a$ (одинаковый для катионов и анионов) представляет собой весьма условную величину, определяемую как предельное сближение центров ионов при их соударении. Величина $a$ не имеет ничего общего с кристаллографическими (а также и внутримолекулярными) межионными расстояниями. Так, для

NaCl в кристаллической решетке сумма ионных радиусов $0{,}97 + 1{,}81 \approx$ $\approx 2{,}8$ Å, в молекуле NaCl это расстояние еще меньше; тогда как в формуле (10.82) нужно принять $a = 4{,}0$ Å.

Идя по пути эмпирического упрощения уравнения Дебая — Хюккеля, Гуггенгейм предложил, дополнив (10.82) линейным числом поляризации ($+ b\,\Gamma$), в то же время принять упомянутое выше упрощение Гюнтельберга: $Ba \approx 1$. Дэйвис нашел, что число констант можно еще уменьшить, положив $b \approx 0{,}1 z_+ z_-$:

$$\lg(\gamma_\pm)_N \approx \frac{Az_+z_-\sqrt{\Gamma}}{1+\sqrt{\Gamma}} + 0{,}1 z_+ z_- \Gamma. \qquad (10.83)$$

Эта формула Гуггенгейма — Дэвиса, конечно, уступает в точности уравнению (10.82), но зато она легко применима во всех случаях, когда совсем нет экспериментальных данных, совершенно необходимых для определения констант $a$ и $b$. По-видимому, для довольно многих электролитов формула (10.83) при небольших концентрациях дает вполне удовлетворительные результаты. Расхождения $\gamma_\pm$ рассчитанных и наблюденных величин (при концентрациях до $m = 0{,}1$) для таких электролитов, как NaCl, $CaCl_2$ и др., не превосходят 2—3%.

Сведения о современном состоянии учения о термодинамике растворов электролитов главным образом в области средних и больших концентраций, можно найти в монографии К. П. Мищенко и Г. М. Полторацкого «Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов» (Л., изд-во «Химия», 1968), а также в сборнике статей «Вопросы физической химии растворов электролитов» (Л., изд-во «Химия», 1968), изданном под редакцией Г. И. Микулина. В этих книгах приведен также обширный справочный материал по основным термодинамическим характеристикам растворов. Вопросы термодинамики растворов неэлектролитов освещены в книге: *A. G. Williamson*. An Introduction to Non-electrolyte Solutions. Edinburgh, Oliver a. Boyd, 1967 (см. также примечание к стр. 260). (*Прим. ред.*)

# ЛИТЕРАТУРА

## А. ОСНОВНЫЕ РЕКОМЕНДУЕМЫЕ РУКОВОДСТВА ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ


1. *Аносов В. Я., Погодин С. А.* Основные начала физико-химического анализа. Изд-во АН СССР, 1947.
2. *Брандт А. А.* Основания термодинамики. Ч. I. Основные законы. Газы. Ч. II. Пары. Жидкости. Изд. 4-е, М.—Пт., ГИЗ, 1923.
3. *Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. Термические равновесия материальных систем. Ч. I. Общая термостатика. Ч. II. Бинарные смеси. ОНТИ, Госхимиздат, 1936.
4. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950.
5. *Гуггенгейм Э. А.* Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса Госхимиздат, 1941.
6. *Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов. ИЛ, 1954.
7. *Де-Гроот С. Р.* Термодинамика необратимых процессов. ИЛ, 1956.
8. *Додж Б. Ф.* Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии. ИЛ, 1950.
9. *Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. Изд. 2-е. Госхимиздат, 1953.
10. *Карапетьянц М. Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств Изд-во «Наука», 1965.
11. *Кипнис А. Я.* Развитие химической термодинамики в России. М.—Л., изд-во «Наука», 1964.
12. *Кириллин В. А., Шейдлин А. Е.* Основы экспериментальной термодинамики. Госэнергоиздат, 1950.
13. *Клейн М., Мазур П., Кирвуд Дж.* и др. Термодинамика необратимых процессов. ИЛ, 1962. (Лекции в международной школе физиков им. Э. Ферми в 1959 г.)
14. *Курнаков Н. С.* Введение в физико-химический анализ. ОНТИ, 1936.
15. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. Изд. 2-е. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1951.
16. *Льюис Г., Рендалл М.* Химическая термодинамика. ОНТИ, 1936.
17. *Нернст В.* Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М.—Л., ГИЗ, 1929.
18. *Планк М.* Термодинамика. Л.—М., ГИЗ, 1925.
19. *Планк М.* Теория теплового излучения. ОНТИ, 1935.
20. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. ИЛ, 1960.
21. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск, изд-во «Наука», Сиб. отд., 1966.
22. *Тамман Г.* Руководство по гетерогенным равновесиям. ОНТИ, Химтеорет, 1935.
23. *Финдлей А.* Правило фаз и его применение. ОНТИ, Химтеорет, 1932.
24. *Хвольсон О. Д.* Курс физики, т. III. Учение о теплоте. ГИЗ, 1923.
25. *Эверет Д.* Введение в химическую термодинамику. ИЛ, 1963.
26. *Brønsted J. N.* Principles and Problems in Energetics. N. Y., 1955.
27. *De Donder Th.* L'affinite. Rédaction nouvelle par P. van Risselberghe. Paris, 1936.
28. *Duhem P.* Traité élémentaire de Mecanique chimique fondée sur la Thermodynamique, t. I—IV. Paris, 1897—1899.
29. Handbuch der Physik, Bd. X. Thermische Eigenchaften der Stoffe. Berlin, Verlag von J. Springer, 1926.
30. *Schottky W., Ulich H., Wagner C.* Thermodynamik. Die Lehre von den Kreisprozessen, den physikalischen und chemischen Veränderungen und Gleichgewichten. Eine Einführung zu den thermodynamischen Problemen unserer Kraft- und Stoffwirtschaft. Berlin, 1929.
31. *Van der Waals.* Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig, Bart. II Aufl., 1899.

## Б. РУКОВОДСТВА, РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ПО СТАТИСТИЧЕСКИМ МЕТОДАМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ[1]


1. *Айзеншиц Р.* Статистическая теория необратимых процессов. ИЛ, 1963.
2. *Богуславский С. А.* Избранные труды по физике. Физматгиз, 1961.
3. Броуновское движение. Сборник. ОНТИ, 1936.
4. *Введенский А. А.* Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л., Гостоптехиздат, 1960.
5*. *Волькенштейн М. В.* Молекулярная оптика. Гостехтеоретиздат, 1951.
6*. *Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И.* Колебания молекул. Гостехиздат, 1949.
7*. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, 1949.
8. *Гибс Дж. В.* Основные принципы статистической механики. ОГИЗ, Гостехиздат, 1946.
9. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, 1961.
10. *Глушко В. П., Гурвич Л. В., Хачкурузов Г. А., Вейц И. В., Медведев В. А.* (ред.). Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. Вычисление термодинамических свойств. Изд-во АН СССР, 1962.
11. *Годнев И. Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. Гостехтеоретиздат, 1956.
12. *Грязнов В. М., Фрост А. В.* Статистические методы расчета термодинамических величин. ВХО им. Менделеева, Моск. отд., 1949.
13*. *Ельяшевич М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, 1962.
14. *Зейтц Ф.* Современная теория твердого тела. Гостехтеоретиздат, 1949.
15*. *Кондратьев В. Н.* Структура атомов и молекул. Физматгиз, 1959.
16*. *Коулсон Ч.* Валентность. Изд-во «Мир», 1965.
17. *Ландау Л., Лифшиц Е.* Статистическая физика. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1951.
18. *Лоренц Г. А.* Статистические теории в термодинамике. ОНТИ, 1935.
19. *Мазур Б.* Статистическое обоснование термодинамики неравновесных процессов. Статистическая механика необратимых процессов. ИЛ, 1962.
20. *Майер Дж., Гепперт-Майер М.* Статистическая механика. ИЛ, 1952.
21*. *Маянц Л. С.* Теория и расчет колебаний молекул. Изд-во АН СССР, 1960.
22*. *Мидзусима С.* Строение молекул и внутреннее вращение. ИЛ, 1957.
23*. *Мортимер К.* Теплоты реакций и прочность связей. Изд-во «Мир», 1964.
24*. *Паулинг Л.* Природа химической связи. Госхимиздат, 1937.
25*. *Робертс Дж.* Расчеты по методу молекулярных орбит. ИЛ, 1963.
26. *Уленбек Дж., Форд Дж.* Лекции по статистической механике. Изд-во «Мир», 1965.
27. *Фаулер Р., Гуггенхейм Э. А.* Статистическая термодинамика. ИЛ, 1949.
28. *Фишер И. З.* Статистическая теория жидкостей. Физматгиз, 1961.
29*. *Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж.* Квантовая химия. ИЛ, 1948.
30. *Zeize H.* Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskopie. 3 Bd. Leipzig, 1944—1957.


## В. СПРАВОЧНЫЕ ИЗДАНИЯ


1. *Антонова М. М.* Свойства гидридов. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1965.
2. *Апанасевич П. А., Айзеншадт В. С.* Таблицы распределения энергии и фотонов в спектре равновесного излучения. Изд-во АН БССР, 1961.
3. *Брицке Э. В., Капустинский А. Ф., Веселовский Б. К., Шамовский Л. М., Ченцова Л. Г., Анваер Б. П.* Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, 1949.
4. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Физматгиз, 1963.
5. *Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Изд-во АН СССР, 1962.
6. *Вукалович М. П.* Термодинамические свойства водяного пара (таблицы и диаграммы). Госэнергоиздат, 1946; Машгиз, 1955.
7. *Гейдон А.* Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул. ИЛ, 1949.
8. *Герасимов Я. И., Крестовников А. Н.* Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. 1—3. ОНТИ, 1933—1934; *Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. С.* Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. I—IV. Изд-во «Металлургия», 1960—1966.
9. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, 1949.


[1] Звездочкой отмечены книги, в которых содержатся пояснения, полезные для правильного понимания и использования спектроскопических данных.

10. *Глушко В. П., Гурвич Л. В., Хачкурузов Г. А., Вейц И. В., Медведев В. А.* (ред.). Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. Таблицы термодинамических свойств. Изд-во АН СССР, 1962.
11. *Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л.* Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ.— Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1961, вып. 34.
12. *Карапетьянц М. Х., Чэн Гуанг-юе.* Температура кипения и давление насыщенного пара углеводородов. Гостоптехиздат, 1961.
13. *Кафаров В. В., Коган В. Б., Фрикман В. М.* Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах. Госхимиздат, 1957.
14. *Кириллин В. А.* (ред.). Тяжелая вода. Теплофизические свойства. Госэнергоиздат, 1963.
15. *Коттрел Т.* Прочность химических связей. ИЛ, 1956.
16. Краткая химическая энциклопедия, т. 1—5. Изд-во «Советская энциклопедия», 1961—1966.
17. *Кэй Дж., Лэби Т.* Таблицы физических и химических постоянных. Физматгиз, 1962.
18. *Латимер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.
19. *Несмеянов А. Н.* Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, 1961.
20. *Ормонт Б. Ф.* Структуры неорганических веществ. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950.
21. *Паркс Г., Хаффман Г.* Свободные энергии органических соединений. ОНТИ, 1936.
22. *Славинский М. П.* Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952.
23. Справочник химика, т. 1—3. Госхимиздат, 1961—1964.
24. *Стэлл Д. Р.* Таблицы давлений паров индивидуальных веществ. ИЛ, 1949.
25. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. Госэнергоиздат, 1958.
26. *Татевский В. М.* (ред.). Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения). Гостоптехиздат, 1960.
27. *Тиличеев М. Д.* (ред.). Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 1—6. Гостоптехиздат, 1945—1957.
28. *Уайт Г. К.* Экспериментальная техника в физике высоких температур. (Справочное руководство). Физматгиз, 1961.
29. Физический энциклопедический словарь, т. 1—5. Изд-во «Советская энциклопедия», 1960—1966.
30. *Хала Э., Пик. И., Фрид В., Вилим О.* Равновесие между жидкостью и паром. ИЛ, 1962.
31. *Хорсли Л.* Таблицы азеотропных смесей. ИЛ, 1951.
32. *Bocris J.* (ed.), *White J. L., Mackenzie J. D.* Physiko-Chemical Measurements at High Temperatures, 1959.
33. *Bridgman P. W.* A condensed Collection of Thermodynamic Formulas. Cambridge, 1925.
34. *Landolt — Börnstein.* Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl. Herausgegeben von A. Eucken, Berlin, 1950.
35. *Rossini F. D., Pitzer K. S.* a. o. Selected Volues of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, 1953.

## Г. НЕКОТОРЫЕ РУКОВОДСТВА И МОНОГРАФИИ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ, ТЕОРИИ РАСТВОРОВ, ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ, ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

1. *Ахумов Е. И.* Исследования пересыщенных водных растворов солей.— Труды Всесоюзн. н.-и. ин-та галургии, 1960, 42.
2. *Бачинский А. И.* Избранные труды. Изд-во АН СССР, 1960.
3. *Белов К. П.* Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах. Техтеоретиздат, 1951.
4. *Белов К. П.* Магнитные превращения. Физматгиз, 1959.
5. *Бирон Е. В.* Сжатие при смешении нормальных жидкостей. СПб., 1912.
6. *Богданов И. Ф.* Химические процессы при высоких давлениях. Изд-во АН СССР, 1935.
7. *Браун В.* Диэлектрики. ИЛ, 1961.
8. *Бриджмен П. В.* Физика высоких давлений. ОНТИ, 1935.
9. *Бриджмен П. В.* Новейшие работы в области высоких давлений. ИЛ, 1946.
10. *Ваничев А. П.* Термодинамический расчет горения и истечения в области высокой температуры. Изд. Бюро новой техники, 1947.
11. *Вант Гофф Я. Г.* Зависимость между физическими и химическими свойствами и составом. СПб., 1903.
12. *Воловик Б. Е., Захаров М. В.* Тройные и четверные системы. Металлургиздат, 1949.
13. *Вольский А. Н.* Основы теории металлургических плавок. Металлургиздат, 1943.
14. *Вревский М. С.* Работы по теории растворов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953.
15. *Гильденбранд Дж. Г.* Растворимость неэлектриков. ГОНТИ, 1938.
16. *Голицын Б. Б.* Избранные труды. Т. II. Физика. Изд-во АН СССР, 1960.
17. *Гоникберг М. Г.* Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд. 2-е. Изд-во АН СССР, 1960.
18. *Грузинцев А. П.* К термодинамике жидкостей и их насыщенных паров. Приложения термодинамики к химическим реакциям с твердыми фазами.— Зап. Харьковск. ун-та, 1914—1915, кн. 3 и 4.

19. *Гурвич А. М., Шаулов Ю. Х.* Термодинамические исследования методом взрыва и и расчеты процессов горения. Изд-во МГУ, 1955.
20. *Есин Е. О., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. Изд. 2-е, ч. I, II. Металлургиздат, 1962.
21. *Жданов Г. С.* Физика твердого тела. Изд-во МГУ, 1961.
22. *Зельдович Я. Б., Полярный А. И.* Расчеты тепловых процессов при высокой температуре. Изд. Бюро новой техники, 1947.
23. *Иоффе А. Ф.* Полупроводниковые термоэлементы. Изд-во АН СССР, 1960.
24. *Иоффе А. Ф.* и др. Термоэлектрическое охлаждение. Изд-во АН СССР, 1956.
25. *Каблуков И. А.* Правило фаз в применении к насыщенным растворам солей. Л., Госхимтехиздат, 1933.
26. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. Физматгиз, 1962.
27. *Колосовский Н. А.* Термодинамические исследования.— Труды Среднеаз. гос. ун-та, серия VI, Химия, вып. 7, М.— Ташкент, САОГИЗ, 1934.
28. *Коновалов Д. П.* Об упругости пара растворов. Л., 1928.
29. *Коробов В. В., Фрост А. В.* Свободная энергия органических соединений. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1950.
30. *Кричевский И. Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Изд. 2-е. М.—Л., Госхимиздат, 1952.
31. *Кубашевский О., Эванс Э.* Термохимия в металлургии. ИЛ, 1954.
32. *Кудрявцев Б. Б.* Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований. Гостехтеоретиздат, 1952.
33. *Курбатов В. Я.* О теплоемкости жидкостей.— Изв. Технолог. ин-та, 1917, 24.
34. *Курбатов В. Я.* Зависимость тепловых свойств жидкости от температуры.— Труды Ленингр. технолог. ин-та им. Ленсовета, 1947, вып. 13.
35. *Курнаков Н. С.* Работы в области цветной металлургии. Металлургиздат, 1954.
36. *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонического эффекта в кристаллах. ИЛ, 1963.
37. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. ИЛ, 1948.
38. *Людер В., Цуффанти С.* Электронная теория кислот и оснований. ИЛ, 1950.
39. *Мендельсон К.* Физика низких температур. ИЛ, 1963.
40. *Ноздрев В. Ф.* Применение ультраакустики в молекулярной физике. Физматгиз, 1958.
41. *Нордгейм Л.* Теория металлического состояния.—Усп. физ. наук, 1935, 15, вып. 5—8.
42. *Огибалов П. М., Кийко И. А.* Поведение вещества под давлением. Физматгиз, 1962.
43. *Одрит Л., Клейнберг Я.* Неводные растворители и их использование в качестве среды для проведения химических реакций. ИЛ, 1955.
44. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. ИЛ, 1963.
45. *Петров Д. А.* Тройные системы. Изд-во АН СССР, 1953.
46. Процессы горения. Сборник. ИЛ, 1961.
47. *Раковский А. В.* Теоретические исследования по вопросу о взаимном превращении фаз.— Вестн. Ломоносовск. физ.-хим. об-ва, 1921, 2, вып. 2.
48. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. ИЛ, 1963.
49. *Ростовцев С. Т.* Теория металлургических процессов. Металлургиздат, 1956.
50. *Русанов А. И.* Термодинамика поверхностных явлений. Изд-во ЛГУ, 1960.
51. *Самойлов О. Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, 1957.
52. *Свенсон К.* Физика высоких давлений. ИЛ, 1963.
53. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, 1954.
54. *Семенченко В. К.* Физическая теория растворов. Гостехиздат, 1941.
55. *Сканави Г. И.* Физика диэлектриков, т. I, II. Физматгиз, 1949, 1958.
56. *Скорчелетти В. В.* Теоретическая электрохимия. Госхимиздат, 1959.
57. *Столетов А. Г.* Собрание сочинений, т. II, 1941.
58. *Сторонкин А. В.* (ред.). Химия и термодинамика растворов. Сборник. Изд-во ЛГУ, 1964.
59. *Татевский В. М.* Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. Изд-во МГУ, 1953.
60. *Тауц Я.* Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках. ИЛ, 1962.
61. *Уббелоде А. Р.* Современная термодинамика.— Усп. физ. наук, 1938, 20, 1-2.
62. *Фалькенгаген Г.* Электролиты. Химтеоретиздат, 1935.
63. Физика низких температур. ИЛ, 1961.
64. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, 1945; Избранные работы, т. 3, 1959.
65. *Фрёлих Г.* Теория диэлектриков. ИЛ, 1960.
66. *Холлман Р. Ф.* К термодинамике насыщенных растворов. Саратов, 1917.
67. *Цидильковский И. М.* Термомагнитные явления в полупроводниках. Физматгиз, 1960.
68. *Шатенштейн А. И.* Теория кислот и оснований. Госхимиздат, 1949.
69. *Шахпаронов М. И.* Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. Изд-во МГУ, 1963.

70. *Шенк Г.* Физико-химия металлургических процессов, т. I, II. ОНТИ, 1935—1936.
71. *Яцимирский К. Б.* Термохимия комплексных соединений. Изд-во АН СССР, 1951.
72. *Born M.* Atomtheorie des festen Zustandes. Berlin, 1923.
73. *Denbigh K.* The Principles of Chemical Equilibrium. Cambridge, 1955.
74. *Kammerlingh Onnes H., Keesom W. H.* Die Zustandsgleichung. Enzyklopeädie der mathematishen Wissenschafte. Bd. V, H. 5, Leipzig, 1912.
75. *Kaufmann H.* Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Stuttgart, 1920.
76. *Kuenen J. P.* Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie. Braunschweig, 1907.
77. *Roozeboom H. W.* Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Bd. I—III. Braunschweig, 1901—1904, 1911—1918.

## Д. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ РУКОВОДСТВА ПО ТЕПЛОПЕРЕДАЧЕ И ТЕОРИИ ТЕПЛОВЫХ МАШИН

1. *Бассард Р., Де-Лауэр Р.* Ракета с атомным двигателем. ИЛ, 1960.
2. *Болгарский А. В., Щукин В. К.* Рабочие процессы в жидкостно-реактивных двигателях. Оборонгиз, 1953.
3. *Бондарюк М. М., Ильяшенко С. М.* Прямоточные воздушно-реактивные двигатели. Оборонгиз, 1958.
4. *Босворт Р. Ч. Л.* Процессы теплового переноса. Гостехтеоретиздат, 1957.
5. *Брилинг Н. Р.* и др. Быстроходные дизели. Машгиз, 1951.
6. *Вулис Л. А.* Термодинамика газовых потоков. Энергоиздат, 1950.
7. Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций. Сборник. ИЛ, 1962.
8. *Греберг Г., Эрк С., Григулль У.* Основы учения о теплообмене, ИЛ, 1958.
9. *Жуковский В. С.* Техническая термодинамика. Гостехтеоретиздат, 1940.
10. *Иноземцев Н. В.* Авиационные газотурбинные двигатели. Оборонгиз, 1955.
11. *Иноземцев Н. В.* Основы термодинамики и кинетики химических реакций. Машгиз, 1960.
12. *Иноземцев Н. В., Кошкин В. К.* Процессы сгорания в двигателях. Машгиз, 1949.
13. Ионные, плазменные и дуговые ракетные двигатели. Сборник. ИЛ, 1961.
14. *Квасников А. В.* Тепловой расчет двигателей внутреннего сгорания. Госэнергоиздат, 1933.
15. *Кириллов И. И.* Газовые турбины. Машгиз, 1949.
16. *Коллтер Дж.* Обзор работ по теплообмену к двухфазным системам. ИЛ, 1962.
17. *Ланкастер О. Е.* (ред.). Реактивные двигатели. Воениздат, 1962.
18. *Левин И. И.* и др. Холодильные машины. Пищепромиздат, 1939.
19. *Лыков А. В., Михайлов Ю. А.* Теория переноса энергии и вещества. Изд-во АН БССР, 1959.
20. Магнитногидродинамический метод преобразования энергии. Сборник статей. Физматгиз, 1963.
21. *Мак-Адамс В.* Теплопередача. ОНТИ, 1936.
22. *Мартыновский В. С.* Тепловые насосы. Энергоиздат, 1953.
23. *Мелькумов Т. М.* Теория быстроходного дизеля. Оборонгиз, 1944.
24. *Орлин А. С.* и др. Двигатели внутреннего сгорания. Машгиз, 1951.
25. *Саттон Д.* Ракетные двигатели. ИЛ, 1952.
26. *Стечкин Б. С., Казанджан Н. К.* и др. Теория реактивных двигателей. Оборонгиз, 1958.
27. *Чечеткин А. В.* Высокотемпературные теплоносители. Энергоиздат, 1962.
28. *Шевелюк М. И.* Теоретические основы проектирования жидкостных ракетных двигателей. Оборонгиз, 1960.
29. *Якоб М.* Вопросы теплопередачи. ИЛ, 1960.

## Е. ДРУГИЕ ПОСОБИЯ

1. *Абагянц Г. А., Жуковский В. С.* Техническая термодинамика. Воениздат, 1946.
2. *Акопян А. А.* Химическая термодинамика. Изд-во «Высшая школа», 1963.
3. *Базаров И. П.* Термодинамика. Физматгиз, 1961.
4. *Быков Н. А.* Термодинамика. ГИЗ, 1928.
5. *Гиншельвуд Ч. Н.* Термодинамика. М. —Л., Гостехтеоретиздат, 1933.
6. *Капустинский А. Ф.* Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии. Изд. 2-е. Металлургиздат, 1936.
7. *Колосовский Н. А.* Химическая термодинамика. Л., Госхимтехиздат, 1932.
8. *Кричевский И. Р.* Понятия и основы термодинамики. Госхимиздат, 1962.
9. *Литвин А. М.* Техническая термодинамика. Энергоиздат, 1947.
10. *Микрюков В. Е.* Курс термодинамики. Изд-во МГУ, 1955.
11. *Улих Г.* Химическая термодинамика. Введение в учение о химическом сродстве и равновесиях. Госхимиздат, 1933.

12. *Шюле В.* Техническая термодинамика, т. I, II. Энергоиздат, 1935.
13. *Ястржебский А. С.* Техническая термодинамика. Изд. 8-е, 1960.

В прошлые годы, когда у нас явно недооценивалось значение термодинамики, издавались иногда чрезвычайно краткие ее изложения. Несколько таких книг указано ниже [14—18]:

14. *Мерцалов Н. И.* Краткий курс термодинамики. ГИЗ, 1927.
15. *Млодзеевский А. Б.* Термодинамика и теория фаз. ГИЗ, 1922.
16. *Ноздрев В. Ф.* Курс термодинамики. Изд-во «Высшая школа», 1961.
17. *Ошурков Б. М.* Техническая термодинамика. ГНТИ, 1931.
18. *Тагеев Д. Л.* Краткий курс термодинамики. ГНТИ, 1931.

Из книг, в которых подробно разобраны примеры и собраны задачи, наиболее удачны следующие:

19. *Карапетьянц М. Х.* Примеры и задачи по химической термодинамике. Изд. 3-е. Росвузиздат, 1963.
20. *Квасников А. В.* Задачи и упражнения по технической термодинамике. ОНТИ, 1934.

Применяется немало учебных пособий по отдельным разделам термодинамики. К их числу относятся:

21. *Архаров А. М.* Термодинамический метод и некоторые задачи техники низких температур. Изд-во «Высшая школа», 1962.
22. *Бесков С. Д.* Введение в термохимические расчеты. Госхимиздат, 1950.
23. *Бруневич Г.* Теория взрывчатых веществ. Химтехиздат, 1932.
24. *Древинг В. П., Калашников Я. А.* Правило фаз с изложением основ термодинамики. Изд. 2-е, Изд-во МГУ, 1964.
25. *Кочкин Н. А.* Твердые, жидкие и газообразные топлива, т. I, II. Воениздат, 1946.
26. *Линчевский В. П.* Топливо и его сжигание. ГОНТИ, 1938.
27. *Невский А. С., Герштейн Е. Г.* Тепловой расчет котельной установки. Энергоиздат, 1933.
28. *Петров П. А.* (ред.). Процесс горения и схема расчета топочной камеры. Энергоиздат, 1933.
29. *Соколов И. А.* Химическая термодинамика и теория металлургических процессов Свердловск — М.—Л., Металлургиздат, 1933.
30. *Старк Б. В.* Расчеты по теории металлургических процессов, т. I, II. М.—Л., ОНТИ, Металлургиздат, 1936.
31. *Шаха А. К.* Беспламенный процесс в промышленности. Энергоиздат, 1934 [1].

---

[1] Авторская библиография далека от полноты. Некоторую дополнительную литературу на русском языке можно найти в статье М. Х. Карапетьянца «Химическая термодинамика» (В сб.: Развитие физической химии в СССР. Изд-во «Наука», 1967, стр. 283). (*Прим. ред.*)

## ОГЛАВЛЕНИЕ


Предисловие . . . . . 3

От редактора . . . . . 4

**Введение** . . . . . 7
Термодинамика . . . . . 7
Термодинамика и статистика . . . . . 9
Методы изложения термодинамики . . . . . 12

Глава первая. **Предварительные сведения** . . . . . 17
1.1. Предмет термодинамики . . . . . 17
1.2. Понятия «тело» и «фаза» в термодинамике . . . . . 18
1.3. Простейшие параметры: масса, объем, давление . . . . . 20
1.4. Работа расширения . . . . . 22
1.5. Тепловое равновесие и температура . . . . . 23
1.6. Термодинамика идеальных газов . . . . . 26
1.7. Уравнение Ван-дер-Ваальса . . . . . 31
1.8. Уравнения Дитеричи, Бертело, Камерлинг-Оннеса . . . . . 36

Глава вторая. **Первое начало термодинамики. Теплота и работа** . . . . . 38
2.1. Дискуссии о первом начале . . . . . 38
2.2. Шесть формулировок первого начала . . . . . 39
2.3. Различные трактовки понятия тепла . . . . . 41
2.4. Историческая справка . . . . . 45
2.5 Статистическая интерпретация тепла . . . . . 50
2.6. Теплота и работа . . . . . 51
2.7. Классификация видов энергии . . . . . 54
2.8. Внутренняя энергия . . . . . 55

Глава третья. **Второе начало термодинамики** . . . . . 60
Второе начало . . . . . 60
3.1. Понятие о компенсации и шесть простейших формулировок второго начала . . . . . 60
3.2. Цикл Карно . . . . . 62
3.3. Рассуждение Клаузиуса о двух сопряженных машинах Карно . . . . . 64
3.4. Коэффициент полезного действия любого обратимого цикла . . . . . 65
3.5. Энтропия как сумма приведенных теплот. Аналитические формулировки второго начала . . . . . 68
3.6. О проблеме термодинамических неравенств . . . . . 70
3.7. Обратимые и необратимые процессы . . . . . 71
3.8. Равновесные и неравновесные процессы . . . . . 73
3.9. Обоснование термодинамических неравенств . . . . . 75
3.10. Уравнение и неравенство Клаузиуса . . . . . 76
3.11. Теорема о возрастании энтропии . . . . . 78
3.12. Два признака необратимости процесса. . . . . 80
3.13. Второе начало в трактовке Клаузиуса . . . . . 80
3.14. Второе начало в трактовке Больцмана . . . . . 81
3.15. Принцип положительной работы . . . . . 82
Логическое развитие второго начала. Теоремы о существовании энтропии и абсолютной температуры . . . . . 82
3.16. О термодинамической аксиоматике . . . . . 83
3.17. Теорема о существовании энтропии . . . . . 87

3.18. Связанная энергия и абсолютная температура . . . . . 90
3.19. Теорема об элементе тепла . . . . . 95
Логическое развитие второго начала. Принципы, определяющие направление самопроизвольных процессов . . . . . 96
3.20. Квазистатические процессы . . . . . 96
3.21. Термодинамическая неравновесность лабильных состояний . . . . . 97
3.22. Максимальная работа как условие равновесности процесса . . . . . 99
3.23. Принцип максимальной работы и принцип положительной работы в формулировках Бертело и Нернста . . . . . 100
3.24. Принцип максимальной работы и принцип положительной работы для термостатных процессов . . . . . 101
3.25. Квазиравновесные процессы . . . . . 102
3.26. Принцип максимальной и принцип положительной работы для адиабатных процессов . . . . . 103

Глава четвертая. **Термодинамические величины и соотношения между ними** . . . . . 106
4.1. Некоторые частные производные от $p, v, T, U$ и $S$ . . . . . 106
4.2. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса, уравнение Томсона и простейшие формулы для равновесия фаз . . . . . 115
4.3. Уравнение для элемента теплоты и формулы для теплоемкостей и адиабатных производных . . . . . 118
4.4. Вспомогательные таблицы термодинамических формул . . . . . 120
4.5. Некоторые формулы для вторых производных . . . . . 122
4.6. Классификация термодинамических величин . . . . . 122
4.7. Обобщенное уравнение Клапейрона — Клаузиуса и закон взаимности 125

Глава пятая. **Статистические методы в термодинамике** . . . . . 127
Статистический смысл второго начала . . . . . 127
5.1. Термодинамическая вероятность состояния . . . . . 127
5.2. Смысл больцмановской формулировки второго начала . . . . . 129
5.3. Флуктуации . . . . . 131
5.4. Определение термодинамической вероятности по методам Больцмана, Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака . . . . . 132
5.5. Метод Гиббса . . . . . 137
5.6. Опровержение ложной концепции тепловой смерти мира . . . . . 139
Статистический метод вычисления энтропии и других термодинамических величин. Квантовая теория твердых тел . . . . . 142
5.7. Вывод формулы для энтропии . . . . . 142
5.8. Вывод $e$-теоремы Больцмана . . . . . 144
5.9. Сумма состояний и формулы, выражающие энтропию и свободную энергию через сумму состояний . . . . . 145
5.10. Обобщение основных формул на случай вырождения . . . . . 146
5.11. Сумма состояний по энергетическим уровням системы . . . . . 147
5.12. Эйнштейнова теория твердых тел . . . . . 149
5.13. Дебаевская теория твердых тел . . . . . 151
5.14. Обсуждение дебаевской теории твердых тел . . . . . 154
Квантовая и квазиклассическая теория газов . . . . . 156
5.15. Расчленение энергии и энтропии газов на составляющие . . . . . 156
5.16. Составляющие энергии и энтропии, зависящие от поступательного движения молекул . . . . . 157
5.17. Методы экспериментального исследования энергетических уровней вращения молекул, колебания ядер и электронного состояния молекул 159
5.18. Энергетические уровни вращения молекул и колебания ядер . . . . . 160
5.19. Вычисление составляющих энергии и энтропии, зависящих от вращения молекул и колебания атомных ядер . . . . . 163
5.20. Составляющие энергии и энтропии, зависящие от электронного состояния молекул . . . . . 165
5.21. Квазиклассическая теория газов . . . . . 168
5.22. Квазиклассические формулы энтропии газов и химические постоянные 171

Глава шестая. **Тепловой закон Нернста и эмпирическое вычисление энтропии и свободной энергии** . . . . . 184
6.1. Физический смысл закона Нернста . . . . . 184
6.2. Вычисление энтропии на основе закона Нернста и некоторые следствия закона Нернста . . . . . 187
6.3. Вычисление полного термодинамического потенциала (и свободной энергии) на основе закона Нернста . . . . . 191
6.4. Формула Нернста для давления насыщенного пара . . . . . 193
6.5. Эмпирическое вычисление энтропийных и химических констант и физический смысл этих величин . . . . . 196
6.6. Принцип термодинамической допустимости и связь эмпирического и теоретического способов вычисления химических постоянных . . . . . 200

Глава седьмая. **Теория термодинамических потенциалов** . . . . . 205
Термодинамические потенциалы . . . . . 205
7.1. Основы теории . . . . . 205
7.2. Физический смысл термодинамического потенциала . . . . . 206
7.3. Гиббсовские критерии равновесия . . . . . 208
7.4. Выводы закона термодинамического равновесия из принципа максимальной работы . . . . . 210
7.5. О понятии самопроизвольности процесса . . . . . 211
7.6. Вывод общей формулы термодинамических потенциалов . . . . . 212
7.7. Анализ общей формулы, определяющей термодинамические потенциалы Четыре потенциала Гиббса . . . . . 214
7.8 Полные термодинамические потенциалы активированных систем . . . . 216
7.9. Примеры термодинамических потенциалов пассивных систем . . . . . 221
7.10. Закон обратимого процесса и метод вычисления максимальной работы 223
Парциальные величины и химические потенциалы . . . . . 225
7.11. Некоторые замечания, касающиеся обоснования теории термодинамических потенциалов в книге Ван Лаара . . . . . 226
7.12. Парциальные величины . . . . . 227
7.13. К проблеме аддитивности в термодинамике . . . . . 228
7.14. Обоснование и анализ основного уравнения химической термодинамики 229
7.15. Фазовое равновесие . . . . . 233
7.16. Мольные и удельные химические потенциалы . . . . . 235
7.17. Фундаментальные уравнения теории термодинамических потенциалов 236
7.18. Мольнодолевые химические потенциалы . . . . . 238
7.19. О замене масс компонентов объемными концентрациями . . . . . 240
7.20. Уравнения Гиббса — Гельмгольца и Клапейрона — Клаузиуса . . . 242
7.21. Фазовые равновесия и уравнение Гиббса — Дюгема . . . . . 244
7.22. Законы смещения обратимых процессов. Уточненная формулировка неравенств («принципа») Ле Шателье — Брауна . . . . . 249
7.23. Химический потенциал идеального газа. Обобщение формул для смеси газов, для идеальных растворов и для реальных веществ. Теоремы Гиббса об аддитивности и об энтропии смешения . . . . . 253

Глава восьмая. **Метод подобия в термодинамике** . . . . . 261
8.1. О связи теории соответственных состояний с некоторыми уравнениями состояния реальных газов . . . . . 261
8.2. О проверке законов соответственных состояний . . . . . 264
8.3. Дальнейшая проверка теории и попытки ее усовершенствования . . . 267
8.4. Последующее развитие теории соответственных состояний . . . . . 271
8.5. Заключение из сделанного обзора . . . . . 276
8.6. Условия термодинамического подобия . . . . . 278
8.7. О подобии в дебаевской области . . . . . 285

Глава девятая. **Термодинамика химических реакций** . . . . . 293
9.1. О возможных формах изложения. Принятые термины и обозначения. . . . 293
9.2. Формула Кирхгофа и некоторые эмпирические соотношения для теплоемкостей . . . . . 29

9.3. Изотермическая теплота и изотермическая работа реакции . . . . . 302
9.4. Зависимость химического сродства от температуры . . . . . 305
9.5. Формула Кирхгофа для изотермической теплоты . . . . . 309
9.6. О равновесном осуществлении реакций . . . . . 310
9.7. Ящик Вант-Гоффа и уравнение изотермы реакции . . . . . 313
9.8. Закон действующих масс и константа равновесия . . . . . 314
9.9. Обобщенная форма закона действующих масс . . . . . 317
9.10. Уравнения Вант-Гоффа для изобары и изохоры реакций и адиабаты реакций . . . . . 318
9.11. Гетерогенные реакции . . . . . 322
9.12. Вычисление константы равновесия и полноты реакций . . . . . 325
9.13. О применении точных статистических и приближенных практических методов расчета . . . . . 332

Глава десятая. **Летучесть и активность**. . . . . 337
10.1. Летучесть . . . . . 337
10.2. Методы вычисления летучести . . . . . 341
10.3. Летучесть и термодинамические соотношения, аналогичные *e*-теореме Больцмана . . . . . 348
10.4. Активность . . . . . 350
10.5. Методы вычисления активности . . . . . 353
10.6. Коэффициенты активности для разных шкал концентраций . . . . . 357
10.7. Коэффициенты активности ионов . . . . . 359
10.8. Вычисление коэффициентов активности ионов по формулам теории электролитов . . . . . 360
Литература . . . . . 366

*Путилов Константин Анатольевич*

**Термодинамика**

*Утверждено к печати МОИП*
*(секция физики)*

Редактор издательства *Г. В. Перегудов*
Художественный редактор *Н. Н. Власик*
Художник *А. Д. Смеляков*
Технические редакторы *В. Г. Лаут*, *С. Г. Тихомирова*

Сдано в набор 9/IX 1970 г. Подписано к печати 15/III 1971г.
Формат 70×108¹/₁₆ Усл. печ. л. 32,9
Уч.-изд. л. 28,8 Тираж 9500 экз. Тип. зак. 1201
Бумага № 2. Т-04933 *Цена 2 р. 28 к.*

Издательство «Наука»
Москва К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука»
Москва Г-99, Шубинский пер., 10