

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 Wärmehalts 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°K), а E — молекулярно-кинетическая энергия пара. Если (в отличие от теплоемкости конденсата, которую мы по-прежнему будем обозначать через C_p^*) 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°K . Пусть при указанном выборе нулевого состояния S_0 означает энтропию моля пара при температуре $T_0 = 1^\circ \text{K}$ и при давлении $p_0 = 1 \text{ атм.}$ 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

$$S_{\text{пар}} = C_p^* \ln T - R \ln p + S_0 \quad !$$

действительно можно рассматривать как выражение энтропии пара по отношению к конденсату при 0°K , 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 большая 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 $T_0 = 1^\circ \text{K}$. Такое положение будет иметь место, если, например, пар данного вещества ведет себя при 1°K 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 большую 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_0 , которые по квазиклассической теории законны для достаточно широкой области более высоких температур из числа областей, лежащих в интересующем нас интервале от 1°K 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

$$Z_{\text{конд}} = Z_{\text{пар}} = r_0 + C_p^* T - C_p \ln T + RT \ln p - S_0 T.$$

Обычно эту формулу записывают в следующем виде:

$$Z = r_0 + RT \left(\ln p - \frac{C_p^*}{R} \ln T - i \right), \quad (6.14)$$

где i — химическая постоянная:

$$i = \frac{S_0 - C_p^*}{R}.$$

Следует помнить, что в приведенном начертании формула (6.14) не полная: 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:

$$-T \sum S^{\text{Эйншт}}\left(\frac{\theta}{T}\right)$$

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:

$$\ln p = -\frac{r_0}{RT} + \frac{C_p^*}{R} \ln T + \frac{Z_{\text{конд}}}{RT} + i. \quad (6.15)$$

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 $Z_{\text{конд}}^0$, 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_0^0 есть энергия адиабатного сжатия кристалла от C_0 до 0). Итак,

$$\ln p = -\frac{r_0}{RT} + \frac{C_p^*}{R} \ln T + \frac{1}{RT} \int_0^T C_{p_{\text{конд}}} dT - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_{p_{\text{конд}}} dT}{T} + i, \quad (6.16)$$

$$\ln p = -\frac{r_0}{RT} + \frac{C_p^*}{R} \ln T - \frac{1}{RT} \int_0^T \frac{H_{\text{конд}}}{T^2} dT + i, \quad (6.17)$$

$$\ln p = -\frac{r_0}{RT} + \frac{C_p^*}{R} \ln T - \frac{1}{RT} \int_0^T S_{\text{конд}} dT + i. \quad (6.18)$$

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

$$+ \frac{1}{R} \sum S^{\text{Эйншт}}\left(\frac{\theta}{T}\right).$$

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^3 от температуры представляют в виде ряда по степеням температуры с эмпирически подобранными коэффициентами

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots$$

(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)

$$i = \frac{r_0}{RT} - \frac{C_p^*}{R} \ln T + \ln p_{\text{пар}} - \frac{1}{R} \sum S \left(\frac{\Theta_{\text{Эйншт}}}{T} \right) + \frac{1}{R} \int_0^T S_{\text{конд}} dT. \quad (6.19)$$

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 ($S^{\text{Эйншт}}$) 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 $C_p^* = \frac{5}{2}R$ и когда величиной $S_{\text{конд}}$, ввиду ма-