

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-

лости ее, можно пренебречь), формула (6.19) упрощается:

$$i_{\text{поступ}} = \frac{r_0}{RT} - \frac{5}{2} \ln T + \ln p_{\text{пар}} \quad (6.20)$$

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 $T = 1^\circ \text{К}$ и $p = 1 \text{ атм}$ 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 $p = 1 \text{ атм}$ 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 $S_{\text{поступ}}^0$ мы предполагаем полностью возбужденными только три степени свободы поступательного движения молекул, тогда как для того же газа при истолковании других энтропийных констант, например $(S_{\text{поступ}}^0 + S_{\text{вращ}}^0)$, приходится предположить, что при 1°К возбуждены все степени свободы вращения или даже (для $S_{\text{кол}}^0$) колебания атомных ядер. В связи с этим нужно было бы говорить так: такая-то энтропийная константа (например, $S_{\text{поступ}}^0$) есть та энтропия, которую газ имел бы при 1°К и $p = 1 \text{ атм}$ 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 $p = 1 \text{ атм}$ 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 можем 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°K 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 $T = 1^\circ \text{K}$ и $p = 1 \text{ атм}$ 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°K и $p = 1 \text{ атм}$ 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 $p \rightarrow 0$ $\ln \frac{1}{p} \rightarrow +\infty$.

Таким образом, если вообразить переход кристалл ($0^\circ \text{K}, p = 0$) \rightarrow насыщенный пар ($0^\circ \text{K}, p = 0$) \rightarrow газ ($1^\circ \text{K}, p = 1 \text{ атм}$), то первая стадия (сублимация при абсолютном нуле) даст бесконечно большое возрастание энтропии, а вторая стадия (уплотнение газа от $p = 0$ до $p = 1 \text{ атм}$) 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 $C_p^* = \frac{5}{2}R$); 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°K 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 $p_0 = 1 \text{ атм}$ с изменением температуры от T до $T_0 = 1^\circ \text{K}$) 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°K и $p = 1 \text{ атм}$ по отношению к кристаллу, взятому при абсолютном нуле, т.е. энтропийную константу S_0 , точнее $S_{\text{поступ}}^0$, так как в данном случае была рассмотрена температурная область одноатомности любого газа (когда $C_p^* = \frac{5}{2}R$):

$$S_{\text{поступ}}^0 = \frac{r_0}{T} + \frac{5}{2}R - \frac{5}{2}R \ln T + R \ln p_{\text{пар}}. \quad (6.21)$$

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°K к газовому состоянию при 1°K и $p = 1 \text{ атм}$ 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°K до T и энтальпией кристалла, отношение которой к абсолютной температуре входит, как мы видели, в величину ΔS_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 ΔS_2 мы должны были бы учесть квантовые члены энтропии

$$\Delta S_2 = -C_p^* \ln T + R \ln p_{\text{пар}} - \Sigma S \left(\frac{\Theta}{T} \right)^{\text{Эйншт}}.$$

Таким образом, в этом, более общем, случае

$$S_0 = \frac{r_0}{T} + C_p^* - C_p^* \ln T + R \ln p_{\text{пар}} - \Sigma S \left(\frac{\Theta}{T} \right)^{\text{Эйншт}} - \frac{1}{T} \int_0^T C_{p \text{ конд}} dT + \int_0^T \frac{C_{p \text{ конд}} dT}{T}. \quad (6.22)$$

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 $\frac{1}{T} \int_0^T S_{\text{конд}} dT$).

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 бесполезно изложить еще одно рассуждение об этих величинах, интересное тем, что оно позволяет уяснить внутреннюю связь между эмпирическим и квантотеоретическим 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 учении 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.