

После смешения энтропия согласно (93,2) есть

$$S = N_1 \ln \frac{e}{N_1} (V_1 + V_2) + N_2 \ln \frac{e}{N_2} (V_1 + V_2) - N_1 f'_1 - N_2 f'_2.$$

Изменение энтропии

$$\Delta S = S - S_0 = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

или, поскольку при одинаковых давлениях и температурах объемы пропорциональны числу частиц:

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2}. \quad (93,7)$$

Эта величина положительна, т. е. энтропия при смешении увеличивается, как и должно было быть ввиду очевидной необратимости процесса. Величину ΔS называют *энтропией смешения*.

Если бы оба газа были одинаковы, то энтропия после соединения сосудов была бы

$$S = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - (N_1 + N_2) f',$$

и поскольку $\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2}$ (в силу равенства давлений и температур), изменение энтропии было бы равно нулю.

Таким образом, изменение энтропии при смешении связано именно с различием молекул смешиваемых газов. Это соответствует тому, что необходимо затратить некоторую работу, для того чтобы отделить обратно молекулы одного газа от молекул другого.

§ 94. Смесь изотопов

Своеобразными «растворами» являются смеси различных изотопов (в любом агрегатном состоянии). Мы будем ниже говорить для простоты и определенности о смеси двух изотопов какого-либо элемента, хотя те же результаты относятся и к смеси любого числа изотопов, а также к сложным веществам (химическим соединениям), различные молекулы которых содержат различные изотопы.

В классической механике различие между частицами изотопов сводится к различию в их массах; законы же взаимодействия атомов изотопов совершенно одинаковы. Это обстоятельство позволяет весьма просто выразить термодинамические величины смеси через термодинамические величины чистых изотопов. При вычислении статистического интеграла смеси отличие сводится в основном к тому, что приходится делить элемент фазового объема не на $N!$,

как у чистого вещества, а на произведение $N_1! N_2!$ факториалов чисел частиц обеих компонент смеси. Это приводит к появлению в свободной энергии лишних членов

$$N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}$$

(где $N = N_1 + N_2$), соответствующих энтропии смешения, о которой в случае смеси газов шла речь в § 93.

Такие же члены появятся и в термодинамическом потенциале смеси, который может быть написан в виде

$$\Phi = N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N} + N_1 \mu_{01} + N_2 \mu_{02}. \quad (94,1)$$

Здесь μ_{01} , μ_{02} — химические потенциалы каждого из чистых изотопов; они отличаются друг от друга только пропорциональным температурой членом:

$$\mu_{01} - \mu_{02} = -\frac{3}{2} T \ln \frac{m_1}{m_2}, \quad (94,2)$$

где m_1 , m_2 — массы атомов обоих изотопов (эта разница возникает при интегрировании в статистическом интеграле по импульсам атомов; в случае газов (94,2) есть просто умноженная на T разность химических постоянных).

Разность (94,2) одинакова для всех фаз данного вещества. Поэтому уравнение фазового равновесия (условие равенства химических потенциалов фаз) для различных изотопов оказывается одинаковым. В частности, можно утверждать, что в классическом приближении упругости насыщенных паров различных чистых изотопов одинаковы.

Так просто обстоит дело лишь постольку, поскольку вещество может быть описано с помощью классической статистики. В квантовой же теории различие между изотопами становится значительно более глубоким в связи с различием колебательных и вращательных уровней молекул, различием ядерных спинов и т. п.

Существенно, однако, что и при учете первых поправочных членов в термодинамических величинах (члены порядка \hbar^2 ; см. § 33) термодинамический потенциал смеси может быть написан в виде (94,1). Действительно, эти члены имеют вид суммы, причем каждое из слагаемых содержит массу лишь одного из атомов (см. формулу (33,15) для свободной энергии). Поэтому эти слагаемые можно сгруппировать так, чтобы включить в химические потенциалы μ_{01} и μ_{02} ; в результате формула (94,1) (но, разумеется, не (94,2)) останется в силе.

Обратим внимание на то, что термодинамический потенциал (94,1) имеет формально такой же вид, как для смеси двух про-

извольных газов (§ 93). Смеси, обладающие этим свойством, называют *идеальными*. Таким образом, смеси изотопов являются идеальными с точностью до членов порядка \hbar^2 включительно. В этом смысле смеси изотопов представляют собой исключительный случай, так как конденсированные смеси различных веществ (не изотопов) могут быть идеальными лишь в весьма грубом приближении.

В пределах применимости формулы (94,1) можно сделать определенные заключения об упругости паров изотопов над их конденсированной смесью. Химические потенциалы обеих компонент этой смеси равны

$$\mu_1 = T \ln c_1 + \mu_{01}, \quad \mu_2 = T \ln c_2 + \mu_{02}$$

(где $c_1 = N_1/N$, $c_2 = N_2/N$ — концентрации изотопов). Приравнявая их химическим потенциалам в газообразной фазе (имеющим вид $T \ln P_1 + \chi_1(T)$ и $T \ln P_2 + \chi_2(T)$), найдем для парциальных упругостей пара

$$P_1 = P_{01}c_1, \quad P_2 = P_{02}c_2, \quad (94,3)$$

где P_{01} и P_{02} обозначают упругости пара каждого из чистых изотопов (при данной температуре). Таким образом, парциальные упругости пара обоих изотопов пропорциональны их концентрациям в конденсированной смеси.

Что касается упругостей насыщенного пара чистых изотопов, то, как уже было указано, в классическом приближении $P_{01} = P_{02}$. При учете же квантовых эффектов появляется различие между ними. Оно не может быть вычислено в общем виде для любых веществ. Такое вычисление может быть сделано лишь для одноатомных элементов (благородные газы) с точностью до членов порядка \hbar^2 (*K. Herzfeld, E. Teller, 1938*).

Поправка к термодинамическому потенциалу жидкой фазы определяется формулой (33,15)¹; относим его к одному атому, найдем химический потенциал

$$\mu = \mu_{кл} + \frac{\hbar^2}{24mT} \overline{F^2},$$

где $\overline{F^2}$ — средний квадрат силы, действующей в жидкости на один атом со стороны остальных атомов. Химический же потенциал газа остается равным своему классическому выражению, так как взаимодействием частиц (атомов) газа можно пренебречь. Приравнявая химические потенциалы жидкости и газа, найдем поправку

¹ Снова пользуемся тем, что малые добавки к различным термодинамическим потенциалам, будучи выражены через соответствующие переменные, равны друг другу (§ 15).

к классическому значению упругости пара, а интересующая нас разность упругостей пара двух изотопов окажется равной

$$P_{01} - P_{02} = P_0 \frac{\hbar^2 F^2}{24T^2} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right), \quad (94,4)$$

где P_0 — общее классическое значение P_{01} и P_{02} . Мы видим, что знак этой разности определяется разностью обратных значений масс атомов изотопов, причем упругость паров легкого изотопа больше, чем у тяжелого.

§ 95. Давление пара над концентрированным раствором

Рассмотрим равновесие раствора с находящимся над ним паром, который состоит, вообще говоря, также из обоих веществ. При этом раствор может быть как слабым, так и сильным, т. е. количества обоих веществ в нем могут быть произвольными. Напомним, что результаты, полученные в § 89, относились только к слабым растворам.

Поскольку раствор и пар находятся в равновесии друг с другом, химические потенциалы μ_1 и μ_2 обеих компонент в растворе и в паре равны друг другу. Если обозначить количества частиц обоих веществ в растворе через N_1^r и N_2^r , то можно написать для раствора выражение (24,14) в виде

$$d\Omega = -N_1^r d\mu_1 - N_2^r d\mu_2 - S^p dT - P dV^p. \quad (95,1)$$

Здесь S^p и V^p — энтропия и объем раствора; температура T и давление P одинаковы для раствора и для пара.

Предположим, что пар над раствором настолько разрежен, что может рассматриваться как идеальный газ; давление его мало. На этом основании пренебрегаем в (95,1) членами, пропорциональными P , т. е. $P dV$ и $d\Omega$. Будем сначала рассматривать все производные при постоянной температуре. Тогда получаем из (95,1)

$$N_1^r d\mu_1 + N_2^r d\mu_2 = 0. \quad (95,2)$$

С другой стороны, для газообразной фазы

$$\mu_1^g = T \ln P_1 + \chi_1(T),$$

$$\mu_2^g = T \ln P_2 + \chi_2(T).$$

Здесь P_1 и P_2 — парциальные давления обеих компонент пара. Дифференцируя эти выражения (при $T = \text{const}$), находим

$$d\mu_1^g = T d \ln P_1, \quad d\mu_2^g = T d \ln P_2.$$

Подставляя это в (95,2), получаем

$$N_1^r d \ln P_1 + N_2^r d \ln P_2 = 0. \quad (95,3)$$