

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.

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 *деэлектризирующих фазах* (в зависимости от приписываемых им свойств я различаю α -, β -, γ - и ω -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 $T = 0^\circ \text{K}$ 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 *ω -фазой*, а растворенное в нем вещество *ω -паром*.

Поскольку мы наделили *ω -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 *ω -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 *ω -фазы* эти выводы статистики справедливы при сколь угодно больших концентрациях и при сколь угодно малых температурах, так как, по самому определению идеализированных свойств *ω -фазы*, внедряемые в нее молекулы реальных тел утрачивают силы взаимодействия друг с другом, и поэтому *ω -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 положительным он (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:

$$p = \frac{\sigma}{2^{5/2}} \frac{RT^{5/2}}{b}, \quad (6.23)$$

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 σ , входящая в коэффициент пропорциональности, определяется рядом

$$\sigma = 1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} + \frac{1}{3^{5/2}} \pm \frac{1}{4^{5/2}} + \dots$$

Здесь знак плюс перед четными членами получается по статистике Бозе — Эйнштейна, а знак минус — по статистике Ферми — Дирака.

Что касается величины b , то, по обоим статистикам, эта величина (параметр вырождения) равняется

$$b = \frac{N}{16g_0} \left(\frac{h}{\sqrt{\pi mk}} \right)^3, \quad (6.24)$$

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 $T = 1^\circ \text{K}$, что

$$S_0 = C_p^* + R \ln p \quad (6.25)$$

или

$$\ln p = \frac{S_0 - C_p^*}{R} = i. \quad (6.25')$$

Мы видим, таким образом, что *химическая постоянная есть не что иное, как логарифм давления ω -пара, находящегося в равновесии с конденсатом при температуре 1°K .*

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

$$\ln p = i = \ln \frac{R}{2^{5/2} k_b}. \quad (6.26)$$

Подставляя сюда значение параметра b из (6.24), получаем уравнение Тетродэ

$$i = \ln \left(\sqrt{\frac{2\pi mk}{h}} \right)^3 k + \ln g_0. \quad (6.27)$$