СОВРЕМЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА [1])

А. Р. Уббелоде, Оксфорд

Термодинамические функции

Термодинамика рассматривает преимущественно системы, находящиеся в состоянии равновесия. Целью ее является полное описание поведения всевозможных систем, находящихся в равновесии, при изменении таких величин, как температура, давление и концентрации различных компонент.

Из 92 элементов и бесчисленного множества их различных соединений можно получить огромное число всевозможных систем. Если бы даже только те из них, которые имеют практическое значение, необходимо было бы предварительно исследовать экспериментально, прежде чем о них можно было что-либо сказать, положение было бы удручающим.

К счастью, термодинамика устанавливает ряд теоретических положений, необычайно упрощающих проблему. Одним из таких положений является правило фаз, устанавливающее, что число независимых переменных, или степеней свободы термодинамической системы, является не произвольным, а равно

$$F = C - P + 2,$$

где C — минимальное число компонент, необходимых для описания каждой фазы системы, а P — число фаз.

Другой путь, значительно упрощающий изучение систем, находящихся в равновесии, заключается в употреблении термодинамических функций, которые основаны на первом и втором началах термодинамики и которые могут быть вычислены для каждого вещества в отдельности.

Как будет показано в дальнейшем, если известны термодинамические функции веществ A, B, C, то можно найти термодинамические функции любых систем, получающихся из них, без дальнейших экспериментов и, в принципе, возможно вычислить положение равновесия всех систем, получающихся в результате всевозможных комбинаций веществ A, B, C по два или более, и, таким образом,

[1]) An Introduction to Modern thermodynamical Principles, Oxford, 1937. Перевод и обработка В. Левича.

описать $n!$ систем (независимо от ограничений валентности) с помощью всего лишь n измерений.

Хотя нахождение термодинамических функций сталкивается с теоретическими и экспериментальными трудностями, их практическое применение, если они уже определены, совершенно ясно. Практически весь прогресс современной термодинамики зависит от развития удобных методов для определения термодинамических функций отдельных веществ.

Термодинамические функции, основывающиеся на первом начале

Теплосодержание H и внутренняя энергия *E*. Два важнейших свойства всех термодинамических функций могут быть иллюстрированы на простейшей из них — теплосодержании H. Если два различных состояния простого вещества или системы могут быть охарактеризованы различными значениями температуры, давления, концентраций и т. д., возрастание теплосодержания при переходе системы из состояния A в состояние B определяется как энергия, получаемая системой, когда переход совершается при постоянном давлении. Для обозначения теплосодержания применяются также символ i и название энтальпия.

Определение изменения теплосодержания может быть записано в виде

$$\Delta H = H_b - H_a,$$

где H_a и H_b — теплосодержания в состоянии A и B.

Первым важным свойством функции H является то, что значение ΔH зависит только от начального и конечного состояний рассматриваемого простого вещества или системы, но не от процесса, приводящего к переходу.

Это свойство следует из первого начала термодинамики, которое гласит, что энергия не может ни создаваться, ни исчезать. Если бы были возможны два различных процесса с разными изменениями теплосодержания при переходе от A к B, то можно было бы построить из этих процессов цикл, приводящий к неопределенному образованию или уничтожению энергии без непрерывного изменения работающего вещества. А это противоречит первому началу. Значение функции H в любом состоянии зависит только от состояния системы, но не от предыдущей истории.

На языке дифференциального исчисления это свойство, которое является общим свойством всех термодинамических функций, хотя и по разным причинам, выражается утверждением, что dH, dS и т. д. являются полными дифференциалами, т. е. что при любом бесконечно-малом изменении состояния системы, которое выражается через изменения параметров $x_1, x_2, \ldots x_n \ldots$, характеризующих систему,

$$dH = \left(\frac{\partial H_1}{\partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial H_2}{\partial x_2}\right) dx_2 + \left(\frac{\partial H_3}{\partial x_3}\right) dx_3 + \ldots$$

Вторым важным свойством теплосодержания и других термодинамических функций, таких, как объем, энтропия и т. д., есть то, что они — величины экстенсивные, т. е. что их численное значение прямо пропорционально массе работающего вещества. Это следует из того, что изменение теплосодержания при любом процессе является тем же самым, если все вещество как целое переводится из состояния A в состояние B или если оно сперва разделяется на части (что не требует работы) и отдельные части переводятся затем из состояния A в состояние B отдельно. Это свойство можно охарактеризовать выражением $H = nH$, где H — теплосодержание на моль и n — число молей в массе рассматриваемого работающего вещества. Свойство экстенсивности можно было бы противопоставить свойству интенсивности таких величин, как температура или давление, которые должны иметь то же значение во всей системе, находящейся в равновесии, и не зависят от количества работающего вещества.

Закон Гесса. Из этих свойств теплосодержания следует, что теплосодержание на моль можно рассматривать как любую другую величину в химических уравнениях.

Так, из уравнений

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 + \Delta H_1,$$
$$C + CO_2 \rightarrow 2CO + \Delta H_2$$

следует при непосредственном сложении, что изменение теплосодержания в реакции

$$CaCO_3 + C \rightarrow CaO + 2CO + \Delta H_3$$

просто есть

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Закон Гесса весьма важен в термохимии при вычислении изменения теплосодержания, когда оно не может быть измерено непосредственно калориметрически. Так как все остальные термодинамические функции обладают теми же свойствами, как и теплосодержание, это означает, что вычисление термодинамических величин, значения которых нельзя получить непосредственно из эксперимента, должно производиться из двух или более уравнений, в которых фигурируют наблюдаемые величины.

Измерение теплосодержания; выбор исходного состояния. Изменение теплосодержания в большом числе случаев может быть измерено совсем легко в подходящем калориметре, а также и другими способами, например из спектроскопических данных. Теплосодержание же в каком-либо одном состоянии является в известной степени произвольным, поскольку только разность теплосодержаний может быть измерена. Поэтому любое состояние вещества или системы может быть выбрано в качестве исходного, и теплосодержания во всех других состояниях можно относить к выбранному состоянию как к нулю.

Когда подходящее исходное состояние выбрано, изменение

теплосодержания при переходе в любое состояние A может быть записано в виде

$$\Delta H_a = H_a + H_{\text{исходн}}.$$

Там, где не может возникнуть недоразумений, для теплосодержания в состоянии A, отнесенного к исходному состоянию как к нулю, употребляется просто символ H_a. Выбор исходного состояния как нулевого не сказывается на изменении теплосодержания при дальнейшем переходе из одного состояния A в другое B, так как разность

$$\Delta H_{a,\,b} = (H_b - H_{\text{исходн}}) - (H_a - H_{\text{исходн}})$$

не зависит от того, какое состояние выбрано как исходное. Вывод пригодного нулевого состояния для термодинамических функций является, однако, важным, когда последние связываются со статистической теорией, и будет рассмотрен в дальнейшем. С практической точки зрения исходное состояние должно быть выбрано так, чтобы изменения могли быть точно измеряемы, т. е. чтобы исходное состояние являлось экспериментально достижимым.

Внутренняя энергия E. Если система переходит из состояния A в состояние B при постоянном объеме, то возрастание внутренней энергии определяется как

$$\Delta E = E_b - E_a.$$

Точно так же, как и в случае теплосодержания, значения E_b и E_a в известной мере произвольны, и внутренняя энергия в некотором состоянии должна быть отнесена к соответствующему исходному состоянию, такому, чтобы разность энергий могла быть измерена. Из первого начала термодинамики следует, что возрастание теплосодержания при любом процессе должно быть равно возрастанию внутренней энергии плюс работа, производимая над системой при внешнем давлении.

Соотношение между обеими функциями может быть поэтому записано в виде

$$\Delta H = \Delta E + P(V_b - V_a)$$

или

$$H = E + PV.$$

Вообще говоря, термодинамические функции, относящиеся к изменениям при постоянном давлении, являются более удобными для экспериментальных измерений, тогда как функции, относящиеся к процессам, происходящим при постоянном объеме, удобнее при теоретических расчетах.

Соотношения между различными функциями, которые употребляются для нахождения одной из другой, будут рассмотрены ниже.

Термодинамические функции, основывающиеся на втором начале

При вычислении равновесия между химическими веществами необходимо пользоваться термодинамическими функциями, основывающимися не только на первом, но и на втором начале. Простейшей из последних является энтропия S. Возрастание энтропии системы при любом изменении состояния определяется для обратимого изменения как $\Delta S = \frac{Q}{T}$, где Q — теплота, поглощаемая системой, и T — абсолютная температура.

Требование обратимости накладывается для того, чтобы сохранить существенное свойство энтропии. Именно, что изменение энтропии при переходе системы из исходного состояния в некоторое состояние A зависит только от этих состояний и не зависит от предыдущей истории работающего вещества, т. е. что энтропия есть полный дифференциал. Следствием условия обратимости является то, что величина $T\Delta S$ при переходе системы из состояния A в состояние B, вообще говоря, отличается от калориметрической теплоты реакции, которая наблюдалась бы при необратимом переходе. Каким образом это свойство энтропии вытекает из второго начала термодинамики, можно легко увидеть из простого цикла Карно.

Пусть будут AB и CD — изотермы, а BC и AD — адиабаты. Изменение энтропии при переходе из A в B

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{Q_{AB}}{T_1}.$$

При переходе из B в C энтропия не изменяется вовсе. При переходе из C в D

$$\Delta S = S_D - S_C = \frac{Q_{CD}}{T_2}.$$

Наконец, при переходе из D в A изменение энтропии равно нулю. Из второго начала термодинамики следует, что если процесс происходил обратимо во всех частях, то

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} = \frac{Q_{CD}}{T_2},$$

т. е.

$$S_B - S_A = S_D - S_C.$$

При любом обратимом процессе поглощения теплоты интеграл

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$$

должен иметь одинаковое значение. Если бы это было не так, то можно было бы составить некоторый цикл, непрерывно превращавший бы теплоту из окружающей среды в работу, что противоречило бы второму началу термодинамики. Отсюда следует, что

изменение энтропии может зависеть только от начального и конечного состояний, но не от (обратимого) пути. А это и есть доказываемое свойство. Как теплосодержание и внутренняя энергия, S имеет свойства экстенсивной величины; значения ее пропорциональны работающей массе вещества, так что изменения энтропии могут быть введены в уравнения химических реакций. Однако в отличие от теплосодержания, при экспериментальном определении изменения энтропии всегда нужно соблюдать осторожность учитывая, что рассматриваемый процесс должен быть обратимым во всех стадиях. Все остальные термодинамические функции могут быть выведены из этих трех и обладают, соответственно, теми же свойствами, т. е. являются экстенсивными величинами и зависят только от состояния вещества (и, конечно, исходного состояния).

Наиболее употребительными являются следующие.

Свободная энергия (для процессов, происходящих при постоянном давлении). Она определяется как $F = H - TS$ и называлась также термодинамическим потенциалом Гиббса.

Свободная энергия (для процессов при постоянном объеме [1]). Она определяется как $A = E - TS$.

Термодинамический потенциал Планка φ. Он определяется просто как $\frac{F}{T}$ и имеет определенные формальные преимущества в некоторых термодинамических уравнениях.

Принимая во внимание то, что эти функции различным образом именуются у разных авторов, удобно запомнить, что величина F измеряется полной полученной энергией H минус теплота $T\Delta S$, поглощенная при обратимом процессе, происходящем при постоянном давлении. Полная энергия, „освободившаяся“ при процессе и могущая быть превращенной в механическую работу, есть F. Подобным же образом A представляет полную энергию, могущую быть использованной для механической работы при обратимом процессе, происходящем при постоянном объеме.

Термодинамические соотношения [2])

Прежде чем перейти к рассмотрению проблем физико-химического равновесия, полезно напомнить читателю соотношения, существующие между термодинамическими функциями и независимыми переменными, как, например, давлением, температурой и т. д.

При любом бесконечно-малом обратимом изменении

$$dE = TdS - PdV = dQ + dR. \qquad (1)$$

---

[1]) Автор употребляет терминологию, несколько отличающуюся от обычной (под последней подразумевается, собственно, самая распространенная). В частности „The Available Energy A“ — полезную энергию у автора, мы переводим как свободную энергию при постоянном давлении. Надеемся, что это не поведет к путанице A и F. *Прим. пер.*

[2]) Соответствующий параграф книги опущен в целях сокращения. Настоящий параграф написан переводчиком и должен служить для справок.

Соотношение (1) носит название термодинамического тождества. Дифференцируя его, получаем

$$T=\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V; \quad P=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S;$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}=\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

По определению теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V\cdot\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V,$$

откуда

$$E_{T_1}-E_{T_2}=\int_{T_2}^{T_1} C_V dT.$$

Величину E_{T_1} находят обычно интегрированием (чаще всего графическим) кривой удельной теплоемкости по температуре. В качестве исходной энергии E_{T_2} можно выбрать энергию при абсолютном нуле, что будет подробнее рассмотрено ниже.

Найдем теперь тождество для теплосодержания H. По определению имеем

$$dH=d(E+PV)=dE+d(PV)=TdS+VdP, \qquad (2)$$

откуда

$$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P; \quad V=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S;$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}=\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P.$$

По определению теплоемкость при постоянном давлении

$$C_P=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P.$$

Из последнего соотношения следует, что

$$H_{T_1}-H_{T_2}=\int_{T_2}^{T_1} C_P dT.$$

Так как на практике измерения удельной теплоемкости производятся, обычно, при постоянном давлении, то найти значение теплосодержания H из эксперимента оказывается много легче. В частности, из экспериментальных данных для твердых тел и жидкостей находят чаще всего H.

Между C_P и C_V существует несколько известных соотношений (см., например, любой курс термодинамики). Так например, C_P-C_V как функция от P и T имеет вид

$$C_P-C_V=-T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2=\frac{9\alpha^2 V}{K}T,$$

где $\alpha = \frac{1}{3}\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ — линейный коэфициент расширения и $K = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ — коэфициент сжимаемости.

Если коэфициент сжимаемости K неизвестен, то часто пользуются экспериментальной формулой

$$C_P - C_V = AT^{\frac{3}{2}},$$

где постоянная A находится в каждом отдельном случае из известных значений C_P и C_V при одной определенной температуре. Найдем теперь тождество для свободной энергии $F(P,T)$. Имеем

$$dF = d(H - TS) = dH - d(TS) = -SdT + VdP, \qquad (3)$$

откуда

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T;$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial P \partial T} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

С помощью последнего соотношения можно легко найти выражение для энтропии идеального одноатомного газа.

В случае идеального одноатомного газа

$$PV = RT \quad \text{и} \quad C_P = \frac{5R}{2} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right).$$

Далее,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = -\frac{R}{P}dP + \frac{5R}{2}\frac{dT}{T},$$

откуда

$$S = R \ln \frac{T^{\frac{5}{2}}}{P} + \ln A,$$

где A — постоянная энтропии идеального одноатомного газа. Значение ее будет получено ниже.

Из $V = \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T$ можно получить выражение для изменения F при изотермическом процессе, если только известно уравнение состояния. В частности, для идеального одноатомного газа получим

$$(dF)_T = VdP = \frac{RT}{P}dP,$$

$$F_1 - F_2 = RT \lg \frac{P_1}{P_2} = RT \lg \frac{C_1}{C_2},$$

где C_1 и C_2 — концентрации, выраженные в соответствующих единицах.

Получим, наконец, тождество для свободной энергии $A(V,T)$

$$dA = d(E - TS) = -SdT - PdV$$

и

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V; \quad P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Нетрудно найти выражение для изменения A при изотермическом процессе для идеального газа

$$(dA)_T = -PdV = -\frac{RT}{V}dV,$$

откуда

$$A_1 - A_2 = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Наконец, укажем еще два соотношения, носящих название уравнений Гиббса—Гельмгольца,

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -\frac{F - H}{T}$$

по определению F и

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\frac{A - E}{T}$$

по определению A.

Они оказываются весьма полезными для нахождения зависимости F и A от температуры из экспериментальных данных.

Термодинамические функции и физико-химическое равновесие

В принципе каждая из функций S, F, A и φ может быть использована в качестве критерия термодинамического равновесия, однако выбор наиболее удобной функции зависит от физических ограничений, наложенных на систему.

Идея, лежащая в основе понятия о термодинамическом равновесии, заключается в следующем: в любой системе благодаря движению молекул всегда возникают небольшие местные флуктуации температуры, плотности и энергии; однако если система находится в состоянии термодинамического равновесия, то эти флуктуации не приводят к спонтанному изменению состояния системы как целого. Единственное направление, в котором могло бы произойти спонтанное изменение состояния, указывается вторым началом термодинамики.

Если в качестве функции, описывающей некоторую систему, выбрана энтропия, то она может только либо возрастать, либо оставаться постоянной в зависимости от того, является рассматриваемое изменение состояния системы необратимым или обратимым. Формально это может быть выражено следующим образом.

При постоянных объеме и внутренней энергии системы малые флуктуации других переменных приводят к изменению энтропии, равному нулю у системы, находящейся в равновесии, и к возрастанию энтропии у неравновесной системы, т. е.

$$\delta S \geqslant 0.$$

Подобным же образом, при постоянном теплосодержании, малые флуктуации должны подчиняться условию

$$\delta F \leqslant 0,$$

а при постоянной внутренней энергии — условию

$$\delta A \leqslant 0.$$

Если можно выразить зависимость термодинамических функций системы через концентрации компонент и т. д., то концентрации в состоянии равновесия могут быть получены приравниванием нулю первого.

С чисто формальной точки зрения выбор независимых переменных, которые употребляются при описании термодинамических свойств системы, дается правилом Массье (Massieu). Оно гласит, что из термодинамической функции, максимум или минимум которой при постоянных значениях независимых переменных выражает условие равновесия, термодинамические свойства системы могут быть получены путем дифференцирования, т. е. в наиболее элегантном виде.

Для практических целей наиболее важной функцией является приходящаяся на моль свободная энергия или — для систем, состоящих более чем из одной компоненты, — парциальная свободная энергия на моль. Прежде чем обсудить, как последняя может быть применена к вычислению постоянной равновесия, докажем, что в каждой фазе равновесной системы свободная энергия на единицу массы должна быть одной и той же.

Условие сосуществования двух фаз вещества в равновесии имеет вид: $\delta S = 0$, при дополнительных условиях

$$\delta m = 0; \quad \delta E = 0; \quad \delta V = 0.$$

Обозначим долю первой фазы через x. Тогда, если m — полная масса системы, то масса первой фазы — mx, а масса второй фазы — $m(1-x)$. Если S_1 и S_2 — энтропии на единицу массы в двух фазах, то полная энтропия системы S будет равна

$$\frac{S}{m} = xS_1 + (1-x)S_2.$$

Полный объем V

$$\frac{V}{m} = xV_1 + (1-x)V_2.$$

Полная энергия E

$$\frac{E}{m} = xE_1 + (1-x)E_2.$$

Применяя условие $\delta S = 0$, получаем, поскольку масса постоянна,

$$x\delta S_1 + (1-x)\delta S_2 + (S_1 - S_2)\delta x = 0.$$

Далее

$$\delta S_1 = \frac{\delta E_1 + P_1 \delta V_1}{T_1}; \quad \delta S_2 = \frac{\delta E_2 + P_2 \delta V_2}{T_2}.$$

Исключая δV_2 и δE_2 с помощью этих уравнений, имеем

$$x\delta E_1\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)+x\delta V_1\left(\frac{P_1}{T_1}-\frac{P_2}{T_2}\right)+$$

$$+\left[S_1-S_2-\frac{(E_1-E_2)}{T_2}+P_2\frac{(V_1-V_2)}{T_2}\right]\delta x=0.$$

Так как вариации δE_1 и δV_1 независимы, то это уравнение может быть, вообще говоря, справедливым, только если коэффициенты при вариациях обращаются в нуль. Таким образом $T_1=T_2$ и $P_1=P_2$ и, кроме того,

$$-S_1+\frac{E_1+PV_1}{T}=-S_2+\frac{E_2+PV_2}{T},$$

т. е.

$$F_1=F_2.$$

В случае системы, состоящей более чем из одной компоненты, подобным же образом можно показать, что парциальная свободная энергия на единицу массы должна быть одинакова во всех фазах. Таким образом эта величина может называться термодинамическим потенциалом рассматриваемых компонент. Если молекулярные веса во всех фазах одинаковы, то парциальная свободная энергия на моль также должна быть одинакова во всех фазах.

В заключение нужно отметить, что определение термодинамического равновесия основано на критерии эффекта малых флуктуаций термодинамических функций. Это приводит к удовлетворительному рассмотрению таких равновесий, как, например, давление паров твердой окиси азота, или равновесия

$$2H_2+O_2\rightleftarrows 2H_2O.$$

Однако если бы могли иметь место достаточно большие изменения энергии, то в течение достаточно большого промежутка времени окись азота при низких температурах полностью разложилась бы на водород и кислород, и водородные и кислородные ядра, вероятно, превратились бы в ядра гелия. Практически, всякое термодинамическое равновесие есть псевдо-равновесие в том смысле, что минимум свободной энергии не является абсолютным по отношению ко всем возможным изменениям, а только по отношению к тем изменениям, которые имеют место в течение обозримого промежутка времени.

Постоянная равновесия

Наиболее удобным для практических целей условием равновесия является $\delta F=0$, так как большинство экспериментов связано с процессами, происходящими при постоянном давлении. Применение этого условия может быть проиллюстрировано на вычислении изменения свободной энергии при газовых реакциях, как, например,

$$CO+H_2O\rightleftarrows CO_2+H_2.$$

Пренебрегая несущественными для наших целей отклонениями от законов идеальных газов, можно написать изменение свободной энергии при изменении концентраций одной из компонент в виде

$$F_1 - F_2 = RT \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Это выражение может быть формально упрощено, если выбрать в качестве исходного состояния состояние с концентрацией, равной единице (или если пользоваться парциальными давлениями, состояние с давлением в 1 *am*), т. е. $C_2 = 1$. Обозначая свободную энергию этого исходного состояния через F_0, получим для свободной энергии в любом другом состоянии

$$F_1 - F_0 = RT \ln c_1$$

и полное изменение свободной энергии при реакции

$$\Delta F = \sum F_1 - \sum F_0 = RT \sum \ln c_1.$$

До сих пор все c_1 оставались произвольными; их можно подобрать так, чтобы для равновесных концентраций смеси имело место $\sum F_1 = 0$, и тогда

$$RT \sum c_{\text{рав}} = - \sum F_0$$

(где $c_{\text{рав}}$ обозначает концентрацию в состоянии равновесия. *Прим. пер.*). Это следует из того факта, что при бесконечно-малом превращении δ_n молекул в равновесной смеси

$$\delta n\,(CO + H_2O) \longrightarrow \delta n\,(CO_2 + H_2)$$

изменение свободной энергии (так как система находится в равновесии)

$$\delta n \sum F_1 = \delta F = 0,$$

так что

$$\sum F_{1\text{рав}} = 0.$$

Таким образом для всякого состояния равновесия

$$- \sum F_0 = RT \sum \ln c_{\text{рав}} = RT \ln K,$$

и так как левая часть постоянна, то

$$K = \text{const}.$$

Постоянная равновесия K называется постоянной закона действующих масс. Таким образом этим методом непосредственно получается постоянная закона действующих масс, отнесенная к только что указанному исходному состоянию.

Это уравнение играет чрезвычайно важную роль при применении термодинамических функций к вычислению постоянных равновесия. Однако если бы термодинамические функции определялись экспериментальным путем только из изучения постоянных равновесия электродвижущей силы обратимых элементов и ограниченного

количества других физико-химических измерений, из которых может быть вычислена свободная энергия, то это дало бы, практически, мало существенно нового.

Значительно более общим методом вычисления термодинамических функций является вычисление их из тепловых данных, которые во многих случаях могут быть очень легко получены непосредственно из калориметрических измерений. Уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S = \frac{F-H}{T}$$

дает после преобразования и интегрирования

$$\frac{F}{T} = \varphi = -\int \frac{H}{T^2}\,dT + I,$$

где I — постоянная интегрирования. Таким образом значение F может быть вычислено из значения H при условии, что известна постоянная интегрирования I. Так как

$$F = -RT\ln K,$$

то, вводя константу равновесия в предыдущее уравнение, его можно записать и в другом виде

$$\ln K = \int \frac{H}{RT^2}\,dT - I.$$

С помощью этой формулы можно построить интерполяционные формулы для значений F и K при различных температурах по следующим экспериментальным данным:

1. Значения H во всей области температур, для которой строится интерполяционная формула. Так как при любой реакции

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \sum C_p,$$

то всегда можно написать

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum C_p\right) dT.$$

Поэтому достаточно экспериментально определить значение H для некоторой одной температуры и удельную теплоемкость во всей рассматриваемой области температур.

2. Для определения постоянной интегрирования I необходимо также экспериментально измерить значение F при одной какой-либо температуре.

Можно дать также другой способ вычисления химических равновесий из тепловых данных, который и будет применяться в дальнейшем. При любом химическом равновесии

$$n_1A + n_2B + \ldots = n_1'A_1' + n_2'B_2' + \ldots$$

$$F = -RT\ln K = \sum n_r F_r,$$

где опущен индекс, обозначающий, что свободная энергия отнесена к исходному состоянию с концентрацией, равной единице, так как здесь не может возникнуть никакого недоразумения.

Это выражение может быть преобразовано в

$$F = \sum n_r (H_r - TS_r) = \sum n_r H_r - T \sum n_r S_r = H - T \sum n_r S_r,$$

где H есть изменение теплосодержания всей системы. Таким образом определение F опять сводится к определению H и энтропий отдельных веществ S_r, участвующих в реакции. Так как энтропия любого состояния может быть выражена через теплоемкости

$$S_{T_1} = S_{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T,$$

то построение интерполяционной формулы для F как функции температуры, повидимому, опять требует:

1) определения H при некоторой температуре,

2) знания величин C_p по всей избранной области температур,

3) определения энтропий отдельных веществ при некоторой температуре.

В большинстве случаев экспериментальные трудности возникают при определении по крайней мере одного значения свободной энергии или изменения энтропии при реакции, так как при этом должны быть произведены и изучены некоторые типы обратимых процессов. Эти трудности могут быть обойдены с помощью третьего закона термодинамики.

Нахождение термодинамических функций из тепловых данных

Практическое вычисление функций H, S, F и т. д. из калориметрических измерений целиком основывается на двух гипотезах, впервые высказанных Нернстом[1] и достаточно хорошо проверенных и уясненных с тех пор, как они были объединены в третий закон термодинамики.

Определение величины H: первая гипотеза Нернста

Калориметрическое определение изменения теплосодержания при химических реакциях не представляет большой экспериментальной трудности при условии, что измерение может быть произведено при подходящей температуре. Значение H при любой другой температуре может быть тогда вычислено из уравнения

$$H_{T_1} - H_{T_2} = \int_{T_2}^{T_1} (\sum C_p)\, dT.$$

Значение H при абсолютном нуле представляет специальный интерес.

Для нахождения его необходимо экстраполировать измеренные значения удельной теплоемкости C_p в область температур, лежащую ниже тех температур, при которых производились еще измерения. Нернст предположил, что для „конденсированной" фазы (твердые тела и жидкости)

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0} C_p = 0.$$

Это означает, что экстраполирование от таких низких температур, которые могут быть еще легко получены к абсолютному нулю может быть произведено при помощи интеграла

$$\int_0^T C_p dT.$$

Это сразу видно из рис. 1. Обычно для экстраполяции при низких температурах пользуются полученным Дебаем (см. стр. 70) теоретическим выражением $C_V = \alpha T^3$. Кеезом показал, что для некоторых металлов выражение $C_V = \alpha' T$ ближе к экспериментальным результатам[2], однако применение более точного выражения дает очень малую разницу в площади, ограниченной кривой, так как в обоих случаях $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ весьма мало.

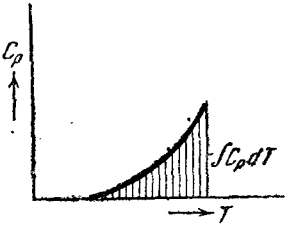

Рис. 1.

Определение величины S; планковская формулировка тепловой теоремы.

Вычисление абсолютной энтропии (т. е. энтропии, отнесенной к кристаллическому твердому телу при абсолютном нуле как к исходному состоянию) является значительно более сложным вопросом, чем вычисление теплосодержания, и представляет одну из принципиальных задач современной термодинамики. При известных S и H вычисление F и постоянных равновесий не представляет никаких затруднений. По определению абсолютной энтропии

$$S_p = \int C_p d(\ln T) + S_0,$$

где S_0 есть энтропия при абсолютном нуле.

Планк предположил, что энтропия кристаллических тел при абсолютном нуле равна нулю, т. е. $S_0 = 0$. Более узкое предположение заключается в том, что каждое тело обладает некоторой конечной положительной энтропией, которая, однако, для идеального кристаллического состояния вещества при абсолютном нуле обращается в нуль. Эта планковская формулировка тепловой теоремы имеет то большое преимущество, что значительно легче выяснить ее статистический смысл. Связь этой формулировки с двумя первоначальными гипотезами Нернста

$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial H}{\partial T} = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{T\to 0}\frac{\partial F}{\partial T} = 0$$

очевидна, так как

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial T} - S - T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial T} - S - \frac{C_P}{T},$$

которая только тогда стремится к нулю, если

$$S_0 = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{T \to 0} C_P = 0.$$

Уравнения написаны в форме пределов для обозначения того, что приближение к нулю асимптотическое, т. е. что C_P убывает с T быстрее, чем первая степень T.

Применение третьего закона термодинамики сводит вычисление энтропии к вычислению интеграла

$$S = \int C_P d(\ln T),$$

так как $S_0 = 0$. Неточность экспериментального определения энтропии из-за аномалий теплоемкости, встречающихся при весьма низких температурах, должна всегда учитываться.

Более точное исследование вопроса о том, как широко распространены эти аномалии, указывает вместе с тем, в какой мере тепловая теорема Нернста может применяться для практических целей. Полезно заметить, что всякий раз, когда аномалии теплоемкости встречаются при таких низких температурах, что измерения становятся невозможными, значения энтропии, вычисленные из измерений удельной теплоемкости, оказываются слишком низкими. В этом случае можно добиться совпадения со значениями энтропии, полученными другими методами, лишь приписывая S_0 конечное положительное значение. Этим объясняется большое число кажущихся отклонений от третьего закона термодинамики.

Приложения и проверка тепловой теоремы

Методы практического применения тепловой теоремы лучше всего выясняются из методов, используемых для ее проверки.

а) Проверка тепловой теоремы для конденсированных систем. Если для системы, состоящей только из твердых и жидких тел, постоянная равновесия может быть измерена непосредственно, то существуют средства, годные для проверки тепловой теоремы Нернста. Число таких случаев не очень велико. Примером такой проверки может служить вычисление температуры перехода или равновесия между двумя твердыми фазами. Метод сводится просто к экспериментальному определению одного значения H и значений теплоемкости во всей области температур. Тогда абсолютные энтропии легко вычисляются по закону Планка и затем из энтропии и теплосодержания находятся свободная энергия и константа равновесия. Полученные результаты должны совпадать, в пределах ошибок опыта, с непосредственно определенными величинами.

Рассмотрим, например, серый свинец, представляющий аллотропическую модификацию белого свинца и обладающий меньшей

плотностью. При температурах ниже 18° С белый свинец стремится спонтанно перейти в серый, а выше 18° С серый свинец спонтанно переходит в белый. Таким образом 18° С является температурой перехода при обычном давлении. Из измерений удельных теплоемкостей, доведенных до очень низких температур, и полагая $S_0 = 0$, имеем для обеих форм

$$S_{25°C} = 11{,}17 \text{ (белый свинец)}; \quad S_{25°C} = 9{,}23 \text{ (серый свинец)}.$$

Разность равна $+1{,}94$

(энтропия менее устойчивой формы неизбежно должна быть меньше, так как спонтанное изменение при постоянном объеме может происходить только с возрастанием энтропии).

Этот результат сравнивался с непосредственно определенным значением $\Delta S_{\text{серый}\to\text{белый}}$. ΔH измеряется калориметрически, например, при растворении в калориметре каждой аллотропической модификации в кислоте. ΔF измеряется по электродвижущей силе E элемента

серый свинец/электролит/белый свинец,

так как изменение свободной энергии при пропускании фарадеева количества электричества F

$$-NEF = \Delta F - RT \ln K.$$

Из уравнения $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ получается экспериментальное значение ΔS, равное $+1{,}87$ (серый $\to$ белый). Это хорошо совпадает со значениями, полученными непосредственно из тепловых данных.

Были также исследованы другие системы, заключающие реакции только между твердыми телами, как то:

$$\text{сера ромбическая} \rightleftarrows \text{сера моноклинническая}$$

$$Pb + J_2 \rightleftarrows PbJ_2,$$

$$Pb + 2AgCl \rightleftarrows PbCl_2 + 2Ag,$$

$$Hg + AgCl \rightleftarrows HgCl + Ag.$$

В пределах экспериментальных ошибок во всех случаях достигалось совпадение между прямыми измерениями и тепловыми измерениями, основанными на тепловой теореме.

b) Проверка тепловой теоремы по равновесию конденсированной системы с газовой фазой. Тепловая теорема непосредственно применяется только к „конденсированным" системам, и хотя при очень низких температурах и высоких давлениях даже газы, повидимому, вырождаются, т. е. и для них $C_P \to 0$, но экспериментальные измерения не были проведены настолько далеко в области низких температур, чтобы можно было использовать этот факт для вычисления энтропии. Поэтому невозможно вычислить абсолютную энтропию газа, пользуясь только тепловыми данными и законами термодинамики.

Статистический расчет (стр. 51) показывает, что постоянная

энтропии A для одноатомного идеального газа, встречающаяся в выражении, полученном на стр. 36,

$$S = R\left(\ln \frac{T^{\frac{5}{2}}}{R} \mathrm{A}\right),$$

имеет вид

$$\mathrm{A} = \frac{(2\pi m k)^{\frac{3}{2}} k e^{\frac{5}{2}}}{h^3},$$

где m — масса молекулы, k—постоянная Больцмана $\left(k = \frac{R}{N}\right)$ и h— постоянная Планка. Если подставить атомный вес и выразить давление в атмосферах, то выражение примет вид

$$S = R \ln \frac{M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}}}{P} - 2{,}300 \; кал/гр.\,моль.$$

С помощью этого статистического результата можно различными способами убедиться в том, что для кристаллических веществ $S_0 = 0$.

I. Уравнение давления пара над твердым телом

Наиболее прямым способом третий закон термодинамики может быть проверен путем сравнения теоретических и экспериментальных значений для давления паров идеальных газов или одноатомных паров металлов, как, например, паров Hg, Zn, Cd, над поверхностью соответствующего твердого образца.

Возрастание энтропии на моль при возгонке

$$\Delta S = S_{\text{газ}} - S_{\text{тв}} = \frac{\lambda}{T} = [R \ln (T^{\frac{5}{2}} M^{\frac{3}{2}}) - R \ln P - 2{,}30] -$$

$$- \left[\int_0^T C_{P_s} d(\ln T) + S_0\right],$$

где λ — скрытая теплота возгонки на моль, $C_{P_{\text{тв}}}$ — удельная теплоемкость твердого тела и S_0 — энтропия твердого тела при $0°K$.

Это выражение представляет собой только другой способ записи обычной формулы для давления пара над поверхностью твердого тела (дающего одноатомные пары), так как его можно переписать в виде

$$\ln P = -\frac{\lambda}{RT} + \frac{5}{2} \ln T - \frac{1}{R} \int C_{P_{\text{тв}}} d(\ln T) +$$

$$+ \left[\frac{3}{2} \ln M - \frac{2{,}30}{R} - \frac{S_0}{R}\right]$$

или, учитывая [1]), что

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{5RT}{2},$$

то

$$\ln P = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{5}{2}\ln T - \frac{1}{R}\int C_{P_{\text{тв}}}\, d(\ln T) + \\ + \left[\frac{3}{2}\ln M - \left(\frac{S_0 + 2{,}30}{R}\right) - \frac{5}{2}\right].$$

Независящий от температуры член в этом уравнении называется постоянной давления пара *i*.

При проверке действительности тепловой теоремы наиболее удобным является обычно сравнение величины энтропии газа при некоторой температуре, вычисленной непосредственно из уравнения

$$S_{\text{газ}} = R\ln\left(T^{\frac{5}{2}}\,\frac{A}{P}\right),$$

с экспериментальным значением, определенным из процесса возгонки

$$S_{\text{газ}} = \frac{\lambda}{T} + S_{\text{тв}}.$$

При экспериментальном определении $S_{\text{газ}}$ энтропия твердого тела принимается согласно тепловой теореме равной нулю при абсолютном нуле, и значение λ вычисляется из наклона кривой давления паров как функции $\frac{1}{T}$. Типичные результаты при 25°C и одной атмосфере приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Газ	Экспериментальные значения энтропии	Вычисленные значения энтропии
He	29,2	29,8
Ar	36,4	36,7
Cd	40,0	39,8
Hg	41,3	41,5

Хорошее совпадение дает одновременно подтверждение как статистической теории, так и тепловой теоремы.

Более старый метод, обходившийся без использования абсолютного значения энтропии, сводится к сравнению экспериментальных значений постоянной давления паров с ее теоретическим значением. По уравнению Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{(v_{\text{газ}} - v_{\text{тв}})\,T}.$$

---

[1]) Теплота перехода твердое тело — газ $\lambda = H_{\text{тв}} - H_{\text{газ}}$. Подставляя $H_{\text{тв}}$ и $H_{\text{газ}}$, имеем

$$\lambda = T(C_p - C) + N(V_{\text{газ}} - V_{\text{тв}}) = \frac{5}{6}RT + \lambda_0,$$

где λ_0 не зависит от температуры. *Прим. пер.*

При очень низких давлениях, к которым относятся экспериментальные данные, $v_{\text{газ}} = \frac{RT}{P}$, где v — объем одного моля и $v_{\text{тв}} \ll v_{\text{газ}}$. Уравнение переходит в

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

или в

$$\ln P = \int \frac{\lambda^2 dT}{RT^2} + i,$$

где i есть постоянная давления пара. В этом выражении

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_{P_{\text{газ}}} - C_{P_{\text{тв}}},$$

т. е.

$$\lambda = \lambda_0 + \int (C_{\text{газ}} - C_{\text{тв}})\, dT,$$

так что

$$\ln P = \frac{\lambda_0}{RT} + \int\int \frac{dT}{RT^2}(C_{\text{газ}} - C_{\text{тв}})\, dT,$$

или, интегрируя по частям,

$$\ln P = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{1}{R}\int (C_{\text{газ}} - C_{\text{тв}})\, d(\ln T) -$$

$$-\frac{1}{RT}\int (C_{\text{газ}} - C_{\text{тв}})\, dT + i.$$

Это может быть сравнено с непосредственным выражением для энтропии возгонки

$$S_{\text{газ}} - S_{\text{тв}} = \frac{\lambda}{T} = \frac{\lambda_0}{T_0} + \frac{1}{T}\int (C_{\text{газ}} - C_{\text{тв}})\, dT,$$

$$S_{\text{газ}} = \int C_{\text{газ}}\, d(\ln T) - R \ln P,$$

$$S_{\text{тв}} = \int C_{\text{газ}}\, d(\ln T) + S_0.$$

Перепишем уравнение для энтропии возгонки

$$\ln P = -\frac{\lambda_0}{kT} - \frac{1}{RT}\int (C_{\text{газ}} - C_{\text{тв}})\, dT +$$

$$+\frac{1}{R}\int (C_{\text{газ}} - C_{\text{тв}})\, d(\ln T) - \frac{S_0 - \text{A}}{R}.$$

Мы видим, что если давление выражается в тех же единицах и применяется тепловая теорема для твердой фазы ($S_0 = 0$), то

$$i = \frac{A}{R}$$

(некоторые авторы включают в выражение для i член $\frac{1}{RT}\int C_{\text{газ}}\, dT$, так как для идеального одноатомного газа он не зависит от темпе-

ратуры и равен $\frac{5}{2}$). Теоретическое значение постоянной давления паров i просто вычисляется из теоретического значения постоянной энтропии для соответствующих паров и сравнивается с экспериментально определенными значениями.

II. Сравнение постоянных равновесия с постоянными давления паров

Хотя использование функций свободной энергии и энтропии приводит к наиболее компактному и общему методу вычисления равновесия, раньше часто пользовались постоянными давления паров или „химическими постоянными". Соотношение между этими двумя различными методами вычисления может быть проиллюстрировано на реакции

$$aA + bB + cC \rightleftarrows dD + eE \ldots$$

$$\Delta F = -RT\ln K = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_0 + \int_0^T \left(\sum C_P\right) dT -$$

$$- T\int \left(\sum C_P\right) d(\ln T) - T\sum S_{0_{\text{тв}}} -$$

$$- T\int_0^T \left(\sum C_{P_{\text{газ}}}\right) d(\ln T) - T\sum S_{0_{\text{газ}}}.$$

Это выражение может быть переписано в виде

$$-\ln K = \frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{RT}\int \sum C_P dT - \frac{1}{R}\int \sum (C_{\text{тв}} + C_{\text{газ}})\, d(\ln T) -$$

$$- \sum \frac{S_{0\,\text{тв}}}{R} - \sum \frac{S_{0\,\text{газ}}}{R},$$

где S_0 — энтропия, а H_0 — теплосодержание при 0° K.

Это можно сравнить с уравнением изохорической реакции

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

которое после интегрирования дает

$$\ln K = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT + I.$$

Подставляя значение ΔH, имеем

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R}\int \frac{dT}{T^2}\int \left(\sum C_P\right) dT + I$$

и, интегрируя по частям, получаем

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{1}{RT}\int \sum C_P dT + \frac{1}{R}\sum C_P \frac{dT}{T} + I.$$

Из сравнения с предыдущими формулами очевидно, что постоянная интегрирования

$$I = \sum \frac{S_{0\text{тв}}}{R} + \sum \frac{S_{0\text{газ}}}{R},$$

так что если применить для твердых тел тепловую теорему

$$\sum S_{0\text{тв}} = 0,$$

постоянная интегрирования может быть выражена через отдельные постоянные давления паров согласно уравнению

$$I = \sum \nu \cdot i = \sum \frac{S_{0\text{газ}}}{R}$$

(ν — есть число молекул газов, участвующих в реакции).

Таким образом, сравнивая вычисленные значения постоянной интегрирований с суммой отдельных постоянных давления паров, можно проверить применимость тепловой теоремы Нернста к твердым телам.

Хотя вследствие неизбежных экспериментальных ошибок гетерогенное равновесие не так удобно для точных вычислений, как давление пара отдельных веществ, тем не менее этот метод обладает тем теоретическим преимуществом, что он не связан со статистической теорией, так как в нем при условии, что известны экспериментальные кривые давления паров, не фигурируют теоретические значения постоянных энтропии для газов. Поэтому этот метод непосредственно применим к равновесию систем, включающих многоатомные газы. Типичные результаты приведены в следующей табл. 2[3].

ТАБЛИЦА 2

Реакции	Пределы I (из равновесных реакций)		Пределы $\Sigma\nu_i$ (из давлений паров)	
$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$	—7,04	0,10	—8,34	0,09
$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$	0,93	0,28	0,61	0,15
$2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$	—0,8	0,25	—1,38	0,20
$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$	—1,5	0,12	—2,36	0,22
$2CO \rightleftarrows C + CO_2$	—0,86	0,18	—1,01	0,18
$2Hg_{\text{пар}} + O_2 \rightleftarrows 2HgO$	4,32	0,18	4,44	0,09
$CaO + CO_2 \rightleftarrows CaCO_3$	0,9	0,15	0,91	0,15
$H_2 + HgO \rightleftarrows Hg + H_2O$	—3,63	0,16	—3,69	0,03

В некоторых случаях наблюдается совпадение в пределах отклонений, которые достаточно велики при этом методе проверки. Реакции, в которых участвует водород, почти всегда дают плохие результаты. Для реакций с участием CO и NO, неточности этого метода слишком велики, но более точный метод (стр. 76) показывает, что расхождение действительно существует и дает некоторое указание для объяснения источника этих расхождений.

Химические постоянные многоатомных газов

Постоянные давления паров, вследствие их роли при интегрировании уравнений изохорических реакций, получили название химических постоянных. Если их значения известны, то в принципе становится возможным вычисление любых химических равновесий исключительно из тепловых данных.

Химические константы газов и тесно с ними связанные постоянные энтропии могут быть вычислены из статистической теории. Для одноатомных газов постоянная энтропии A в выражении

$$S_p = R \ln \frac{T^{\frac{5}{2}}}{p} \mathrm{A}$$

равна

$$\mathrm{A} = \frac{(2\pi mk)^{\frac{3}{2}} k e^{\frac{5}{2}}}{h^3}.$$

Как будет выяснено впоследствии, если атом или молекула газа могут, кроме энергии поступательного движения, обладать также энергией, связанной с другими видами движения (колебания, вращения и т. п.), то постоянная энтропии должна умножаться на некоторые множители. Это обстоятельство всегда следует учитывать, если только подобное возбуждение нетрансляционных видов движения может наблюдаться в той области температур, в которой рассматривается равновесие. Для настоящих целей это правило может быть сформулировано следующим образом:

1. Если атомы имеют электронную мультиплетность (внутреннее квантовое число $j > 0$), то A умножается на множитель $g = 2j + 1$ ввиду того, что при измененном статистическом подсчете теперь в газовой фазе может существовать $2j + 1$ атомов с весьма близкими, но все же различимыми уровнями энергии, вместо одного при мультиплетности, равной единице. Это было экспериментально проверено для таллия, основное состояние которого есть $2P_{\frac{1}{2}}$ и $g = 2$. Он действительно имеет соответственно большую энтропию возгонки [4].

2. Для многоатомных молекул член A умножается, кроме того, на фактор, связанный с энергией вращения

$$\frac{8\pi^2 Ik}{h^2} \frac{1}{S}.$$

Момент инерции молекулы $I = \sqrt[3]{I_1 I_2 I_3}$ определяется из ротационных полос в полосатых спектрах. Фактор симметрии S играет роль только для симметричных молекул типа N_2, O_2, для которых он равен 2.

Практическое вычисление положения равновесия

Прежде чем перейти к дальнейшему обсуждению тепловой теоремы, желательно обратиться к вопросу о практическом применении химических констант. Для большинства целей отступления от тепловой теоремы не оказывают большого влияния на значения постоянных равновесия, вычисленных в предположении ее справедливости. Единственный систематический метод вычисления равновесия заключается в определении функций энтропии и теплосодержания для возможно большего числа веществ, так как из них сразу получается значение $\Delta F = -RT\ln K$. Применение постоянных давления паров формально эквивалентно этому методу, но практически приводит к таблицам данных, из которых желаемые результаты могут быть получены только со значительно большим трудом.

Как пример вычисления равновесия, неосуществимого другими способами, можно привести случай ионизации в звездах.

При процессе

$$A \rightleftarrows A^+ + e$$

изменение энтропии на моль может быть написано в виде

$$\Delta S = S_{A^+} + S_e - S_A.$$

Пренебрегая изменением мультиплетности атома при ионизации, т. е. изменением фактора g, влияющим, конечно, на постоянную энтропии, можно положить, что

$$S_{A^+} = S_A \quad \text{и} \quad \Delta S = S_e.$$

Для рассматриваемых равновесий давления так малы, а температуры столь высоки, что электронный газ чрезвычайно разрежен и может рассматриваться, в первом приближении, как идеальный одноатомный газ с атомным весом $M = 0{,}000\,544$. Тогда можно легко вычислить постоянную энтропии для электронного газа. Используя формулу для энтропии одноатомного газа, получаем

$$\Delta S = S_e = \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln M - 2{,}30 = 5 \ln T - 24{,}70.$$

Изменение теплосодержания приблизительно равно энергии ионизации на моль. Если V — ионизационный потенциал в вольтах, то

$$\Delta H_0 = 23{,}3\,V \cdot 10^3 \ \textit{кал},$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int (C_A + C_e - C_{A^+})\,dT = \Delta H_0 + \frac{5RT}{2},$$

так как $C_A = C_{A^+}$.

Тогда

$$\Delta F = -RT\ln\frac{A^+ e}{A} = -\frac{23{,}3\,V \cdot 10^3}{4{,}57\,T} + \frac{11{,}5}{4{,}57}\lg T - \frac{29{,}7}{4{,}57} = -\frac{5{,}1\,V \cdot 10^3}{T} + 2{,}5\lg T - 6{,}5.$$

Так как V равно 4 — 5 V уже для щелочных металлов, то правая сторона положительна только при $T \geqslant 10^{4\circ}$ C. В спектре солнца

наблюдаются сильные линии Na, слабые линии K и совершенно отсутствуют линии Rb и Cs. Этот факт можно легко объяснить с помощью полученной формулы. Действительно, из нее непосредственно следует, что при данной температуре число не ионизированных атомов будет наибольшим у того из металлов, который имеет самый высокий потенциал ионизации. Вместе с тем очевидно, что интенсивность спектральных линий атомного спектра пропорциональна числу (не ионизированных) атомов данного вещества.

Приближенная формула Нернста

Для очень грубых подсчетов положения равновесия при различных реакциях часто дает вполне удовлетворительные результаты приближенная формула Нернста. Она может быть записана в виде

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H}{4{,}67T} + \sum n(1{,}75 \lg T) + \sum C,$$

где все члены суммы при суммировании обычно считаются положительными, n — число молекул каждого вещества, участвующего в реакции. Для достоверных результатов Σn не больше $\pm$ 1; C — эмпирическая химическая константа, не имеющая ничего общего с постоянной давления паров и вводящаяся только в эту эмпирическую формулу. Следующая табл. 3 дана Нернстом [5].

ТАБЛИЦА 3

H_2	1,6	HCl	3,0	H_2S	3,0
N_2	2,6	HBr	3,2	SO_2	3,3
O_2	2,8	HJ	3,4	CO_2	3,2
Cl_2	3,1	NO	3,5	NH_3	3,3
Br_2	3,2	CO	3,5	H_2O	3,6
J_2	3,9	N_2O	3,3		

Для твердых тел $C = 0$, а для атомов C равна половине величины для соответствующих молекул. Примером того, в какой мере равновесие можно подсчитывать по этой формуле, служит реакция

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl; \quad \Delta H_{15\,^\circ C} = -44\,000 \text{ кал.}$$

Температура	$\lg K_P$	
	Наблюд.	Вычислен.
300°	33,2	33,38
1000°	10,43	10,93
2000°	5,77	6,11

Однако это уравнение должно применяться с осторожностью, так как значения C годны только в некоторых пределах.

Пределы применимости тепловой теоремы и отклонения от нее

Согласно тепловой теореме Нернста в формулировке Планка, при $T=0$, абсолютная энтропия кристаллических твердых тел $S_0=0$. В формулировке Нернста для конденсированных систем

$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial H}{\partial T}=0=\lim_{T\to 0}\frac{\partial F}{\partial T}\,.$$

Основные термодинамические методы проверки этой теоремы всегда связаны с равновесием систем с одной или бо́льшим числом компонент. Однако любой метод изучения изменения термодинамических функций с температурой при приближении к абсолютному нулю может в принципе служить для проверки теоремы. Интересным примером является жидкий гелий.

Жидкий гелий

Большой интерес представляют свойства жидкого гелия, так как он является единственным веществом, которое остается жидким при самых низких из достижимых температур. Его поведение при низких температурах показывает, что он подчиняется тепловой теореме.

Поверхностное натяжение. Связанное с изменением поверхности изменение свободной энергии $\Delta F=\sigma\Delta\Omega$, где σ — поверхностное натяжение, а Ω — площадь. Тепловая теорема требует, чтобы

$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial\Delta F}{\partial T}=0=\lim_{T\to 0}\frac{d\sigma}{dT}\,.$$

Это и было в действительности наблюдено у жидкого гелия.

Изменение точки плавления в зависимости от давления. Хотя при давлении, равном давлению его собственного насыщенного пара, гелий остается жидким ниже наименьших достигнутых температур (0°,8 К или меньше), т. е. не дает тройной точки, он отвердевает при давлении 140,5 *am* при 4°,23 К и при давлении 25,3 *am* при 2°,15 К. По мере приближения температуры к нулю кривая плавления стремится стать параллельной оси температур. Это обстоятельство можно было ожидать из термодинамических соображений.

Согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона изменение энтропии при плавлении ΔS определяется из формулы

$$\frac{\Delta S}{\Delta V}=\frac{dP}{dT}\,.$$

Так как при плавлении $\Delta V\neq 0$, то, если тепловая теорема применима и $\Delta S\to 0$ при $T\to 0$, из написанного уравнения следует $\frac{dP}{dT}\to 0$. Это последнее свойство действительно наблюдалось на опыте.

Тот факт, что гелий подчиняется тепловой теореме, несмотря на то, что при обычных давлениях он остается жидким вплоть до самых низких температур, показывает, что энтропия жидкости может каким-то образом убывать при этих температурах. Это, по-видимому, связано с переходом во вторую жидкую фазу ниже 2°,3 К. Этот переход может быть прослежен из измерений плотности, поверхностного натяжения, удельной теплоемкости и т. д. Превращение первой жидкой фазы во вторую происходит без скрытой теплоты перехода. Из термодинамических соображений это можно было бы ожидать только в случае двух несмешивающихся жидкостей, находящихся в равновесии при температуре перехода. Однако в точке перехода имеется острый максимум удельной теплоемкости, подобный тому, который наблюдается для хлористого аммония (стр. 77), и других внутренних превращений в одной и той же фазе. Чрезвычайно характерными являются также медленный рост со стороны низких температур и быстрое падение со стороны высоких температур.

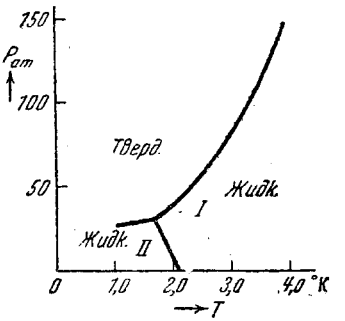

Рис. 2.

Некоторые данные о природе гелия II могут быть получены из термодинамических соображений. Между термодинамическим поведением жидкого гелия II и твердого гелия при весьма низких температурах существует известная аналогия. Именно, с уменьшением температуры изменение энтропии при переходе из твердой фазы в жидкий гелий II постепенно убывает и стремится к нулю.

Далее, с понижением температуры твердый гелий постепенно переходит в состояние полного упорядочения, и его энтропия убывает и стремится к нулю при $T = 0$. Убывает также и теплосодержание твердого гелия. Подобным же образом убывает с понижением температуры энтропия жидкого гелия II. Это наводит на мысль, что жидкий гелий II находится в состоянии квазикристаллического упорядочения.

Качественное описание сводится к сравнению жидкого гелия II с некоторым кристаллическим твердым телом, у которого нулевая энергия колебаний атомов около положений их равновесия (Nullpunktsenergie), равная $^1/_2 h\nu$, превышает работу, требующуюся для перемещения атома из одного положения равновесия в соседнее. Такое твердое тело не оказывает сопротивления при деформации сдвига, т. е. ведет себя подобно жидкости. Если это твердое тело подвергнуть достаточному сжатию, то работа перемещения атома из одного положения в соседнее в решетке возрастает, и возникнет конечное сопротивление деформации, показывающее, что при повышении давления жидкий гелий II переходит в твердый гелий.

Переохлажденные жидкости (стекла)

Резкий контраст со случаем гелия, когда жидкая фаза существует в равновесии вплоть до самых низких температур, представляет класс так называемых переохлажденных жидкостей или стекол. Все они не подчиняются тепловой теореме, если только не сформулировать ее должным образом.

Охладить жидкости ниже нормальной точки замерзания тем легче, чем больше в молекуле ассоциативных групп, вроде гидроксила. Типичные стекла дают глицерин и этиловый спирт, окислы и кислые соли окислов P_2O_5, As_2O_3, B_2O_3, SiO_2. Две особенности способствуют переходу в состояние переохлажденной жидкости:

a) Чисто кристаллическая форма слишком сложна, так что число вновь образующихся в единицу времени центров кристаллизации при температурах ниже точки плавления мало.

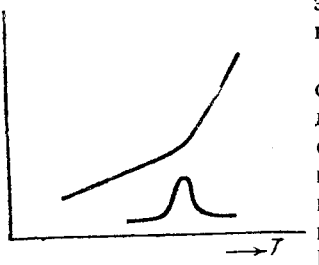

Рис. 3. Верхняя кривая $\lg c_v$, нижняя — $\frac{d^2 c_v}{dT^2}$.

b) Скорость наращивания кристалла около центра кристаллизации мала благодаря высокой вязкости. В случае веществ, обладающих этими характерными особенностями, свойства переохлажденных жидкостей могут быть легко и хорошо изучены при температурах ниже точки плавления. При этом теплосодержание, объем, вязкость, диэлектрическая постоянная и электрическое сопротивление следуют общей кривой, вид которой показан на рис. 3. Рассмотрим одно из свойств, очень важное для стекол, — вязкость. Вязкость жидкости быстро возрастает при охлаждении по закону

$$\lg \eta = -A + \frac{B}{T - T_\infty}$$

вплоть до температуры, при которой стекло становится твердым. На малом интервале, для которого вычерчена кривая $\frac{d^2 c_v}{dT^2}$, η возрастает от приблизительно 10^3 через всю область практического применения стекла ($\eta \sim 10^5$—10^{10}) до точки $\eta \approx 10^{13}$. Следует отметить, что хорошим является то стекло, которое без больших трудностей может быть так отожжено, что имеет не слишком узкий рабочий интервал температур. Тамман приписывает, например, изменение диэлектрической постоянной постепенному повороту жестких диполей в стекле с ростом температуры. Таким образом превращение стекла в переохлажденную жидкость до некоторой степени аналогично эффекту, наблюдаемому у хлористого аммония (стр. 77), за исключением того, что здесь нет изменения в кристаллической структуре, связанного с увеличением вращения, как в твердом теле.

Разность энтропии между твердым телом и стеклообразной переохлажденной жидкостью может быть определена путем тщательных измерений удельной теплоемкости от точки плавления до

очень низких температур. Рис. 4 показывает результаты, полученные Люисом и Гибсоном для глицерина. Начальное понижение кривой для твердого тела по сравнению с кривой жидкости вызывается потерей тепла, поглощаемого атомами и группами атомов, когда они жестко связаны. Дальнейшее постепенное понижение связано с дебаевскими колебаниями решетки. Удельная теплоемкость переохлажденной жидкости остается приблизительно на $\frac{3}{2}R$ больше удельной теплоемкости твердого тела, до тех пор пока около 180° К не образуется „стекло"; тогда на протяжении нескольких градусов удельная теплоемкость падает до соответствующего значения у кристалла. Равенство теплоемкостей кристалла и стекла при низких температурах объясняется тем, что при этих температурах отличие в характеристических частотах кристалла и стекла едва заметно (стр. 69).

Из этих двух кривых могут быть вычислены значения $S_{\text{жидк}}$ и $S_{\text{тв}}$ в точке плавления. Если и для твердого тела и для стекла $S_0 = 0$, то должно иметь место уравнение

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\lambda_{\text{пл}}}{T} = S_{\text{жидк}} - S_{\text{тв}}.$$

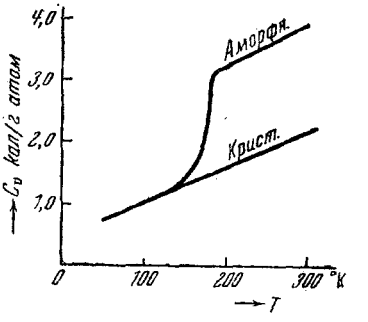

Рис. 4.

В действительности было обнаружено расхождение между различными данными при температуре плавления. Для объяснения этого расхождения необходимо предположить, что S_0 для стекла примерно на 4,6 единиц энтропии больше, чем для кристалла. Как было объяснено на стр. 44, это положительное значение S_0 иногда обусловлено переходами, происходящими при температурах, лежащих ниже той наинизшей температуры, из которой производились еще измерения, вносящие некоторую долю в величину энтропии. Однако такие переходы в случае стекла представляются весьма неправдоподобными, и можно притти к выводу, что стекловидный глицерин не подчиняется тепловой теореме. Для других стекол были найдены отклонения того же порядка величины. Этот результат не является очень неожиданным, так как с точки зрения термодинамики переходы кристалл — стекло или жидкость — стекло не являются действительно обратимыми. Если молекула сперва улетучивается из стекла, а затем снова в него возвращается, то структура и выигрыш в энергии являются в известных пределах неопределенными, так как молекула не занимала определенного положения в решетке, как это было бы в случае кристалла.

Энтропия смешения; твердые растворы и тепловая теорема

Общее выражение для возрастания энтропии при смешении двух идеальных газов путем взаимной диффузии при постоянном

общем давлении легко может быть получено. Для каждой компоненты в отдельности перед смешением

$$S_1 = n_1 (C_{P_1} \lg T - R \lg P_1 + k_1),$$
$$S_2 = n_2 (C_{P_2} \lg T - R \lg P_2 + k_2),$$

где начальные давления — n_1 молей первого газа и n_2 молей второго — равны $P_1 = P_2 = P$; k_1 и k_2 означают постоянные энтропии первого и второго газа. Для смеси имеем

$$S = \sum n_1 (C_{P_1} \lg T - R \lg P_1' + k_1),$$

где P_1' и т. д. — парциальные давления соответствующих газов.

$$P_1' = \frac{n_1 P}{n_1 + n_2} = C_1 P,$$

т. е.

$$S = \sum n_1 (C_{P_1} \lg T - R \lg C_1 P + k_1).$$

Таким образом возрастание энтропии при необратимом смешении путем диффузии

$$\Delta S = S - (S_1 + S_2) = -R \sum n_1 \lg C_1.$$

После деления на $n_1 + n_2$ получаем изменение энтропии на моль

$$\Delta S = -R \sum C_1 \lg C_1.$$

В связи с этим результатом возникают два интересных вопроса. Первый из них известен под названием „парадокс Гиббса". Гиббс указал, что если молекулы двух смешивающихся порций газа экспериментально неразличимы, то не должно было бы быть никакого возрастания энтропии при смешении, так как нет никакой причины говорить об изменении энтропии, когда соприкасаются две идентичные порции газа при одном и том же давлении. В этом случае молекулы все еще спонтанно диффундируют, но при этом не происходит никакого возрастания энтропии. Возникает вопрос, в какой мере могут отличаться молекулы двух газов, чтобы этот результат оставался в силе?

Как будет показано в дальнейшем, возрастание энтропии существует даже для смеси ротационных изомеров, таких, как орто- и параводород; для смеси изотопов не было проведено удовлетворительных экспериментов, но они, вероятно, дали бы тот же результат. Отсюда следует, что если только смешивающиеся молекулы различимы в смысле статистики, то закон смешения остается в силе, и энтропия при смешении возрастает.

Другая трудность возникает в случае твердых растворов. Для разбавленных растворов, при условии, что они подчиняются закону Рауля, для возрастания энтропии при смешении имеет место точно такое же выражение, что и для газов. Однако согласно тепловой теореме изменение энтропии при процессе чистые компоненты → смесь

$$\Delta S = S_{\text{смеси}} - \sum S_{\text{компонент}}$$

должно стремиться к нулю при приближении к абсолютному нулю, так как в реакции участвуют только конденсированные фазы. На первый взгляд может показаться, что для смесей необходимо отказаться от тепловой теоремы. Однако статистическое рассмотрение показывает, что энтропия для растворов или смесей может уменьшаться вследствие различных причин с понижением температуры. Это дает уже приближение к тепловой теореме, хотя упомянутые процессы на практике происходят столь медленно, что для твердых растворов они не могут быть экспериментально обнаружены. Одним из таких процессов является образование упорядоченных сплавов из неупорядоченных с уменьшением энтропии твердого раствора. В дальнейшем будет показано, что формула смешения для газов должна быть изменена, когда становится заметным вырождение, так как тогда становится неприменимым более обычное выражение для энтропии.

Другие отклонения от тепловой теоремы, как, например, твердого водорода, окиси углерода и окиси азота, удобнее рассматривать с точки зрения статистической теории, что и будет сделано позже (стр. 76).

Статистическая теория и термодинамические функции[1])

Здесь мы лишены возможности заниматься сколько-нибудь подробным изложением статистической физики и отсылаем читателя к специальным руководствам [5a, 2]). В дальнейшем, однако, нам понадобятся лишь ее основные понятия, которые мы будем предполагать известными.

Статистическое описание любой макроскопической системы, находящейся в состоянии равновесия и представляющей малую часть некоторой замкнутой системы, осуществляется заданием некоторого статистического распределения $dW(p_i,q_i)$, где p_i и q_i представляют совокупность импульсов и координат системы, $i = 1, 2, 3 \ldots n$; $dW(p_i, q_i)$ дает распределение вероятностей различных состояний рассматриваемой системы.

Эту вероятность мы будем писать в виде

$$dW = \rho(p_i, q_i)\, d\Gamma,$$

где $d\Gamma$ обозначает элемент объема фазового пространства

$$d\Gamma = dp_1 dp_2 \ldots dp_n dq_1 dq_2 \ldots dq_n.$$

Поскольку рассматриваемая система является макроскопической, число степеней свободы n, конечно, чрезвычайно велико.

Функция $\rho(p_i,q_i)$ представляет плотность вероятности нашей системы.

---

[1]) Начало параграфа до значка ** написано переводчиком.

[2]) На русском языке см., например, Френкель, Статистическая физика. *Прим. перев.*

Распределение вероятностей будем считать нормированным так, чтобы

$$\int dW = \int \rho d\Gamma = 1.$$

Тогда среднее значение физической величины $M(p,q)$ будет

$$M = \int M(p,\ q)\,\rho\,(p,\ q)\,d\Gamma,$$

где индексы i — опущены.

Можно показать, что в самом общем случае системы с переменным числом частиц статистическое распределение имеет вид распределения Гиббса

$$dW_N = Ae^{\frac{\mu N - E(p,\ q)}{kT}}\,d\Gamma_N = e^{\frac{\Omega + \mu N - E(p,\ q)}{kT}}\,d\Gamma_N,$$

где Ω и μ — постоянные.

Можно показать, что величина μ, носящая название химического потенциала, связана с другими потенциалами соотношениями

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,\ V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{P,\ T} = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,\ S} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{P,\ S}$$

и

$$\Omega = A - \mu\bar{N} = A - F = -PV.$$

Вероятность считается нормированной условием

$$\sum_N \int \rho_N d\Gamma_N = 1,$$

где N означает суммирование по всем частицам системы.

В частности, если число частиц в системе постоянно, то

$$dW = Ce^{\frac{A - E(p,\ q)}{kT}}\,d\Gamma,$$

и условие нормировки

$$C\int e^{\frac{A - E(p,\ q)}{kT}}\,d\Gamma = 1.$$

Для средней энергии системы E получим

$$E = \frac{\int E(p,\ q)\,e^{\frac{A - E(p,\ q)}{kT}}\,d\Gamma}{\int e^{\frac{A - E(p,\ q)}{kT}}\,d\Gamma}.$$

Поскольку A не зависит от координат и импульсов,

$$E = \frac{\int E(p,\ q)\,e^{-\frac{E(p,\ q)}{kT}}\,d\Gamma}{\int e^{-\frac{E(p,\ q)}{kT}}\,d\Gamma} = -\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\ln\int e^{-\frac{E(p,\ q)}{kT}}\,d\Gamma.$$

Величина $Z = \int e^{-\frac{(Ep,\ q)}{kT}}$ носит название статистического интеграла.

Можно, таким образом, написать

$$E = -\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln Z.$$

В частном случае идеального газа, состоящего из одинаковых не взаимодействующих молекул с энергией ε,

$$E(p,\ q) = N\varepsilon \quad \text{и} \quad d\Gamma = d\gamma_1 d\gamma_2 \ldots d\gamma_n,$$

где N — полное число молекул газа. Тогда

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{N\varepsilon}{kT}} d\gamma_1 \ldots d\gamma_n.$$

Множитель $\frac{1}{N!}$ происходит вследствие того, что все молекулы газа одинаковы и необходимо разделить интеграл на число возможных перестановок молекул, приводящих к тому же состоянию системы. Или

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\gamma\right)^N.$$

Например, для одноатомного газа

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad \text{и}$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln \frac{1}{N!}\left(\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\gamma\right)^N = \frac{3}{2} NkT.$$

Для среднего числа молекул идеального газа в элементе фазового объема $d\gamma$ будем иметь

$$dN = N\rho d\gamma = CNe^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Рассмотрим теперь такой случай, когда молекулы могут находиться лишь в дискретных состояниях с энергией $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_r \ldots$ Тогда интегрирование по всем возможным состояниям заменится на суммирование, и Z перейдет в статистическую сумму

$$Z = \sum_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}.$$

Соответственно, среднее число молекул в r-том состоянии будет иметь вид

$$N_r = NCe^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}$$

и

$$E = \frac{\sum N_r \varepsilon_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}} = -N \frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln \sum e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}} = -N \frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln Z.$$

Весьма часто энергетические состояния являются вырожденными, т. е. каждое состояние состоит из нескольких весьма близких состояний. Кратность вырождения состояния q_r носит название статистического веса. Среднее число молекул в состоянии с статистическим весом q_r

$$N_r = NCq_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}.$$

Различные статистические вёса следует учитывать и при вычислении статистической суммы, что дает

$$Z = \sum q_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}.$$

Если молекула, кроме трансляционной энергии, обладает также энергией колебательной, вращательной и электронной, то их часто можно, в первом приближении, рассматривать как независимые, т. е.

$$\varepsilon = \varepsilon_{тр} + \varepsilon_{кол} + \varepsilon_{вр} + \varepsilon_{эл}.$$

Тогда полная статистическая сумма определяется как

$$G = Z_{тр} \cdot Z_{вр} \cdot Z_{кол} \cdot Z_{эл}.$$

Причину такого определения легко понять, если учесть, что Z входят в выражение для термодинамических функций (E, а также см. ниже) под знаком ln.

Найдем выражение остальных термодинамических через Z. Имеем

$$H = E + PV.$$

Для идеального газа $PV = NkT$

$$H = -\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln Z + NkT = -N \frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln ZkT.$$

Непосредственно из условия нормировки получим

$$e^{-\frac{A}{kT}} = \int e^{-\frac{N\varepsilon}{kT}} d\gamma_1 \ldots d\gamma_n$$

или

$$A = -NkT \lg Z.$$

То же можно получить из уравнения Гиббса—Гельмгольца

$$A - E = T \frac{dA}{dT},$$

деля на T^2 и интегрируя $\frac{d}{dt}\frac{A}{T} = -\frac{E}{T^2}$ и

$$A = -kT \int E d\frac{1}{(kT)} = -NkT \lg Z.$$

Наконец, подобным же образом

$$F = NkT \lg ZkT.$$

Из условия равновесия непосредственно следует, что Z должно иметь равные значения для всех компонент во всех фазах.

Таким образом мы видим, что значения всех термодинамических потенциалов могут быть получены теоретически путем вычисления Z.

** Вопрос о выборе нулевых значения термодинамических функций, когда они вычисляются теоретически, требует некоторой осторожности. Исходные значения должны быть выбраны так, чтобы вычисленные термодинамические функции совпадали с полученными другим путем, например, из тепловых данных и тепловой теоремы.

До тех пор пока это не сделано, удобно назвать термодинамические функции, полученные из тепловых данных и отнесенные к исходному состоянию кристаллического твердого тела при абсолютном нуле, функциями ТТ (тепловая теорема). Функции же, полученные из полной статистической суммы, будем называть функциями ТЯС (теоретические функции, включающие эффекты ядерного спина).

Разница между функциями ТТ и ТЯС станет ясна, если рассмотреть различные способы получения внутренней энергии и энтропии некоторого газа. Остальные термодинамические функции могут быть получены из них. ТТ-функция E представляет полную энергию, которая может быть получена при охлаждении газа от данной температуры до абсолютного нуля при постоянном объеме.

Нетрудно видеть, что ТЯС-функция E отличается от ТТ-функции тем, что в нее входит энергия абсолютного нуля, которая не может наблюдаться при простом охлаждении

$$E_{\text{ТТ}} = E_{\text{ТЯС}} - E_0.$$

Вторым осложнением при сопоставлении ТТ- и ТЯС-функций является наличие в полной статистической сумме G таких множителей, которые остаются неизменными при любых изменениях температуры и концентраций. Один из таких членов связан с наличием ядерного спина (см. ниже). Ядерный спин остается неизменным при всех тепловых и химических процессах. Поэтому последний множитель выпадает из всех термодинамических вычислений.

Другой множитель обусловлен эффектом изотопии.

По определению энтропия смеси двух изотопов, смешанных в отношении $\frac{x}{1-x}$, была бы

$$S = xS_1 + (1-x)S_2 - x \lg x - (1-x) \lg (1-x),$$

однако, поскольку обычные тепловые процессы не влияют на концентрацию изотопов, слагаемые $x \lg x$ и $(1-x)\lg(1-x)$, происходящие от эффекта смешения, при вычислениях сокращаются. Если бы при расчетах применялись исключительно ТЯС-функции, то соответствующие множители в G, не зависящие от температуры, можно было бы свободно оставлять в выражениях для потенциалов, поскольку они все равно будут сокращаться при вычислениях.

Иначе, однако, обстоит с ТТ-функциями. В них не могут входить члены, не зависящие от температуры, поскольку, например, наличие ядерного спина не может приводить к изменению теплоемкости вплоть до самых низких температур.

Поэтому при сравнении ТЯС- с ТТ-функциями необходимо из первых вычесть все члены, связанные с эффектами, не могущими наблюдаться при обычных термодинамических процессах.

После вычитания соответствующих членов, относящихся к термодинамически не наблюдаемым процессам, выражение для полного изменения ΔF при реакции $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + \ldots \rightleftarrows m\mathrm{M} + n\mathrm{N} + \ldots$ может быть получено следующим образом.

Для отдельного вещества

$$\Delta F_i = -NkT \ln \left[Z_{\text{вн}} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{kT}{a} \right] = -RT \ln \left[G \left(\frac{kT}{a} \right) \right],$$

где

$$G = Z_{\text{вн}} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

представляет произведение статистической суммы $Z_{\text{вн}}$ для той части внутренней энергии молекулы, изменения которой термодинамически наблюдаемы, и множителя $\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$, происходящего от трансляционного движения молекулы как целого.

Постоянная $a = 1$ *атм* $= 1{,}0132 \cdot 10^6$ *дин/см*^{2} вводится в выражение для ΔF_i потому, что ΔF_i должно быть отнесено к давлению в одну атмосферу

$$\Delta F_{\text{полн}} = -RT \ln K_n,$$

где

$$K_n = \frac{G_M^m G_N^n \cdots}{G_A^a G_B^b \cdots} \left(\frac{kT}{a} \right)^{(\Sigma n - \Sigma b)}.$$

В заключение напомним читателю связь между энтропией и вероятностью, установленную Больцманом

$$S = k \ln W_{\text{термо}},$$

где $W_{\text{термо}}$ относится к вероятности распределения молекул в различных состояниях.

Это выражение дает возможность сразу выяснить статистический смысл тепловой теоремы: если все молекулы кристалла переходят в одно состояние при абсолютном нуле, то

$$W_{\text{термо}} \longrightarrow 1 \quad \text{и} \quad S \longrightarrow 0.$$

Статистический расчет для веществ в твердом состоянии

Теоретические выражения для термодинамических функций твердого тела ввиду их важности для тепловой теоремы заслуживают особенного внимания.

Тепловая энергия твердого тела в основном обязана колебаниям атомов и молекул в кристалле около определенных положений равновесия (некоторые особые эффекты, вносящие долю в энергию твердого тела, будут рассмотрены ниже). Поэтому задача состоит в нахождении достаточно точного выражения для энергетических состояний в кристалле и распределения атомов между различными энергетическими состояниями.

А. Термодинамические функции отдельного осциллятора. Простейшей моделью твердого тела является набор планковских осцилляторов, колеблющихся с постоянной частотой ν и могущих поглощать кванты энергии $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$,..., $rh\nu$,... и т. д.

Для этого случая [1])

$$Z = q_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + q_1 e^{-\frac{\varepsilon_0 + h\nu}{kT}} + \ldots + q_r e^{-\frac{\varepsilon_0 + rh\nu}{kT}} + \ldots$$

Все статистические веса равны единице, и сумма получающаяся тогда бесконечно убывающей геометрической прогрессии будет

$$Z = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}},$$

что дает

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} h\nu.$$

$\frac{1}{2} h\nu$ представляет собой энергию осциллятора при абсолютном нуле.

Свободная энергия на один осциллятор

$$\bar{a} = kT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) + \frac{1}{2} h\nu.$$

Если все атомы твердого тела колеблются независимо с одной и той же частотой ν, то применение полученного результата к кристаллическому твердому телу дает для энергии N атомов просто

$$E = N\bar{\varepsilon} = N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} Nh\nu.$$

---

[1]) Поскольку взаимодействие отсутствует и все собственные частоты осцилляторов независимы, Z подобна Z идеального газа. *Прим. перев.*

Эта элементарная теория была впервые разработана Эйнштейном. Из нее действительно следует, что удельная теплоемкость $C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$ падает до нуля при приближении к абсолютному нулю, как это требует тепловая теорема. Тем не менее, элементарная теория Эйнштейна не может быть признана удовлетворительной, так как она находится в резком противоречии с опытом.

Именно, эйнштейновская функция распределения убывает значительно быстрее, чем это наблюдается в действительности.

Несостоятельность этой теории объясняется тем, что на самом деле колебания атомов в кристаллической решетке не являются независимыми. Напротив, при смещении любого атома из положения равновесия на него действуют квазиупругие силы со стороны всех его соседей, и частота его колебаний будет существенно зависеть от взаимного положения всех атомов.

Несмотря на это, термодинамические функции эйнштейновского твердого тела могут применяться в известных случаях, в особенности при приближенном рассмотрении поведения трехмерного твердого тела, когда подробный расчет возникающих в нем частот весьма сложен.

Линейная модель твердого тела. Часто бывает весьма полезным рассмотрение простейшего случая — одномерного твердого тела [1]).

Рассмотрим цепочку атомов с одинаковыми массами и предположим, что восстанавливающие силы, действующие на атом, сместившийся из положения равновесия, обязаны исключительно взаимодействию этого атома с его непосредственными соседями.

Тогда, обозначив через u_r смещение r-того атома из положения равновесия, получим уравнение движения

$$m\ddot{u}_r + k(u_{r+1} - u_r) + k(u_{r-1} - u_r) = 0.$$

В самом деле, $u_{r+1} - u_r$ и $u_{r-1} - u_r$ представляют смещения r-того атома относительно его непосредственных соседей, и восстанавливающие силы принимаются пропорциональными смещениями. Решение полученного уравнения имеет вид

$$u_r = X_r e^{i2\pi\nu t}.$$

Подставляя, получаем уравнение для

$$4\pi\nu^2 m X_r = k(X_{r-1} - x_r) + k(X_{r+1} - x_r).$$

Ищем решение уравнения в виде

$$X_r = ae^{irf}.$$

Тогда имеем

$$4\pi\nu^2 m a e^{irf} = kae^{irf}(e^{-if} + e^{+if} - 2) = 2kae^{ifr}(\cos f - 1),$$

---

[1]) Необходимо при этом подчеркнуть, что в действительности одномерного кристалла существовать не может. См. Peierls, Ann. d. l'Inst. Poincare. *Прим. перев.*

т. е.

$$\cos f - 1 = 2\sin^2\frac{f}{2} = \frac{2\pi^2\nu^2 m}{k};\quad \sin\frac{f}{2} = \pi\nu\sqrt{\frac{m}{k}}.$$

Последнее выражение дает связь между собственной частотой линейной цепочки ν и значением f.

Так как конец цепочки должен оставаться не связанным, то

$$X_{n+1} = e^{i(n+1)f} = 0.$$

Откуда

$$(n+1)f = 2\pi j;\quad f = \frac{2\pi}{n+1}\cdot j\ ^{1}),$$

где $j = \pm 1, \pm 2, \ldots$ [2]). Если b — расстояние между атомами решетки, то длина волны (т. е. расстояние от данной точки до точки с одинаковой фазой) будет

$$\lambda = \frac{2\pi}{f} b.$$

Скорость распространения возмущения

$$v = \nu\cdot\lambda = \frac{2b}{f}\sqrt{\frac{k}{m}}\sin\frac{f}{2}.$$

Мы видим, что в линейной модели твердого тела скорость изменяется с длиной волны, т. е. существует явление дисперсии. Для малых значений f, λ очень велико, и

$$\frac{\sin f}{f} \approx 1.$$

Откуда следует, что

$$v_{\infty} = b\sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{при} \quad \lambda \gg b.$$

Наименьшее значение λ равно, очевидно, $2b$. При этом $f = \pi$ и

$$v = \frac{2b}{\pi}\sqrt{\frac{k}{m}};\quad \frac{v_{\infty}}{v_0} = \frac{\pi}{2},$$

что показывает, что длинные волны имеют бо́льшую скорость.

Трехмерная решетка. Хотя подобная дисперсия должна сохраниться и для трехмерного твердого тела, вычисление отдельных собственных частот для последующего вычисления статистической суммы обычно не практикуется.

Чрезвычайно удачное решение проблемы было дано Дебаем, который рассматривал, в первом приближении, твердое тело как упругий континуум, т. е. пренебрегал дисперсионными эффектами.

---

[1]) Существенно заметить, что величина f определена не точно, а лишь с точностью до $\mod 2\pi$.

[2]) Ноль исключен, так как уравнение теряет при этом смысл.

Для такого континуума число стационарных колебаний или собственных частот с длиной волны между λ и $\lambda + d\lambda$

$$dZ_\lambda = \frac{V}{\lambda^4} 4\pi d\lambda,$$

где V — объем континуума.

Далее, если пренебречь дисперсией, т. е. принимать одинаковую скорость распространения колебаний

$$\nu = \frac{v}{\lambda}, \quad d\nu = -v\frac{d\lambda}{\lambda^2},$$

то

$$\frac{3}{v_m^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_c^3},$$

где v_t — скорости распространения двух поперечных акустических колебаний (равные в изотропной среде) и v_l — скорость продольного колебания. Вводя среднюю скорость v_m, так чтобы

$$dZ_\nu = 4\pi N\nu^2 d\nu \cdot \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_c^3},$$

получаем

$$dZ_\nu = \frac{12\pi V\nu^2 d\nu}{v_m^3}.$$

Для того чтобы удовлетворить добавочному физическому условию, что полное число степеней свободы твердого тела, состоящего из N атомов, равняется $3N$, верхний предел возможных частот ν_{max} должен быть таков, чтобы

$$3N = \frac{12\pi V}{v^3} \int_0^{\nu_{max}} \nu^2 d\nu$$

или

$$3N = \frac{4\pi V}{v^3} \nu_{max}^3.$$

Это уравнение дает возможность исключить скорость и написать

$$dZ_\nu = \frac{9N\nu^2 d\nu}{\nu_{max}^3}.$$

Пользуясь этим приближением для числа возможных энергетических состояний атомов в решетке и полагая среднюю энергию l_ν осциллятора с частотой ν при температуре T (стр. 65) равной

$$e_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2}h\nu,$$

получаем для полной энергии твердого тела, обязанной колебаниям решетки

$$[E_\nu]_T = \int_0^{\nu_{max}} e_\nu dZ_\nu = \frac{9N}{\nu_{max}^3} \int_0^{\nu_{max}} \nu^2 d\nu \left(\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right) + \frac{9N}{\nu_{max}^3} \int_0^{\nu_{max}} \frac{h\nu^3 d\nu}{2}.$$

Для вычисления этого выражения преобразуем его путем подстановки

$$\frac{h\nu_{\max}}{k} = \theta; \quad \frac{h\nu}{kT} = x$$

в обобщенную функцию $\frac{\theta}{T}$, т. е. в

$$[E_\nu]_T = 9RT\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + \frac{9}{8} R\theta.$$

В этом выражении константа θ есть характеристическая температура вещества, величина которой зависит от его упругих свойств. Это следует, как непосредственно из предыдущего, откуда

$$\theta = \frac{h\nu}{k} \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}},$$

так и из соображений размерности, согласно которым

$$\theta = A \frac{h}{k} \frac{N^{\frac{1}{3}}}{m^{\frac{1}{2}} x^{\frac{1}{2}} \rho^{\frac{1}{6}}},$$

где m — атомный вес, x — сжимаемость, ρ — плотность и коэфициент пропорциональности A приблизительно один и тот же для всех веществ с одинаковой структурой решетки. При отсутствии экспериментальных данных об удельной теплоемкости это выражение иногда используется для определения термодинамических функций твердых тел из вычисления значения θ; однако им надо пользоваться с осторожностью. Таблицы значений этого интеграла для различных значений $\frac{\theta}{T}$ даны в справочнике Ландольта-Борнштейна [6]. Значение $C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$ получается непосредственно путем дифференцирования выражения для E, которое дает (подставляя $y = \frac{\theta}{T}$)

$$C_V = 9R\left[\frac{4}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{y^4}{e^y - 1}\right].$$

При таких температурах, при которых значение $\frac{\theta}{T}$ мало, C_V стремится к $3R$ на грамм-атом, т. е. к значению Дюлонга и Пти для атомной теплоемкости твердых тел. При низких температурах, когда $\frac{\theta}{T}$ велико и долей колебаний с высокой частотой в удельной теплоемкости можно пренебречь, интеграл

$$\int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

приближенно переходит в

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

тогда

$$E_v = 9RT\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \frac{\pi^4}{15}$$

и

$$C_v = \frac{12}{15} R \frac{T^3}{\theta^3} \pi^4 = \alpha T^3,$$

где α — константа, зависящая только от характеристической температуры твердого тела.

Очевидно, что это выражение для удельной теплоемкости удовлетворяет постулату тепловой теоремы

$$\lim_{T \to 0} \frac{\partial H}{\partial T} = 0.$$

Для твердого тела с простой кубической решеткой теория была проверена для большого интервала температур путем вычисления θ при каждой данной температуре из наблюденных значений C_V, используя вышеупомянутые таблицы. Если теория строго справедлива, то θ не должна зависеть от температуры. На опыте, однако, почти всегда наблюдались отклонения θ от постоянного значения, хотя во многих случаях эти отклонения не превышали $5^0/_0$[7] во всей области температур, в которой наблюдались изменения θ с температурой.

При низких температурах было найдено, что закон $C_V = aT^3$ приложим даже к сложным неизотропным телам, как, например,

$$CaF_2, \quad NH_4Cl, \quad SiC,$$

и к кристаллическому и стекловидному кварцу и глицерину. Это, вероятно, связано с тем, что при низких температурах длины волн колебаний, которые еще учитываются в C_V, велики по сравнению с размерами решетки, и рассмотрение твердого тела как непрерывного континуума не вносит больших неточностей.

Термодинамические функции и уравнения состояния дебаевского твердого тела

Поскольку теория Дебая является приближенной, термодинамические функции твердого тела следует находить с помощью графического интегрирования удельных теплоемкостей, найденных экспериментальным путем всякий раз, когда имеются подходящие данные. Однако иногда оказывается полезным уравнение состояния дебаевского твердого тела, которое может быть получено следующим образом.

Предположим, что тепловая теорема справедлива для дебаевского твердого тела, и выберем в качестве исходного состояния

состояние твердого тела при абсолютном нуле. Тогда значение свободной энергии A при некоторой температуре T дается интегралом

$$A = -T\int_0^T \frac{E}{T^2}\,dT,$$

где значение E вводится из дебаевского выражения

$$E = 9RT\left(\frac{T}{\theta}\right)^3\int_0^{\frac{T}{\theta}} \frac{x^3dx}{e^x-1}$$

(опуская нулевую энергию, стр. 69). Это дает

$$A = -\frac{E}{3} + 3RT\int_\infty^y \frac{dy}{e^y-1} =$$

$$= 3RT\left\{-\left(\frac{T}{\theta}\right)^3\int_0^y \frac{y^3dy}{e^y-1} + \int_\infty^y \frac{dy}{e^y-1}\right\},$$

где, как и прежде, $\varphi = \frac{\theta}{T}$. Это — свободная энергия твердого тела при температуре T, но все еще при том же постоянном объеме V_0, который тело занимало при абсолютном нуле. Для того чтобы вычислить свободную энергию при температуре T, нулевом внешнем давлении и объеме V, твердое тело надо сжать при 0°К до объема V и затем нагреть до температуры T при этом постоянном объеме.

Если W — работа сжатия, то

$$A = W + 3RT\left\{-\left(\frac{T}{\theta}\right)^3\int_0^y \frac{y^3dy}{e^y-1} + \int_\infty^y \frac{dy}{e^y-1}\right\},$$

где значение θ (которое зависит от объема) соответствует теперь объему V.

Для получения уравнения состояния воспользуемся уравнением

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T,$$

которое дает

$$P = \frac{dW}{dV} - 9RT\,\frac{1}{T}\,\frac{d\theta}{dV}\left(\frac{T}{\theta}\right)^4\int_0^{\frac{T}{\theta}} \frac{y^4dy}{e^y-1},$$

или, умножая на V и замечая, что

$$\frac{d\theta}{dV} = \frac{\theta}{V}\,\frac{d\ln\theta}{d\ln V},$$

после перестановки получаем

$$PV + V\frac{dW}{dV} =$$

$$= -\frac{d\ln\theta}{d\ln V} 9RT\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^y \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = -\frac{d\ln\theta}{d\ln V} E_\nu = Y \cdot E_\nu,$$

где E_ν — тепловая энергия, связанная с колебаниями решетки. Из этого уравнения состояния легко получаются такие свойства, как, например, коэфициент расширения $\frac{dV}{dt}$.

Далее можно заметить, что изменение θ в зависимости от V вызывается тем, что при расширении твердого тела возрастает расстояние между атомами, что ведет к изменению сил взаимодействия между ними и, следовательно, к изменению $\nu_{max} = \frac{k\theta}{h}$. Кроме того, дебаевское твердое тело при низких температурах подчиняется тепловой теореме; так как

$$A = -\beta T^4,$$

$$C_V = 12\beta T^3 = -T\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}.$$

Другие подходы к вопросу о теплосодержании твердых тел, связанном с колебаниями

Попробуем улучшить теорию рассматриваемого как непрерывный континуум твердого тела, допуская увеличение скорости волн с возрастанием их длины. Анализ уравнения (*a*) показывает, что в полном числе $3N$ колебаний должно быть относительно больше колебаний высокой частоты, скорость которых меньше, чем это учитывает теория Дебая. Это, повидимому, объясняет успех эмпирической формулы Нернста и Линдемана [8]

$$[E_\nu] = \frac{1}{2}E(\nu) + \frac{1}{2}E\left(\frac{\nu}{2}\right),$$

где $E(\nu)$ — энергия на 1 *г-моль* для всех осцилляторов с частотой ν, т. е. (см. Блэкман [7]),

$$E(\nu) = \frac{Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{Nh\nu}{2}.$$

Для твердых тел, построенных из сложных молекул, таких, как лед, колебания решетки как целого часто практически независимы от внутренних колебаний молекул. В этом случае дебаевская теория может быть применена к колебаниям решетки, а выражение Эйнштейна — к внутренним колебаниям молекул. Тогда $[E_\nu]$ является просто суммой дебаевской и эйнштейновской функций

$$[E_\nu] = D(\theta_1) + E(\theta_2) + E(\theta_3) + \ldots$$

При температурах, приближающихся к точке твердого тела, смещения атомов относительно их равновесных положений больше не подчиняются закону Гука, восстанавливающие силы более не пропорциональны смещению. Появляющиеся в результате ангармонические колебания решетки добавляют линейно зависящий от температуры член к выражению для удельной теплоемкости

$$C_V = 3R + \alpha T.$$

Практически, однако, редко удается выделить этот эффект из ряда других процессов, приводящих к увеличению удельной теплоемкости по сравнению с законом Дюлонга и Пти.

Другие источники теплосодержания твердого тела

Энергия атомов и молекул в кристаллической решетке может возрастать не только за счет увеличения энергии колебаний, но также и в результате ряда других процессов. Такие изменения энергии атомов весьма существенны для теории строения решетки и непосредственно порождают кажущиеся отклонения от третьего закона термодинамики.

Одним из таких эффектов, наиболее простым для расчета, был эффект, рассмотренный впервые Шоттки. Он может иметь место у таких твердых тел, атомы или молекулы которых могут находиться в двух различных энергетических состояниях. Обозначим эти состояния через *1* и *2*, а разность их энергий — через ε. Предположим, что значение ε для любого атома не зависит от состояния соседних атомов, т. е. от числа атомов, находящихся уже в высшем энергетическом состоянии. Хотя такие случаи редко реализуются на практике, но вычисление показывает некоторые характерные черты, свойственные почти всем энергетическим переходам, даже когда они значительно более сложны.

Если энергия перехода ε не зависит от числа N_2-атомов в высшем энергетическом состоянии, то отношение N_2 к числу атомов в низшем энергетическом состоянии N_1 дается больцмановским выражением

$$\frac{N_2}{N_1} = qe^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

где q — отношение статистических весов двух состояний. Благодаря тому, что часть атомов может находиться в высшем энергетическом состоянии, энергия твердого тела в этом случае несколько увеличивается. Средняя энергия на молекулу происходит от этого эффекта и составляет

$$\varepsilon = \frac{N_2\varepsilon}{N_1 + N_2} = \frac{\varepsilon q e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 + qe^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}.$$

Возникающая вследствие этого добавочная теплоемкость C_{VS} будет

$$C_{VS} = \varepsilon \frac{dN_2}{dT} = q \frac{\varepsilon^2}{kT^2} \frac{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(1 + qe^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^2}.$$

График этой добавочной удельной теплоемкости приведен на рис. 5.

Как и для всякой добавочной удельной теплоемкости, возникающей за счет энергии переходов в твердом теле, максимальное значение C_{VS} наблюдается вблизи характеристической температуры $\Theta \approx \frac{\varepsilon}{k}$, и C_{VS} падает до нуля как выше, так и ниже этой температуры.

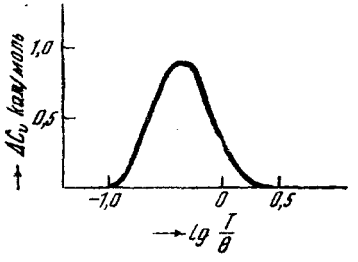

Рис. 5.

Непосредственное интегрирование или априорное вычисление показывает, что максимальная добавка к энергии E и теплосодержанию H, обязанная этому эффекту, составляет просто $\frac{Nq\varepsilon}{(1+q)}$ на грамм-молекулу, так как при $T >> \Theta$

$$N_2 = qN_1.$$

Если такие переходы имеют место при температурах ниже, чем наименьшие температуры, при которых измерялись теплоемкости, то значение теплосодержания, вычисленное из измерения удельной теплоемкости, будет меньше истинного на величину

$$\frac{Nq\varepsilon}{1+q}.$$

Однако это означало бы, что характеристическая температура $\Theta = \frac{\varepsilon}{k}$ значительно ниже наименьшей температуры измерений и, следовательно, ε очень мало. Поэтому из-за рассматриваемого эффекта не может возникнуть серьезных ошибок при вычислении теплосодержания.

Совсем иначе дело обстоит при вычислении других термодинамических функций, таких, как, например, энтропия. Добавочная энтропия, связанная с эффектом Шоттки, может быть вычислена из интеграла

$$\Delta S = \int C_{VS} d(\ln T),$$

и если интеграл берется от 0 до ∞ (практически просто по всей области температур, где C_{VS} заметно отлично от нуля; стр. 44), то окончательно

$$\Delta S = R \ln (q - 1).$$

Как бы ни было мало значение ε и, следовательно, как бы ни была низка температура, при которой происходят переходы, все же, если эффект Шоттки не был учтен и теплоемкости не были измерены вплоть до достаточно низких температур, вычисленные из тепловых данных значения энтропии будут меньше истинных на величины

$$R \ln 2, \quad R \ln 3, \ldots$$

для $q = 1, 2, 3 \ldots$

Эти вычисления для простейшего случая переходов в твердом теле могут быть сравнены с опытом двояким путем.

Добавочная удельная теплоемкость налагается на нормальную кривую, соответствующую колебаниям решетки. Для кубической решетки нормальная кривая соответствует дебаевской функции с постоянной Θ. Поэтому из экспериментальных данных можно с достаточной точностью вычислить C_{VS}. Результаты приведены в следующей табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Вещество	ε *кал/моль*	Θ (Шоттки)	Θ (Дебай)
Алмаз	2,120	1,070	1,840
Кварц	490	246	
Серый свинец	137	69	
Литий	407	205	
Натрий	189	95	159
Калий	117	59	99,5

Дополнительной проверкой теории может служить то, что поскольку этот переход не приводит к изменению объема (изменение энергетического состояния одного из атомов не влияет на соседние), коэфициент расширения подчиняется правилу Грюнейзена

$$\frac{dV}{dT} = Y \cdot K_0 \cdot C_V,$$

где C_V — дебаевская удельная теплоемкость, получаемая вычитанием C_{VS} из экспериментального значения теплоемкости, и K_0 — сжимаемость.

Применимость теоретической кривой Дебая для вычисления аномалий сомнительна[9], однако в некоторых случаях при тех температурах, при которых дебаевская удельная теплоемкость мала, при этом, повидимому, не возникает серьезных ошибок. Так например, кристаллический сульфат гадолиния обнаруживает Шоттки-эффект, удельная теплоемкость твердого сульфата гадолиния подчиняется закону T^3 вплоть до 7° K, но ниже этой температуры кривая удельной теплоемкости начинает итти вверх до тех пор, пока при 1°, 6 K удельная теплоемкость не становится в 500 раз больше значе-

ния, требуемого законом T^3. В этом случае существование энергетических переходов находит удовлетворительное физическое объяснение.

Ион Ga^{+++} находится в состоянии ${}^8S_{\frac{7}{2}}$, т. е. в отсутствии внешних электрического и магнитного полей существует восьмикратное вырождение. Взаимодействие с неоднородным электростатическим полем кристаллической решетки снимает вырождение. Это означает, что имеется восемь энергетических уровней, лежащих близко друг к другу. Разность их энергий $\Delta E \approx 0{,}52$ *кал/моль*. Следовательно, вблизи температуры, для которой $RT = 0{,}52$ *кал*, наиболее высокие уровни постепенно пустеют.

Аналогичный эффект замечен и для теплоемкости твердого (орто-, пара-) водорода; он соответствует наличию в твердом теле трех различных энергетических уровней ($\Delta E \approx 7{,}5$ *кал*). С термодинамической точки зрения наиболее важными случаями эффекта Шоттки являются те, в которых переходы происходят при температурах, лежащих ниже наименьшей температуры, при которой производились еще измерения. В этом случае наличие эффекта Шоттки ведет к кажущимся отклонениям от третьего закона термодинамики.

ТАБЛИЦА 5

Газ	Разность на моль	
N_2	−0,07	0,20[1]
CO_2	0,32	0,27[2]
CO	1,06	0,25[3]
	1,12	0,10[3]
N_2O	0,90	0,32
NO	0,75	0,10

[1]) В пределах экспериментальных ошибок.
[2]) Сомнительно.
[3]) Наблюдаются две разности.

Следующая таблица 5 [10] дает разности между энтропией некоторых газов, вычисленной из кривых давления паров или химического равновесия, и их энтропией, вычисленной при помощи интеграла

$$\int C_p d\,(\ln T),$$

в предположении, что отвердевший газ подчиняется тепловой теореме.

Для того чтобы оценить значение табл. 5, следует заметить, что $R \ln 2 = 1{,}4$ и что положительные разности во втором столбце показывают, что при вычислении энтропии из тепловых данных была опущена некоторая часть ее (стр. 64). Это приводит к кажущимся отклонениям от тепловой теоремы ожидаемого порядка величины. Следовательно, эта таблица показывает, что молекулы CO, N_2O и NO в твердом состоянии при температурах ниже наименьших температур измерений претерпевают некоторый переход. Принимая во внимание, что атомы каждой из этих молекул очень сходны, хотя и не идентичны, можно притти к заключению, что при обычных температурах молекулы расположены в кристалле

совершенно беспорядочно, например, как CO, OC и т. д. При очень низких температурах разность энергии между размещением

C—O C—O C—O C—O
C—O C—O C—O C—O
C—O C—O C—O C—O

и произвольным размещением

C—O O—C C—O C—O
O—C O—C O—C C—O
C—O C—O C—O O—C

сравнима с kT и вызывает переход в низшее состояние с соответствующей убылью энергии и энтропии.

Эффект хлористого аммония

Когда переход на высший энергетический уровень не независим от соседних атомов, возникает осложнение, которое затрудняет точный статистический расчет. Это происходит благодаря тому, что разность энергий между двумя состояниями зависит от числа молекул, уже находящихся в высшем состоянии. Кроме того, благодаря изменившемуся взаимодействию между соседями переход сопровождается изменением объема и изменениями в инфракрасном поглощении кристалла.

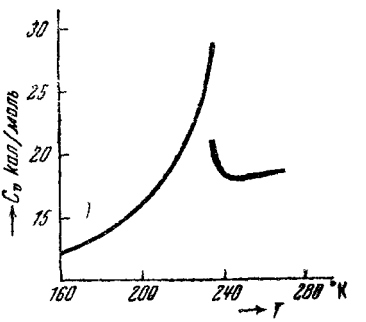

Рис. 6.

График (рис. 6) показывает добавочную удельную теплоемкость, накладывающуюся в этом случае на нормальную кривую. Такого рода эффекты обнаруживаются в большинстве аммонийных солей вблизи 230° K, а также в ряде других веществ, как то: FeO (185° K), Fe_3O_4 (115° K), MnO (116° K), MnO_2 (93° K) *n*-бутиловая кислота (221° K), HBr (88° K), HJ (70° K и 120° K), CH_4 (20° K), и также гидридами, как то: SiH_4, HF, PH_3, H_2S, но не H_2O [11].

Одно объяснение, предложенное Фаулером, представляется пригодным в случае водородных соединений. Оно состоит в том, что при температурах, меньших температуры перехода, асимметричные ионы ориентированы в кристалле в определенных направлениях.

Однако когда с возрастанием температуры ионы получают кинетическую энергию колебаний, большую, чем максимальная энергия взаимной ориентации, они начинают свободно вращаться. Ясно, что ориентирующие силы, действующие на ион, окруженный

уже вращающимися соседями, меньше, чем силы, действующие, когда эти соседи сами ориентированы. Это объясняет, почему энергия перехода зависит от числа ионов, уже находящихся в высшем состоянии. Происходящая от этих взаимодействий аномальная удельная теплоемкость возрастает гораздо круче, чем для Шоттки-эффекта.

Подтверждением этой точки зрения служит возрастание симметрии кристалла выше точки перехода. Подобным же образом наблюдающееся изменение объема обусловлено уменьшением взаимодействия между ионами. Наконец, эта гипотеза подтверждается тем, что различные аммонийные соли обнаруживают рассматриваемый эффект приблизительно при одной и той же температуре. Для других веществ температура перехода оказывается тем ниже, чем более симметричны молекулы вещества. Так например, в H_2O, обладающей молекулами с весьма правильной структурой, эффект вовсе отсутствует, а в H_2S, напротив, наблюдается.

В то же время любое изменение энергии перехода, обусловленное действием атомов, занимающих уже состояния с бо́льшей энергией, приводит к кривым удельной теплоемкости подобного вида. Примерами этого могут служить переходы от ферромагнетизма к парамагнетизму или от упорядоченных к неупорядоченным сплавам, которые будут рассмотрены ниже.

Ритмические изменения, происходящие в окислах при такого рода переходах, еще не были разъяснены. Во всяком случае сомнительно, чтобы эти изменения состояли в переходе взаимноориентированных ионов к свободному вращению, как в случае водородсодержащих соединений.

Влияние таких аномалий удельной теплоемкости на термодинамические функции подобно влиянию переходов Шоттки, но не так доступно для вычисления.

Общая теория удельных теплоемкостей вблизи точки перехода

С точки зрения формальной термодинамики точка перехода вещества из одного состояния в другое может быть изображена как пересечение кривых свободной энергии обоих состояний. Хорошо известным случаем фазового перехода является таяние льда. График (рис. 7) показывает пересечение F-, P-, T-поверхностей для льда и воды в плоскости $F - T$, соответствующей $P = 1$ *am*.

Состояние с более низкой свободной энергией является более устойчивым, и так как кривые пересекаются при 0° С, то в этой точке имеет место спонтанный переход от льда к воде.

Хотя свободная энергия на единицу массы (или на моль, если для обеих фаз пользуются одними и теми же молярными единицами) в этой точке равновесия одна и та же, но энтропия и теплосодержание двух состояний различны; поэтому переход льда в воду сопровождается поглощением тепла, так называемой скрытой теплоты плавления.

Даже в случае плавления такое формальное рассмотрение точки перехода не вполне адэкватно, как это показывают эксперименты с удельной теплоемкостью льда вблизи точки плавления [12]. Рис. 8 иллюстрирует наблюдавшийся резкий рост удельной теплоемкости. При этом область температур, в которой наблюдалось это возрастание теплоемкости, сужалась по мере очищения изучавшегося образца от примесей.

Это возрастание теплоемкости несколько напоминает эффект хлористого аммония, однако его статистическая интерпретация, конечно, совсем иная. Именно, необходимо принять во внимание роль примесей и загрязнений, имеющихся в плавящемся образце.

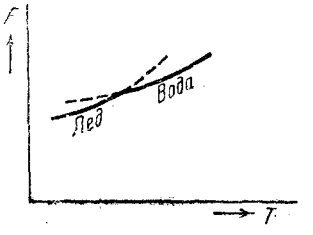

Рис. 7.

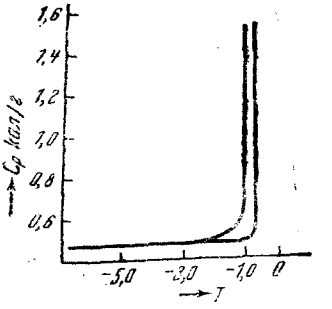

Рис. 8.

Пусть ΔT_m — полное понижение температуры плавления, обусловленное наличием примеси с концентрацией C_0. Тогда, если выполнен закон Рауля, то ΔT_m пропорционально концентрации примеси.

Обозначим через ΔT понижение температуры плавления при расплавлении части X вещества.

Если не образовывалось никаких твердых растворов, то ΔT соответствует понижению температуры плавления раствора с концентрацией $\frac{C_0}{X}$.

Таким образом имеем

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_m} = \frac{1}{x}.$$

Если L — скрытая теплота перехода, то для плавления части X вещества потребуется $Q = L \cdot X = L \cdot \frac{\Delta T_m}{\Delta T}$.

Отсюда для аномальной удельной теплоемкости ниже точки плавления, обусловленной наличием примесей, получим

$$\Delta C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{\Delta T_m}{(\Delta T)^2} L,$$

так как

$$\frac{d\Delta T}{dT} = 1.$$

Это простое выражение находится в согласии с тем опытным фактом, что кривые удельной теплоемкости становятся круче по мере того, как лед очищается. Однако эксперименты оставляют неразрешенным вопрос, в какой мере резок может быть переход из совершенно чистого твердого тела в жидкость. Рост удельной теплоемкости перед истинной точкой плавления повлек бы аномально быстрое изменение наклона поверхностей F, P и T вблизи точки перехода. Поскольку, однако, имеет место выделение скрытой теплоты, эти поверхности должны пересекаться под некоторым углом. Кроме явления плавления, известно большое число других переходов в твердом теле, которые происходят только в некотором диапазоне температур, как, например, переходы ферромагнетизма в парамагнетизм и упорядоченного в неупорядоченный сплав. Такие изменения не могут рассматриваться с помощью поверхностей свободной энергии, без введения добавочной степени свободы, вроде степени спонтанного намагничивания или спонтанного упорядочения в твердом теле, и для правильной интерпретации явлений требуется статистическое рассмотрение.

Переход из неупорядоченных в упорядоченные твердые растворы

Выше указывалось уже (стр. 59), что смеси, повидимому, не подчиняются тепловой теореме и что в некоторых твердых растворах благодаря упорядочению атомов в решетке энтропия может уменьшаться. Этот эффект наблюдался для таких сплавов, как латунь, Fe_3Al, Cu_3Pd, Cu_3Pt, CuAu и т. д. Рентгенографические исследования показывают, что выше определенной температуры чистые металлы и твердые растворы имеют кубическую решетку с центрированными гранями. При достаточно медленном охлаждении сплавов ниже температуры перехода возникает новая „подструктура“, состоящая в том, что случайное размещение атомов в узлах кубической решетки заменяется упорядоченным размещением, при котором все атомы одного сорта занимают одинаковое положение, например, все атомы Cu на вершинах куба и атомы Au в центрах граней. Наличие упорядочения может также быть выведено из других изменений физических свойств. Например, электрическое сопротивление убывает, тогда в твердом теле образуется „подструктура“.

С точки зрения термодинамики и статистики процесс упорядочения является энергетически выгодным и поэтому становится спонтанным при достаточном охлаждении. Он, однако, влечет за собой уменьшение энтропии и, в этом смысле, противопоставляется тепловому движению, стремящемуся внести беспорядок и, тем самым, увеличить энтропию тела. Поэтому процесс упорядочения может играть существенную роль только при таких температурах, при которых выигрыш в энергии за счет упорядочения велик по сравнению со средней тепловой энергией атомов. Только для некоторых сплавов эти температуры достаточно высоки, чтобы

соответствующие перемещения атомов произошли в измеримый промежуток времени.

Простое формальное рассмотрение было дано Брэггом и Вилиамсом [13]. Во-первых, необходимо определить степень упорядочения в твердом растворе. Это может быть сделано несколькими способами; один из них использует понятие „замещения". Будем исходить из кубической решетки, построенной целиком из атомов сорта B. Образование твердого раствора заключается в замещении некоторого числа n из этих атомов атомами сорта A. Если r-тая часть замещающих атомов находится в тех положениях, которые задаются подструктурой для атомов сорта A, то будет иметься nr положений упорядоченности α и $n(1-r)$ положений неупорядоченности β. Степень упорядоченности S определяется следующим образом.

Пусть p есть вероятность того, что положение упорядоченности α будет занято посредством замещения атома сорта A, который должен в нем находиться в состоянии упорядочения, атомом сорта B.

Тогда

$$S=\frac{p-r}{1-r},$$

т. е. при $p=1$ $S=1$ (полный порядок),
$p=r$ $S=0$ (полный беспорядок).

Возрастание потенциальной энергии $V=V(S, T)$ при переходе замещающего атома из положения β в положение α будет, при постоянной температуре, функцией от числа атомов сорта A, уже находившихся в положениях α. Распределение атомов, соответствующее nr-замещениям $(B\to A)$ среди n мест, дает nr-положений упорядоченности α. В любой момент число наличных положений упорядоченности α равно

$$nr-pnr$$

и число наличных положений β

$$n(1-r)-(1-p)nr.$$

Предполагая больцмановское распределение атомов между состояниями, получаем

$$\frac{p}{1-p}=\frac{r(1-p)}{(1-2r+pr)}e^{\frac{V}{kT}}.$$

Если $r=\frac{1}{2}$, например для Fe_3Al, для которого только центры куба являются положениями упорядочения, и полагая $x=\frac{V}{kT}$, то

$$S=\operatorname{tg h}\frac{x}{4}.$$

Чтобы получить количественное решение, необходимо сделать предположения в виде V. Предположим, что V пропорционально

степени упорядоченности

$$V = V_0 \cdot S,$$

чтобы учесть взаимодействие с соседними атомами. Предположим, далее, для простоты, что V не зависит от температуры, так как в рассматриваемой области температур отсутствует большое расширение решетки.

В состоянии равновесия степень упорядоченности S_e задается пересечением кривых

$$V = V_0 S \quad \text{и} \quad S = \operatorname{tg h} \frac{V}{kT},$$

т. е.

$$S_e = \operatorname{tg h} \frac{S_e V_0}{kT}.$$

Это уравнение дает быстрое возрастание S_e вблизи критической температуры

$$T_{кр} = \frac{V_0}{4k},$$

выше которой $S_e \approx 0$. Для Fe_3Al

$$T_{кр} = 833^\circ \text{K}, \quad V_0 = 0{,}29 \text{ V}.$$

Изменения энергии, связанные с изменениями S_e, могут быть оценены следующим образом:

$$dp = (1 - r)\, dS;$$

$$dE = Vnr dp = V_0 Snr (1 - r)\, dS,$$

и чуть ниже критической температуры для S_e приближенно имеем

$$S_e^2 = \frac{3(T_{кр} - T)}{T_{кр}}.$$

Дифференцируя, получаем

$$2S_e dS_e = -\frac{3dT}{T_{кр}}.$$

Подставляя dS из предыдущего уравнения, имеем

$$\frac{dE}{dT} = \Delta C_V = 6nrk(1 - r).$$

Для $r = \frac{1}{2}$ максимальное значение $r\,(1 - r)$ дает $\Delta C_{V\max} = \frac{3}{2}\, nk$. Для Fe_3Al имеются все $n = \frac{1}{4}\, N$ перемещений на N атомов обоих металлов, так что аномальная удельная теплоемкость может возрасти до $\frac{1}{8}$ значения Дюлонга и Пти для теплоемкости, связанной с колебаниями решетки. Более детальное рассмотрение пока-

зывает, что исчезновение упорядочения выше $T_{кр}$ менее быстро, чем это следует из уже данного простого рассуждения, так что выше $T_{кр}\,\Delta C_V$ спадает гораздо медленнее, чем это было показано.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nernst, Göttinger Nachrichten, **1906**, 1.
2. Keesom, Physik. Z., **35**, 939, 1934.
3. Eucken a. Fried, Z. Physik, **29**, **36**, 1924.
4. Coleman a. Egerton, Phil. Trans., **234**, 177, 1935.
5. Nernst, The New Heat Theorem.
5a. Fowler, Statistical Mechanics, 2nd ed. Cambridge, 1936.
6. Landolt-Börnstein, Tabellen, 5th ed.
7. Blackman, Proc. Roy. Soc., A **148**, 365, 1935.
8. Nernst u. Lindemann, Z. Electrochem., **17**, 817, 1911.
9. Fowler, Bakerian Lecture, Proc. Roy. Soc., **151 A**, 1, 1935.
10. Clusius, Nature, **132**, 775, 1932.
11. Landolt-Börnstein, Tabellen, 5th ed.
12. Dickinson a. Osborne, Bull. Bur. Stand., **12**, 69, 1915.
13. Bragg a. Williams, Proc. Roy. Soc., A **145**, 699, 1934.

(Окончание в следующем номере)