

которое выражает теплоту превращения  $Q$  процесса через температуру перехода  $T_0$  и атомную теплоемкость двух форм олова. Чтобы проверить справедливость уравнения (203), выполним интегрирование. В результате численного интегрирования получим

$$\int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T} dT = 12,30 \text{ кал/град.};$$

$$\int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T} dT = 10,53 \text{ кал/град.}$$

Так как  $T_0 = 292^\circ\text{K}$ , то из (203) мы получаем

$$Q = 292(12,30 - 10,53) = 517 \text{ кал.}$$

Хорошее согласие между этой величиной и экспериментальной величиной  $Q = 535 \text{ кал}$  можно рассматривать как серьезное подтверждение теоремы Нернста. Небольшую разницу между этими величинами можно объяснить ошибками опыта.

## 32. Энтروпийная константа газов

В § 14 мы вычислили энтропию одного моля идеального газа (см. уравнение (86)) и получили

$$S = C_V \ln T + R \ln V + a.$$

Неопределенная аддитивная константа  $a$ , которая появляется в этом выражении, называется *энтропийной константой газа*.

Если бы можно было непосредственно применить теорему Нернста к формуле (86) для энтропии, то условием определения константы  $a$  было бы равенство нулю энтропии  $S$  при  $T = 0$ . Однако если мы попытаемся сделать это, то увидим, что  $C_V \ln T$  в правой части равенства (86) обращается в бесконечность и константа оказывается бесконечной.

Причиной этой кажущейся ошибочности теоремы Нернста для идеальных газов является наше предположение о постоянстве удельной теплоемкости  $C_V$ , как об одном из свойств идеального газа. Как мы уже видели в начале предыдущего раздела, это несовместимо с теоремой Нернста.

Выход из этой трудности можно было бы искать в том, что никакое истинное вещество не ведет себя даже приближенно подобно идеальному газу вблизи абсолютного нуля: все газы конденсируются при сравнительно низких температурах. Поэтому физически недопустимо применение формулы (86) к газам при температуре, близкой к абсолютному нулю.

Но, даже не учитывая этих соображений, из квантовой механики идеального газа (определяемого как газ, молекулы которого имеют пренебрежимо малую величину и не взаимодействуют друг с другом) можно сделать вывод, что удельная теплоемкость при очень низких температурах уменьшается таким образом, что обращается в нуль при  $T = 0$ . Следовательно, даже для идеальных газов формулу (86) можно применять только в том случае, если температура не слишком низка.

Используя статистические методы, а также непосредственно применяя теорему Нернста, можно подсчитать энтропию идеального газа для всех температур. В области высоких температур энтропия имеет вид (86), однако не с неопределенной константой  $a$ , а с известной функцией молекулярного веса и других молекулярных констант газа.

Наипростейшим является одноатомный газ, для которого энтропия одного моля дается формулой

$$S = R \left( \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \ln \frac{(2\pi MR)^{3/2} \omega e^{5/2}}{h^3 A^4} \right), \quad (204)$$

где  $M$  — атомный вес,  $h$  — постоянная Планка ( $h = 6,625 \cdot 10^{-27}$  эрг · сек);  $A$  — число Авогадро ( $A = 6,03 \cdot 10^{23}$  1/моль); а  $\omega$  — целое число порядка единицы — *статистический вес основного состояния атома*. Значение  $\omega$  для различных атомов получается из квантовой теории; мы укажем величину  $\omega$  для всех рассматриваемых здесь примеров;  $e$  — основание натуральных логарифмов.

Формула (204) впервые была получена Тетродом и Сакэ. Для того, чтобы показать, что (204) может быть выражено в форме (86), следует

принять в расчет (34). Тогда для константы энтропии одного моля одноатомного газа получим

$$a = R \ln \frac{(2\pi MR)^{3/2} \omega e^{5/2}}{h^3 A^4} = R \left( -5,65 + \frac{2}{3} \ln M + \ln \omega \right). \quad (205)$$

Можно также записать энтропию идеального одноатомного газа в форме, соответствующей (87):

$$S = R \left( \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi M)^{3/2} R^{5/2} \omega e^{5/2}}{h^3 A^4} \right). \quad (206)$$

В этой книге мы не даем доказательства этой формулы. Ограничимся только некоторыми примерами ее применения. В качестве первого примера вычислим давление пара над твердым одноатомным веществом.

Пусть  $p$  — давление пара при температуре  $T$ . Поддерживая температуру и давление постоянными, при медленном увеличении объема испарим один моль вещества. Во время этого процесса тело поглощает из окружающей среды количество теплоты  $\Lambda$ , равное теплоте испарения (на моль, но не на грамм). Так как испарение вещества происходит обратимо, то изменение энтропии во время превращения составляет

$$S_{\text{пара}} - S_{\text{тв}} = \frac{\Lambda}{T}.$$

Применяя приближенное выражение (200) для энтропии твердого тела и формулу (206) для энтропии пара, получаем

$$R \left( \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi M)^{3/2} R^{5/2} \omega e^{5/2}}{h^3 A^4} \right) - \\ - 3R \ln T - 4R + 3R \ln \theta = \frac{\Lambda}{T},$$

или, потенцируя, находим, что

$$p = \frac{(2\pi M)^{3/2} R^{5/2} \omega \theta^3}{e^{3/2} h^3 A^4} \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{\Lambda}{RT}}. \quad (207)$$

Эту формулу следовало бы сравнить с формулой (98), которая получена из уравнения Клапейрона. Множитель  $\frac{1}{\sqrt{T}}$  в (207) возник из-за принятой нами в расчет зависимости теплоты испарения от температуры. Мы видим, что множитель пропорциональности, который оставался неопределенным в (98), теперь полностью определен при помощи теоремы Нернста и формулы Сакэ — Тетрода для энтропии газа.

Так как во многих случаях мы имеем дело с испарением жидкости, а не твердого вещества, то формула (207) не всегда применима. В качестве примера испарения жидкости рассмотрим испарение одного моля ртути, потому что этот элемент имеет одноатомный пар.

Точка кипения ртути  $-630^{\circ}\text{К}$ . Это значит, что давление насыщенного пара ртути при  $630^{\circ}\text{К}$  равно одной атмосфере.

Теперь подсчитаем двумя различными методами энтропию одного моля ртути при  $T = 630^{\circ}\text{К}$  и  $p = 1 \text{ атм}$  и сравним оба результата.

**Метод 1.** Формула Сакэ — Тетрода (206), примененная к нашему случаю (атомный вес ртути 200,6), дает

$$S = 191 \cdot 10^7.$$

**Метод 2.** Мы начнем с одного моля ртути при абсолютном нуле. Ее энтропия, согласно теореме Нернста, равна нулю. Затем нагреем один моль ртути, сохраняя давление равным одной атмосфере до температуры плавления  $T_{\text{плавления}} = 234,2^{\circ}\text{К}$ . Во время этого процесса энтропия ртути увеличивается; ее величина для  $T = 234,2^{\circ}\text{К}$  может быть вычислена при помощи формулы (193):

$$S_{\text{ТВ}}(234, 2) = \int_0^{234,2} \frac{C(T)}{T} dT,$$

где  $C(T)$  — атомная теплоемкость ртути при постоянном давлении.

Приведенный интеграл можно подсчитать численно, используя экспериментально определенную величину  $C(T)$ . В результате получим

$$S_{\text{ТВ}}(234, 2) = 59,9 \times 10^7.$$

Заставим теперь моль ртути плавиться при атмосферном давлении. Во время данного процесса ртуть поглощает обратимо количество теплоты, равное теплоте плавления моля ртути ( $2330 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль}$ ).

В результате изменение энтропии выражается отношением теплоты плавления к температуре плавления, т. е. изменение энтропии равно  $\frac{2330 \cdot 10^7}{234,2} = 9,9 \cdot 10^7$ . Вся энтропия моля ртути теперь составляет

$$S_{\text{ж}}(234, 2^\circ) = 59,9 \cdot 10^7 + 9,9 \cdot 10^7 = 69,8 \cdot 10^7.$$

Затем нагреем жидкую ртуть и повысим ее температуру от точки плавления до точки кипения, вследствие чего энтропия изменяется на величину

$$S_{\text{ж}}(630^\circ) - S_{\text{ж}}(234, 2^\circ) = \int_{234,2}^{630} \frac{C_l(T)}{T} dT,$$

где  $C_l(T)$  атомная теплоемкость при постоянном давлении. Используя экспериментальные значения  $C_l(T)$ , мы можем оценить приведенный интеграл количественно. Его величина составляет  $26,2 \times 10^7$ . Добавляя эту величину к значению энтропии жидкой ртути в точке плавления, находим, что

$$S_{\text{ж}}(630^\circ) = 69,8 \cdot 10^7 + 26,2 \cdot 10^7 = 96,0 \cdot 10^7.$$

Наконец, разрешим молю жидкой ртути испариться при атмосферном давлении. В результате ртуть при температуре  $T = 630^\circ$  поглощает количество теплоты, равное теплоте испарения одного моля ртути ( $59300 \cdot 10^7$  эрг/моль). Поэтому изменение энтропии равно  $59300 \cdot 10^7 / 630^\circ = 94 \cdot 10^7$ , и мы получаем, наконец, для энтропии одного моля пара ртути при температуре кипения

$$S = 96 \cdot 10^7 + 94 \cdot 10^7 = 190 \cdot 10^7.$$

Это значение находится в превосходном согласии с величиной найденной непосредственно по формуле Сакэ — Тетрода.

Только что полученный результат можно принять за экспериментальное доказательство выражения для энтропии одноатомного газа. Подобные вычисления были выполнены для аргона и углерода, и также было найдено вполне удовлетворительное согласие.