

536.7
п37 X

Депозитарий

Б.С.Л.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПОСОБИЯ ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

М. ПЛАНК



ТЕРМОДИНАМИКА

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО
А. Н. ФРУМКИНА

53
П. 585.

2025551
Читано

28042

6 В

Научно-Технической Секцией Государственного Ученого Совета
рекомендовано в качестве пособия для высших учебных заведений

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

Читано

Выдана на дог.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНИНГРАД—МОСКВА

ПРОВЕРЕНО
1953 г.

3150

★
В О Е Н Н А Я
ТИПОГРАФИЯ
Управ. Р.-К. К. А.
Пл. Урицкого, 10.
Ленинградский
Губдпт № 11563.
Тираж 5.000—22.
З а к а з № 772.



ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ.

Первым побуждением к составлению настоящей книги явились неоднократные просьбы, с которыми ко мне обращались, издать сборник моих статей из области термодинамики или же переработать их в одно целое. Несмотря на то, что первый способ является наиболее простым, я все же решился на переработку всего материала, ибо таким образом представлялась возможность, путем соответствующего расширения трактуемой темы, охватить в едином изложении всю область термодинамики. Правда, тем самым книга теряет характер исследовательской работы и приближается к типу учебника, предназначенного для всякого, кто прошел начальный курс физики и химии и знаком с элементами дифференциального и интегрального исчисления.

Числовые данные, использованные в примерах, иллюстрирующих применение теории, взяты почти полностью из оригинальных работ; лишь несколько особенно часто определявшихся величин позаимствованы из компилятивных таблиц, главным образом из руководства Колярауша (*Leitfaden der praktischen Physik*). Я должен, однако, подчеркнуть, что отдельные числа, несмотря на тщательный подбор, все же подвергались далеко не такой строгой критической обработке, как приведенные теоремы и выводы общего характера.

В развитии термодинамики до нашего времени можно ясно отличить три различных метода исследования. Первый из них глубже всего проникает в сущность рассматриваемых процессов; он был бы несомненно наиболее совершенным, если бы удавалось его строго провести. Он соответствует той точке зрения, по которой теплота вызывается определенными движениями химических молекул и атомов, рассматриваемых как дискретные массы;

в случае газообразных тел движения эти относительно просты, в то время как свойства твердых и жидких тел пока удастся изобразить лишь в общих чертах. Эта кинетическая теория подверглась со времени ее основания Джаулем, Уатерстоном, Кренигом и Клаузиусом значительному расширению и углублению особенно благодаря трудам Максвелла и Больцманна; однако в настоящее время она, повидимому, встретила непреодолимые пока препятствия, заключающиеся не только в чрезвычайной сложности математической разработки принятых гипотез, но прежде всего в принципиальных трудностях, связанных с механическим толкованием термодинамических начал, которых мы здесь не будем касаться.

Таких специальных трудностей избегает второй метод термодинамики, разработанный главным образом Гельмгольцом; последний ограничивается важнейшим допущением механической теории тепла, согласно которому тепло сводится к движению, но при этом пока принципиально отказывается от конкретизирования представлений о природе этих движений. Такой подход более надежен, чем первый; он дает также полностью то философское удовлетворение, которое свойственно вообще механическому пониманию природы, но фундамент, который он воздвигает, пока недостаточно широк, чтобы можно было построить на нем детальную теорию. Все, чего можно достигнуть с помощью этого метода, исчерпывается подтверждением нескольких общих законов, известных уже из непосредственного наблюдения.

Наиболее плодотворным оказался до сих пор третий термодинамический метод. Этот метод существенно отличается от предыдущих тем, что он не выставляет на первый план механическую природу тепла и вместо определенных представлений о сущности теплоты исходит непосредственно из нескольких данных наблюдения весьма общего характера, а именно из обоих так называемых начал термодинамики. Отсюда получается уже чисто логическим путем целый ряд новых теорем физики и химии, нашедших широкое применение и подтвердившихся без исключения на опыте.

Этот последний метод, который исключительно применяется в данной книге и, повидимому, лучше всего соответствует нынешнему состоянию науки, не следует, однако, рассматривать как окончательный; по всей вероятности, когда-нибудь в будущем он дол-

жен будет уступить место механической или, может быть, даже электромагнитной точке зрения. Ибо хотя в течение некоторого периода может представляться целесообразным рассматривать отдельные явления природы: теплоту, движение, электричество и т. д., как качественно различные и отложить вопрос о возможной между ними внутренней связи, все же со временем должно одержать верх наше стремление к единому воззрению на природу, построенному на механической или какой-либо другой основе, получившее столь мощный импульс благодаря открытию закона сохранения энергии; ведь даже и в наше время отказ от допущения единой сущности всех физических процессов означал бы и отказ от понимания целого ряда уже известных зависимостей между различными явлениями природы. Тогда, конечно, не были бы поколеблены те данные, которые были выведены из обоих начал учения о теплоте; оба эти начала лишь не являлись бы уже самостоятельными, а подлежали бы выводу из других еще более общих законов. Однако сейчас еще нельзя указать того далекого будущего, когда удастся пройти длинный путь, ведущий к этой цели.

Берлин, апрель 1897 г

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ.

Многочисленные и ценные исследования, которыми обогатилась термодинамика со времени появления первого издания этой книги, значительно увеличили обилие известных фактов, особенно в области физической химии, не затрагивая, однако, несколько основ теории. Так как данный труд посвящен главным образом изложению последней и приведенные здесь специальные применения носят больше характер поясняющих примеров, то новая обработка материала казалась мне излишней, и я ограничился поправкой отдельных числовых данных, а в остальном лишь тщательно проверил выводы более общего характера. При этом я нашел целесообразным ввести ряд мелких изменений и прибавлений, на которые отчасти мне любезно указали мои коллеги.

В связи с заключительным положением предисловия к первому изданию, я позволю себе еще заметить, что теория тепла

за это время сделала значительный шаг вперед по намеченному там пути. Новые результаты исследований в области теории излучения, говоря о которых достаточно упомянуть имена В. Вина, Ф. Пашена, О. Луммера, Э. Прингсгейма, Г. Рубенса и Ф. Курлбаума, все яснее показывают, что точно так, как первое начало термодинамики представляет лишь одну сторону универсального закона сохранения энергии, так и второе начало — принцип увеличения энтропии — не обладает самостоятельным значением, а может быть исчерпывающе понято лишь в том случае, если проследить его корни, согласно взгляду, обоснованному Клаузиусом и Максвеллом и развитому главным образом Больцманом, — в известных теоремах теории вероятности. По этому взгляду энтропия природного состояния в общем случае равна логарифму „вероятности“ данного состояния, помноженному на универсальную постоянную, обладающую размерами энергии, деленной на температуру. Ближайшее рассмотрение этого отношения, которое глубже, чем до сих пор было возможно, вникает в сущность молекулярных процессов, а также и процессов лучеиспускания, привело бы нас за установленные а priori пределы данной книги и не вошло поэтому в нее. Я полагаю, однако, заняться им в отдельной книге.

Берлин, январь 1905 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ.

План изложения и расположения материала сохранен также и в новом издании. Однако кроме повторной проверки всех числовых данных, в нем разбросан по всей книге ряд новых пояснений и прибавлений, на целосообразность которых мне при том или ином случае было указано. Из таких мест я приведу здесь, например: закон о соответствующих состояниях, определение молекулярного веса, доказательство второго начала, характеристическую термодинамическую функцию, теорию эффекта Джауля-Томсона, испарение смесей жидкостей. Дальнейшие указания я буду принимать всегда с особой благодарностью. Расширением существенным, обладающим принципиальным значением, является, однако, введение теоремы В. Нерста, установленной

им в 1906 г. Если бы эта теорема, что, повидимому, вероятно, нашла себе всестороннее подтверждение, то термодинамика тем самым обогатилась бы новым принципом, значение которого не только в практическом, но и в молекулярно-теоретическом отношении пока еще даже трудно обозреть.

Для того, чтобы существенное содержание этой новой теоремы можно было изложить в чистой, возможно более пригодной для экспериментальной проверки, форме, по моему мнению необходимо пока совершенно оставить в стороне ее значение для атомной теории, которое в данное время еще отнюдь не ясно; эта точка зрения вполне соответствует тому методу, который вообще находит применение в данной книге. С другой стороны, я считал нужным дать теореме для облегчения и расширения ее применений возможно более общую формулировку, при чем я пошел — не только в отношении формы, но также и содержания — несколько дальше Нернста. Я указываю на это здесь для того, чтобы, в случае, если более общая формулировка не подтвердилась бы, первоначальная форма, приведенная Нернстом, все же могла сохранить свое значение.

Берлин, ноябрь 1910 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ.

К пятому изданию я опять переработал все содержание книги, в особенности главу о теореме Нернста, которая за это время нашла всестороннее подтверждение, именно в ее самой расширенной формулировке, и может считаться таким образом прочным достижением теории.

Ее атомистическое значение, которое находит свое выражение в тесной связи с гипотезой о квантах, конечно, не может быть рассмотрено в рамках настоящей книги.

Берлин, март 1917 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ШЕСТОМУ И СЕДЬМОМУ ИЗДАНИЯМ.

Из дополнений, которые приведены в новом издании, я упомяну здесь о теории понижения точки замерзания сильных электролитов, установленной Гошем (Калькутта), которая, повидимому, объясняет являвшиеся долгое время загадочными отклонения от закона разведения Оствальда (§ 273), а также уравнение состояния твердых тел Дебая, которое дает выражение как температурной зависимости теплоемкости тел, так и теоремы Грюнайзена о термическом коэффициенте расширения (§ 285).

Берлин—Груневальд, февраль 1921 г. и июль 1922 г.

Автор.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

ОСНОВНЫЕ ФАКТЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ТЕМПЕРАТУРА.

1. Понятие „теплота“ возникает из того ощущения, которое дает нам непосредственное представление о различии между теплым и холодным при прикосновении к телу; но количественная, пригодная для науки мера теплового состояния тела не может быть выведена из непосредственного ощущения, дающего результаты лишь качественные и изменяющиеся в зависимости от внешних условий. Для этой цели пользуются другим явлением, которое, согласно опыту, наступает во всех телах одновременно с нагреванием, если внешнее давление остается постоянным, и которое обладает тем преимуществом, что поддается точному измерению, а именно изменением объема. У большинства веществ объем при нагревании увеличивается. Таким образом является возможность решать, нагревается ли тело или охлаждается, не только непосредственным прикосновением, но и чисто механическим наблюдением, при чем последний способ допускает гораздо большую точность. Можно так же точно указать, когда какое-либо тело принимает снова то тепловое состояние, в котором оно находилось когда-то ранее.

2. Если привести в соприкосновение два тела, которые наощупь сильно отличаются по своему тепловому состоянию, например горячую металлическую массу и холодную воду, то оказывается всегда, что более теплое тело охлаждается, а более холодное нагревается, и так до известного предела, при котором дальнейшее изменение прекращается. Тогда говорят, пользуясь выражением, заимствованным из механики: оба тела находятся в тепловом равновесии. Такое тепловое равновесие, как показывает опыт, всегда наступает в конце концов не только в случае двух, но и в случае любого количества тел с различным тепло-

вым состоянием, приведенных каким угодно способом во взаимное соприкосновение. Отсюда непосредственно вытекает следующая важная теорема: Если тело A находится в тепловом равновесии с двумя другими телами B и C , то B и C находятся также в тепловом равновесии между собой. Действительно, если тела A , B , C присоединить одно к другому в виде кольца, т.-е. так, чтобы каждое из трех тел касалось двух других, то тепловое равновесие устанавливается, согласно предположению, в местах соприкосновения (AB) и (AC) , а следовательно и в (BC) , ибо в противном случае никакое общее тепловое равновесие не было бы возможно, что противоречило бы результату наблюдений, выраженному в предыдущей теореме.

3. На этом основывается возможность сравнения теплового состояния двух каких-либо тел B и C , не приведенных в непосредственное соприкосновение. А именно, каждое тело в отдельности приводится в соприкосновение с выбранным пока произвольно телом A (например некоторым количеством ртути в резервуаре с узкой трубкой), служащим измерительным прибором; наблюдая каждый раз объем A , можно решить, находятся ли B и C в тепловом равновесии или нет, и в последнем случае — какое из двух тел теплее. Тепловое состояние тела A и вместе с тем каждого тела, находящегося с A в тепловом равновесии, можно просто определить объемом тела A или также, как это обычно принято, разностью между объемом A и произвольно установленным „нормальным объемом“, т.-е. тем объемом, который принимает тело A в тепловом равновесии с льдом тающим при атмосферном давлении. Если единица этой разности объемов выбрана так, что последняя становится равной 100, когда A находится в тепловом равновесии с парами кипящей при атмосферном давлении воды, то эта разность объемов называется температурой (в градусах Цельсия) по термометру с термометрическим веществом A . Итак, два тела равной температуры находятся всегда в тепловом равновесии, и обратно.

4. Температурные показания двух различных термометрических веществ, вообще говоря, никогда не совпадают, кроме как при 0° и 100° , поэтому данное до сих пор определение температуры является в значительной мере произвольным. Произвольность эта может быть пока устранена лишь до известной степени, на основании того наблюдения, что различные газы, в особенности же

трудно сгущаемые, как водород, кислород, азот, окись углерода и все так называемые благородные газы, дают в качестве термометрических веществ в пределах значительной области температур почти полное, достаточное при большинстве измерений, совпадение температурных показаний. Даже более того: и абсолютные величины расширения у этих газов одни и те же, иначе говоря, равные объемы этих газов при одинаковом нагревании расширяются всегда в одинаковой мере, если принять внешнее давление постоянным. Величина этого расширения при нагревании от 0° до 1° равна приблизительно $\frac{1}{273}$ части первоначального объема. Наконец, так как влияние внешнего давления на объем любого из этих газов также выражается очень простым законом, то можно заключить, что закономерности эти зависят от особенно простого строения соответствующих веществ, так что указываемую ими общую температуру рационально назвать просто температурой. Таким образом показания всех других термометров должны быть приведены к газовому термометру.

5. В тех случаях, когда необходима такая точность, что совпадение данных различных газовых термометров оказывается недостаточным, произвольность в определении температуры остается, ибо нет основания отдать предпочтение какому-нибудь определенному газу перед другими. Совершенно независимое от свойств отдельных тел определение температуры, годное для всех степеней тепла и холода, делается возможным лишь на основании второго начала теории тепла (см. ниже § 160 и след.). До тех пор речь будет идти только о таких температурах, которые определяются газовым термометром с достаточной точностью.

6. В последующем мы будем рассматривать преимущественно однородные, изотропные тела произвольной формы, внутри которых температура и плотность постоянны; мы будем считать, что тела эти находятся под постоянным давлением, действующим нормально по всей их поверхности, и сами, следовательно, производят такое же точно давление наружу. Поверхностные явления мы оставим при этом без внимания. Состояние такого тела определяется его химической природой, его массой M , объемом V и температурой t . Все другие свойства, характеризующие данное состояние, находятся в известной зависимости от вышеназванных, и в первую очередь давление, равномерно действующее как внутри тела, так и нормально к его поверхности. Давление p изме-

ряется силой, действующей на единицу поверхности, а следовательно в С. Г. С.-системе динами на квадрат. сантиметр (дина есть сила, которая, действуя в течение одной секунды на массу в один грамм, сообщает ей скорость, равную одному сантиметру в секунду).

7. На практике давление обычно измеряется в атмосферах, поэтому мы вычислим здесь значение одной атмосферы в абсолютной С. Г. С.-системе. Давление в одну атмосферу есть сила, с которой действует под влиянием собственной тяжести на свое основание столб ртути в 76 см. высоты и 1 кв. см. поперечного сечения, при 0° , в точке, находящейся на 45° географической широты. Последнее добавление существенно, так как вес, обусловленный земным притяжением, изменяется с переменной места. Объем столба ртути равняется 76, его масса, полученная умножением объема на плотность ртути при 0° , равна $76 \cdot 13,596$, а следовательно его вес, получаемый умножением массы на ускорение силы тяжести при 45° широты, равен:

$$76 \cdot 13,596 \cdot 980,6 = 1013250 \frac{\text{дин}}{\text{см.}^2} \text{ или } \frac{\text{грамм}}{\text{см. сек.}^2}.$$

Это и есть давление одной атмосферы, выраженное в С. Г. С.-системе. Если за единицу силы принять не дину, а, как это раньше было общепринято в механике, вес одного грамма при 45° географической широты, то давление одной атмосферы равнялось бы

$$76 \cdot 13,596 = 1033,3.$$

8. Давление изучаемого тела зависит, очевидно, лишь от его внутренних свойств, но не от его внешней формы и его массы; отсюда следует, что p , кроме температуры, зависит только от отношения массы M к объему V , т.-е. от плотности, или от обратной величины, равной объему единицы массы:

$$\frac{V}{M} = v.$$

Величину эту мы, как обычно, будем называть удельным объемом тела. Таким образом существует определенное, для каждого вещества характерное соотношение:

$$p = f(v, t),$$

называемое уравнением состояния вещества. Функция f в случае газов всегда положительна, в случае же жидких и твердых тел иногда может быть и отрицательной.

9. Идеальные газы. Уравнение состояния имеет наиболее простую форму для тех веществ, которыми мы воспользовались выше в § 4 для определения температуры и которые, поскольку они дают совпадающие показания, называются „идеальными“ или „совершенными“ газами. А именно: при постоянной температуре по закону Бойля-Мариотта произведение из давления на удельный объем постоянно:

$$pv = \vartheta, \quad (1)$$

при чем ϑ , кроме как от природы газа, зависит только от температуры t .

Если же давление остается постоянным, то по определению, данному в § 3, температура пропорциональна разности соответствующего объема v и нормального объема v_0 , иначе говоря

$$t = (v - v_0) P, \quad (2)$$

где P зависит только от давления p . При этом, на основании ур. (1),

$$pv_0 = \vartheta_0, \quad (3)$$

где ϑ_0 — значение функции температуры ϑ при $t = 0$.

Наконец воспользуемся еще наблюдением, также уже приведенным в § 4, согласно которому величины расширения при нагревании от 0° до 1° для всех идеальных газов составляют одну и ту же часть α (приблизительно $\frac{1}{273}$) их объема при 0° (закон Гей-Люссака); иначе говоря, если мы положим $t = 1$, то $v - v_0 = \alpha v_0$, и ур. (2) переходит в следующее:

$$1 = \alpha v_0 P. \quad (4)$$

Исключая величины P , v_0 и v из ур. (1), (2), (3), (4), мы получаем следующее выражение для температурной функции:

$$\vartheta = \vartheta_0(1 + \alpha t),$$

которая оказывается линейной функцией, так что уравнение состояния (1) получает такой вид:

$$p = \frac{\vartheta_0}{v} \left(1 + \alpha t \right).$$

10. Это уравнение еще более упрощается, если переместить произвольно установленную в § 3 нулевую точку температуры на $1/\alpha$ градусов, т. е. принять температуру таяния льда равной не 0° , а $1/\alpha$ (приблизительно 273°). Действительно, если написать:

$$t + \frac{1}{\alpha} = T$$

(абсолютная температура) и для сокращения постоянную $\alpha\theta_0$ обозначить через C , то для уравнения состояния получается:

$$p = \frac{C}{v} \cdot T = C \frac{M}{V} \cdot T. \quad (5)$$

Введение абсолютной температуры сводится, в сущности, лишь к тому, что температура измеряется не разностью объемов, как в § 3, а самим объемом. На вопрос о физическом значении нулевой точки абсолютной температуры, напрашивающийся само собой, следует, очевидно, ответить, что ноль абсолютной температуры является той температурой, при которой идеальный газ при конечном объеме обладает нулевым давлением или при конечном давлении нулевым объемом. Для реальных газов это положение, однако, не имеет значения, ибо эти газы при достаточном охлаждении обнаруживают заметные отклонения друг от друга, а следовательно также и от идеального состояния. Насколько реальный газ и при средних изменениях температуры отклоняется от идеального состояния, можно, конечно, решить лишь пользуясь определением температуры, не связанным с каким-либо избранным веществом (сравни. § 5).

11. Постоянная C , характеризующая природу идеального газа, может быть найдена, если будет известен удельный объем для какой-нибудь пары значений T и p , например для 0° и атмосферного давления; значения постоянных C для различных газов, при одинаковых температурах и давлениях, очевидно, пропорциональны удельным объемам или обратно - пропорциональны плотностям $1/v$. Таким образом можно сказать: плотности всех идеальных газов, взятые при одинаковых температурах и одинаковых давлениях, находятся между собой в постоянном отношении. Соответственно, газы часто характеризуются постоянным отношением их плотности к плотностям некоторого нормального газа

при том же давлении и той же температуре (удельная плотность по отношению к воздуху или водороду). При 0°C ($T = 273$) и давлении в одну атмосферу, мы имеем следующие значения плотностей:

водород	0,00008988	грамм см. ³
кислород	0,0014291	"
азот	0,0012507	"
атмосферный азот	0,0012567	"
воздух	0,0012928	"
аргон	0,0017809	"

Отсюда легко вычислить соответствующие значения C в абсолютных единицах.

При помощи уравнения состояния какого-нибудь вещества вполне разрешаются все вопросы, касающиеся поведения данного вещества при произвольных изменениях температуры, объема и давления.

12. Соотношения при постоянном давлении. (Изобарные или изопьестические изменения.) Коэффициентом расширения называется отношение увеличения объема при нагревании на 1° к объему при 0° , т.-е. величина

$$\frac{v_{T+1} - v_T}{v_0},$$

при чем, так как объем, как правило, относительно медленно изменяется с температурой, вместо этого можно также взять величину

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{1}{v_0}.$$

Для идеального газа следует из уравнения состояния (5)

$$V_{T+1} - V_T = \frac{C \cdot M}{p} \quad \text{и} \quad V_0 = \frac{CM}{p} \cdot 273;$$

для коэффициента расширения газа получается, таким образом, значение $\frac{1}{273} = \alpha$.

13. Соотношения при постоянном объеме. (Изохорные или изопикнические или изостерные изменения.) Термическим коэффициентом давления называется отношение увеличения давления при нагревании на 1° к давлению при 0° , т.-е. выражение:

$$\frac{p_{T+1} - p_T}{p_0} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \frac{1}{p_0}.$$

Для идеального газа из уравнения состояния (5) следует, что

$$p_{T+1} - p_T = \frac{CM}{V} \quad \text{и} \quad p_0 = \frac{CM}{V} \cdot 273;$$

таким образом термический коэффициент упругости равен $\frac{1}{273}$, т.-е. коэффициенту расширения α .

14. Соотношения при постоянной температуре. (Изотермические изменения.) Коэффициентом упругости называется отношение бесконечно-малого увеличения давления к вызываемому этим увеличением сжатию единицы объема, т.-е. величина

$$dp : \left(-\frac{dV}{V} \right) = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \cdot v.$$

Для идеального газа из уравнения состояния (5) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \frac{CT}{v^2},$$

коэффициент упругости газа выражается, следовательно, через:

$$\frac{CT}{v} = p,$$

т.-е. равняется давлению.

Величина, обратная коэффициенту упругости, а именно отношение бесконечно-малого сжатия единицы объема к соответствующему увеличению давления:

$$- \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{1}{v}$$

называется коэффициентом сжатия.

15. Эти три коэффициента, характеризующие отношение вещества к изобарным, изохорным и изотермическим изменениям, не независимы между собой; для всякого вещества между ними существует определенное соотношение. Действительно, дифференцированием уравнения состояния получаем в общем случае:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \cdot dv,$$

при чем поставленные индексы, как обычно, обозначают ту переменную, которая при дифференцировании принимается за постоянную. Если положить $dp = 0$, то получается зависимость между дифференциалами dT и dv для изобарных изменений, которую можно написать в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} \quad (6)$$

Таким образом, для всякого состояния вещества можно любую из трех величин: коэффициент расширения, термический коэффициент давления, коэффициент сжатия, вычислить по двум другим данным величинам. Возьмем для примера ртуть при 0° и атмосферном давлении.

а Коэффициент расширения (§ 12) равен

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{1}{V_0} = 0,00018.$$

Коэффициент сжатия (§ 14), выраженный в атмосферах, равен

$$-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{1}{V_0} = 0,0000039.$$

Следовательно, по ур. (6) для термического коэффициента давления (§ 13), мы получаем в атмосферах:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{0,00018}{0,0000039} = 46,$$

т.-е. для сохранения постоянным объема ртути при нагревании от 0° до 1° требуется увеличение давления на 46 атмосфер.

§ 16. Смеси идеальных газов. Если различные произвольные количества одного и того же газа, находящиеся при одинаковой температуре и одинаковом давлении и первоначально разделенные перегородками, привести в соприкосновение, внезапно удаляя эти перегородки, то само собой понятно, что объем всей системы становится и остается равным сумме отдельных объемов. Если приведенные в соприкосновение газы отличаются по своей природе, то опыт показывает, что и в этом случае, если только температура и давление постоянны и одинаковы во всех точках, общий объем длительно остается равным сумме первоначальных отдельных объемов, хотя одновременно при этом и происходит медленный процесс смешения газов, — диффузия, который приходит к концу лишь тогда, когда состав смеси в каждой части пространства делается один и тот же, т.-е. когда смесь становится физически однородной.

§ 17. Относительно строения образовавшейся смеси можно сделать заранее два различных предположения. Можно



что при смешении каждый отдельный газ делится на бесчисленное множество малых частей, из которых каждая сохраняет неизменными свой объем и свое давление, и что эти малые части различных газов перемешиваются при диффузии, не проникая одна в другую; тогда и по окончании диффузии каждый газ имел бы свой прежний объем (парциальный объем), и все газы обладали бы одним и тем же общим давлением. Но можно также принять — и это представление окажется впоследствии (§ 32) единственно правильным, — что отдельные газы изменяются и проникают друг в друга также и в мельчайших частях своего объема, так что по окончании диффузии каждый отдельный газ, поскольку возможно вообще еще говорить о таковом, принимает объем всей смеси и следовательно находится под меньшим давлением, чем прежде. Вычислим теперь так называемые „парциальные давления“, т.-е. давления, которые следовало бы приписать отдельным газам, если бы каждый из них занимал весь объем, занимаемый смесью.

§ 18. Если обозначить отдельные газы при помощи числовых индексов, а температуру T и давление p оставить без индексов, то по уравнению состояния (5) до начала диффузии мы имеем:

$$p = \frac{C_1 M_1 T}{V_1}, \quad p = \frac{C_2 M_2 T}{V_2} \dots$$

Общий объем V , равный

$$V = V_1 + V_2 + \dots$$

согласно § 16 не изменяется при диффузии. Так как по окончании диффузии каждому отдельному газу мы приписываем весь объем V , то из ур. (5) и последних уравнений мы получаем для парциальных давлений следующие выражения:

$$p_1 = \frac{C_1 M_1 T}{V} = \frac{V_1}{V} \cdot p; \quad p_2 = \frac{C_2 M_2 T}{V} = \frac{V_2}{V} p \dots \quad (7)$$

Складывая эти соотношения, мы находим:

$$p_1 + p_2 + \dots = \frac{V_1 + V_2 + \dots}{V} \cdot p = p; \quad (8)$$

это и есть закон Дальтона (Dalton), гласящий, что в однородной смеси газов давление равно сумме парциальных давлений

всех отдельных газов. Одновременно мы видим, что

$$p_1 : p_2 : \dots = V_1 : V_2 : \dots = C_1 M_1 : C_2 M_2 : \dots, \quad (9)$$

т.е. парциальные давления отдельных газов относятся между собой, как объемы, занимаемые ими до диффузии, или как соответственные парциальные объемы, которые газы занимали бы в смеси, согласно первому предположению § 17.

§ 19. Уравнение состояния смеси, на основании ур. (8) и (7), выражается таким образом:

$$p = (C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots) \frac{p}{V};$$

$$p = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots}{M} \cdot \frac{M}{V} \cdot T,$$

и, следовательно, вполне соответствует уравнению состояния (5) идеального газа, характерная постоянная которого равна:

$$C = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots}{M_1 + M_2 + \dots}. \quad (11)$$

Поэтому исследованием уравнения состояния никогда нельзя выяснить, является ли идеальный газ химическим индивидуумом или смесью таковых.

§ 20. Состав газовой смеси определяется или же отношениями между массами $M_1, M_2, \dots$, или отношениями между (9) парциальными давлениями, равными отношениям парциальных объемов $V_1, V_2, \dots$ отдельных газов. В зависимости от этого говорят соответственно о весовых и объемных процентах. Возьмем для примера атмосферный воздух, смесь кислорода (1) и атмосферного азота (2).

Плотности кислорода, атмосферного азота и воздуха, согласно § 11, относятся как

$$0,0014291 : 0,0012567 : 0,0012928 = \frac{1}{C_1} : \frac{1}{C_2} : \frac{1}{C}.$$

Принимая во внимание соотношение (11)

$$C = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{M_1 + M_2},$$

легко вычислить отношение

$$M_1 : M_2 = \frac{C_2 - C}{C - C_1} = 0,3009.$$

Таким образом, воздух содержит 23,1% кислорода и 76,9% азота по весу. Подобным же образом из отношения

$$C_1 M_1 : C_2 M_2 = p_1 : p_2 = V_1 : V_2 = \frac{\frac{1}{v} - \frac{1}{v_2}}{\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v}} = 0,2649,$$

следует, что по объему воздух содержит 20,9% кислорода и 79,1% азота.

§ 21. Уравнения состояния других веществ. Если даже для веществ, приведенных нами выше в качестве примеров, уравнение идеальных газов является лишь некоторым, хотя и значительным, приближением к действительности, то другие газообразные тела, особенно те, которые легко сжимаются, и которые вследствие этого прежде выделялись в особый класс паров, обнаруживают столь заметные отклонения от поведения идеальных газов, что для них уравнение состояния подлежит значительному изменению. При этом замечательно, что отклонения от свойств идеальных газов обычно уменьшаются с уменьшением плотности газа, так что вообще можно сказать, что при достаточно малой плотности газообразные вещества подчиняются законам идеальных газов, при чем утверждение это правильно также и при произвольных низких температурах. Уравнение состояния любых газов и паров представляется таким образом обобщением уравнения состояния идеального газа, переходящее для больших значений v в специальную рассмотренную выше форму (5).

§ 22. О характере и величине отклонений от идеального газообразного состояния можно составить себе представление графическим путем, притом различными способами. Можно, например, начертить „изотермическую“ кривую, приняв для некоторой произвольной постоянной температуры T соответствующие друг другу значения v и p за абсциссы и ординаты точек на плоскости. Совокупность всех изотерм дает полную картину уравнения состояния. Чем ближе свойства рассматриваемого газа к свойствам газа идеального, тем ближе изотермы к равносторонним гиперболам, асимптотами которых являются оси координат, ибо уравнение изотермы для идеального газа имеет вид $pv = \text{const.}$ Отклонение от этих гиперболических кривых является, следовательно, в то же время и мерой отклонения от свойств идеального газа.

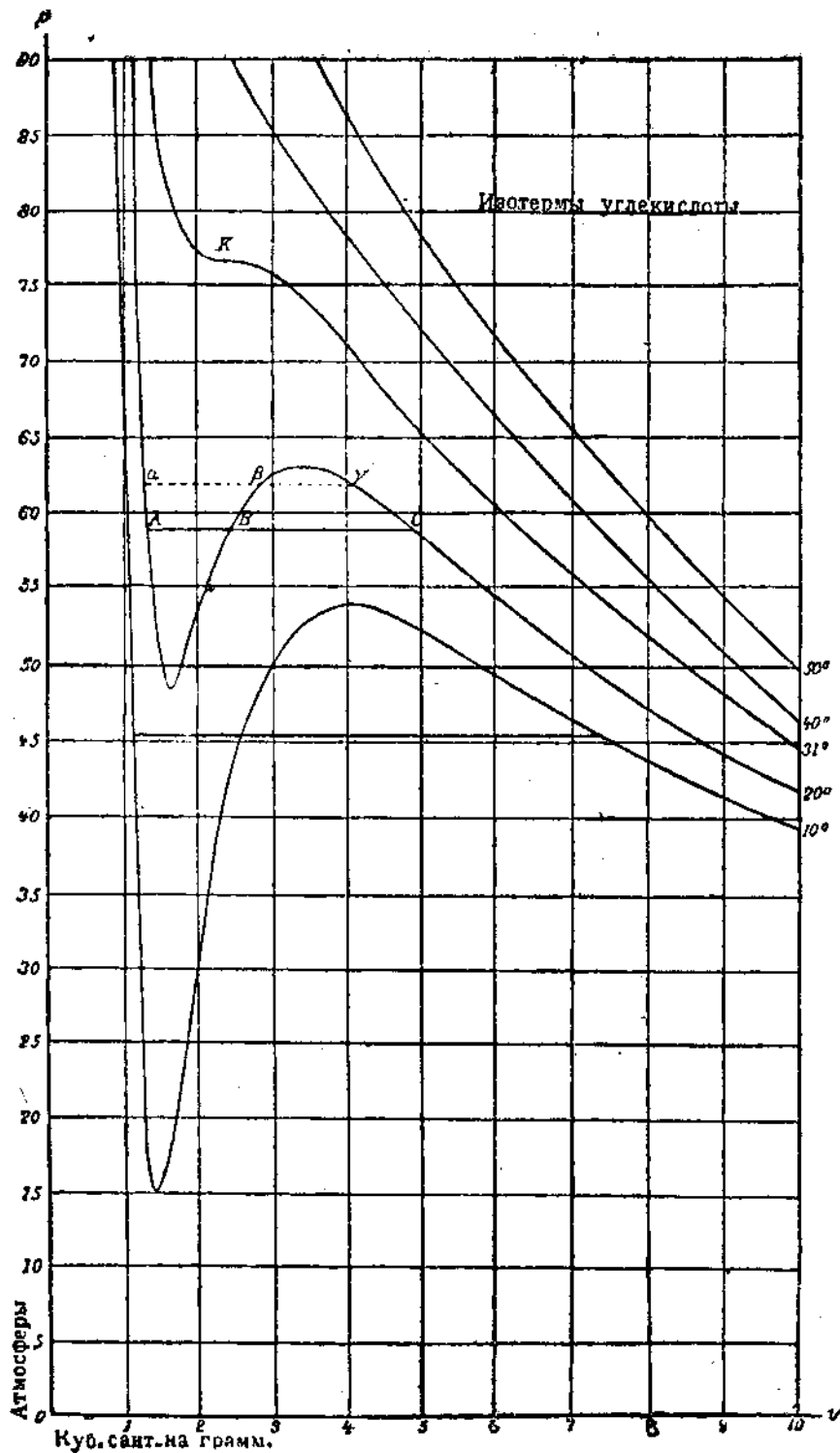


Рис. 1. Изоотермы углекислоты по Клаузиусу.

§ 23. Отклонения эти долаются еще более очевидными, если начертить изотерму, взяв в качестве ординаты не p , а произведение pv , в качестве же абсциссы хотя бы p . Тогда для идеального газа изотермы получают вид прямых, параллельных оси абсцисс. Для реальных газов такая линия обнаруживает минимум, правда, довольно пологий; величина и положение минимума зависят, конечно, от температуры и природы газа. Таким образом, при маленьких давлениях (влево от минимума), с возрастанием давления объем уменьшается быстрее, а при больших давлениях (вправо от минимума)—медленнее, чем в случае идеальных газов. В самом минимуме сжимаемость принимает значение, свойственное идеальным газам. У водорода минимум лежит очень далеко влево, и существование его удалось обнаружить пока только при очень низких температурах.

§ 24. Первая аналитическая формулировка обобщенного уравнения состояния, приложимая также и к жидкому состоянию вещества, принадлежит ван-дер-Ваальсу (Van-der-Waals), давшему одновременно и физическое толкование отклонений от идеального газообразного состояния с точки зрения кинетической теории газов. Не желая связывать себя допущениями кинетической теории газов, мы будем рассматривать уравнение ван-дер-Ваальса лишь как приблизительное выражение фактов. Оно имеет следующий вид:

$$p = \frac{RT}{v - \beta} - \frac{\alpha}{v^2}, \quad (12)$$

где R , α и β суть постоянные величины, зависящие от природы вещества. Для больших v это уравнение действительно переходит в уравнение идеальных газов; для малых v и соответствующих T оно является уравнением состояния капельно-жидких веществ. Если давление p выразить в атмосферах, а удельный объем v для $T = 273$ и $p = 1$ принять за единицу, то, по ван-дер-Ваальсу, для углекислоты

$$R = 0,00369; \quad \alpha = 0,00874; \quad \beta = 0,0023.$$

Так как объем 1 грамма углекислоты при 0°C и атмосферном давлении равен 506 см^3 , то значения v , полученные из формулы, нужно умножить на 506, для того, чтобы выразить удельные объемы в абсолютных единицах.

§ 25. Так как формула ван-дер-Ваальса оказалась не вполне точной, то Клаузиус (Clausius), а впоследствии также и другие физики дополнили ее введением новых постоянных. Формула Клаузиуса гласит:

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v + b)^2} \quad (12a)$$

Эта формула при больших значениях v также переходит в уравнение состояния идеального газа. По Клаузиусу, для углекислоты в тех же единицах, что и выше:

$$R = 0,003688; \quad \alpha = 0,000843; \quad b = 0,000977; \quad c = 2,0935.$$

Наблюдения над сжимаемостью газообразной и жидкой углекислоты при различных температурах довольно хорошо выражаются последней формулой.

Многочисленные другие формулы уравнения состояния были предложены различными авторами, частью на основании экспериментальных данных, частью на основании теоретических соображений. Формула, практически особенно пригодная для газов при не очень высоких давлениях, принадлежит Бертело (D. Berthelot).

§ 26. Если начертить, пользуясь формулой Клаузиуса, систему изотерм углекислоты, при чем при всякой постоянной температуре значения v взять в качестве абсцисс точек кривой, а значения p в качестве ординат, то получается особенная характерная картина, изображенная на рис. 1. При высоких температурах наблюдаются равносторонние гиперболы, как это и следует из уравнения состояния (12a); вообще же определенной величине p соответствует три значения v . Таким образом, прямая, параллельная оси абсцисс, пересекает изотерму, вообще говоря, в 3 точках. Две из этих точек могут впрочем быть мнимыми, как это имеет место для больших значений T . При высоких температурах, следовательно, данному давлению соответствует лишь одно действительное значение объема, тогда как при низких температурах определенному значению давления могут соответствовать три действительных значения объема. Из этих трех значений, представленных на чертеже примерно точками α , β , γ , только меньшее (α) и большее (γ) представляют устойчивые состояния вещества, могущие быть воспроизведенными в природе. Ибо для среднего значения (β) давление вдоль изотермы оче-

видно возрастает с увеличением объема, и сжимаемость, следовательно, отрицательна. Такое состояние пока может иметь только теоретическое значение.

§ 27. Точка α соответствует жидкой, точка γ газообразной двуокиси углерода при температуре изотермы и при давлении, существующем на прямой $\alpha \beta \gamma$. Однако и из этих двух состояний устойчиво вообще лишь одно (на чертеже состояние α). Действительно, когда сжимают газообразную углекислоту, заключенную, например, в цилиндре с подвижным поршнем, поддерживая при этом температуру постоянной (на черт. 20°), то последовательные состояния сначала выражаются точками изотермы, лежащими совсем справа. С уменьшением объема точка, характеризующая состояние, передвигается "вдоль изотермы все более и более влево, пока не достигнет определенной точки C . При дальнейшем изотермическом сжатии данного вещества точка не переходит через место C , так как вещество начинает отчасти сгущаться, т.-е. разделяется на жидкую и газообразную части, которые, само собою разумеется, обладают одинаковым давлением и одинаковой температурой. Состояние газообразной части при дальнейшем изотермическом сжатии по-прежнему изображается точкой C , состояние же жидкой части точкой A той же изотермы. C называется точкой насыщения газообразной углекислоты. В течение всего процесса изотермического сжатия единственное изменение состоит в том, что осаждается все большее и большее количество пара, в то время как внутренние состояния обеих частей вещества (давление, температура, удельные объемы) в течение всего процесса сгущения изображаются одними и теми же точками A и C . Наконец, когда весь пар сгущен, все вещество находится в жидком состоянии A и, следовательно, снова однородно. Дальнейшее изотермическое сжатие дает снова увеличение плотности и возрастание давления вдоль изотермы, при чем вещество проходит также и через точку α чертежа. На этой стороне, как видно из чертежа, изотерма гораздо круче, чем на другой стороне, т.-е. сжимаемость вещества гораздо меньше.

При сжатии пара иногда удается проследить изотерму за точкой C на некотором расстоянии в сторону γ и получить так называемый пересыщенный пар. Однако мы получаем при этом лишь состояния более или менее неустойчивого равновесия, и при малейшем нарушении последнего наступает внезапное сгущение,

т.-е. скачкообразный переход в устойчивое состояние. Все же, благодаря изучению пересыщенных паров, и теоретическая область изотермы отчасти получает непосредственное значение.

§ 28. Из сказанного следует, что всякая изотерма, допускающая три действительных значения объема для известных значений давления p , имеет две определенные точки A и C , указывающие состояние насыщения. Положение их не может быть непосредственно определено из чертежа изотермы. Однако теоремы термодинамики дают простой способ нахождения этих точек, который будет изложен в четвертой части (§ 172). Чем выше температура, тем более суживается область прямых, пересекающих изотермы в трех действительных точках, и тем более приближаются эти три точки друг к другу. Переход к изотермам гиперболического типа, пересекающимся со всякой прямой, параллельной оси абсцисс, лишь в одной точке, осуществляется одной определенной изотермой, для которой все три точки пересечения сливаются в одну. Эта точка является, следовательно, точкой перегиба изотермы, касательная в которой параллельна оси абсцисс. Это и есть критическая точка K вещества (см. рис. 1); она определяет критическую температуру, критический удельный объем и критическое давление; в этой точке насыщенный пар тождествен со своим осадком. Выше критической температуры и выше критического давления никакое сгущение вообще невозможно, как легко видеть из чертежа. Поэтому все попытки сгустить водород, кислород и азот должны были быть тщетны, покуда температура не была понижена ниже критической температуры, которая лежит для этих веществ очень низко.

§ 29. Из рис. 1 видно также, что совершенно не существует определенной границы между газообразным и жидким состоянием, так как можно легко перейти из области безусловно газообразных состояний, например, от точки C по кривой, обходящей критическую точку сверху, в A , т.-е. в область безусловно жидких состояний, не переступая нигде через состояние насыщения. Нагреем, например, пар при постоянном объеме выше критической температуры и охладим его затем при постоянном давлении ниже критического объема. В этом случае сгущение никогда не наступает, и все же мы в конце концов находимся в области несомненно жидких состояний. Таким образом прежнее принципиальное различие

между жидкостями, парами и газами оказывается неосновательным и должно быть оставлено.

Точно так же связано с некоторыми неудобствами и сделанное в новейшее время предложение называть газообразными состояния, соответствующие температурам выше критической, остальные же называть парообразными или жидкими, смотря по тому, окажутся ли они на рис. 1 вправо или влево от теоретических областей, так как этим между жидкостью и газом, с одной стороны, и между паром и газом, с другой,—устанавливается граница, не имеющая непосредственного физического значения, ибо переход через критическую температуру при давлении, отличном от критического, ничем существенно не отличается от перехода через всякую другую температуру.

§ 30. Критическая точка может быть легко найдена с помощью общего уравнения состояния.

Согласно § 28 координаты ее удовлетворяют уравнениям:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0,$$

из которых первое означает, что касательная к изотерме в точке k параллельна оси абсцисс, а второе, что изотерма имеет в k точку перегиба.

Если исходить из уравнения состояния ван-дер-Ваальса (12), то для критической точки получается таким образом:

$$T_k = \frac{8\alpha}{27\beta \cdot R}, \quad p_k = \frac{\alpha}{27\beta^2}, \quad v_k = 3\beta,$$

следовательно, для углекислоты, согласно приведенным выше данным, мы находим:

$$T_k = 305 = 273^\circ + 32^\circ, \quad p_k = 61,2 \text{ атм.}, \quad v_k = 0,0069,$$

и в абсолютных единицах $v_k = 0,0069 \cdot 506 = 3,49 \frac{\text{см}^3}{\text{гр}}$.

Вместо 3 постоянных α , β и R можно также ввести в уравнение состояния 3 постоянные T_k , p_k и v_k ; в последнем тогда на-ряду с переменными величинами T , p и v будут только постоянные величины T_k , p_k и v_k . Так как единицы, в которых измеряются температура, давление и объем, совершенно не зависят друг от друга, то отсюда следует, что в уравнении состояния

могут встречаться лишь отношения величин T и T_k , p и p_k , v и v_k или, другими словами, если ввести эти отношения

$$\frac{T}{T_k} = \tau, \quad \frac{p}{p_k} = \pi, \quad \frac{v}{v_k} = \varphi,$$

(„приведенная“ температура, „приведенное“ давление и „приведенный“ объем), то кроме переменных τ , π и φ уравнение состояния не будет содержать постоянных, зависящих от специальной природы вещества. Действительно, идя указанным путем, мы получаем уравнение состояния ван-дер-Ваальса в такой форме:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{8}{\varphi^3}.$$

Если $\tau = 1$ и $\varphi = 1$, то, конечно, также и $\pi = 1$. Этот закон, согласно которому отнесенное к приведенным значениям температуры, давления и объема уравнение состояния является для всех газов одним и тем же, называется „законом соответственных состояний“. Из вышесказанного следует, что закон этот получается не только из уравнения ван-дер-Ваальса, а вообще из всякого уравнения состояния, в котором встречается не более трех постоянных, зависящих от природы вещества. В действительности, однако, он является лишь некоторым приближением, что с точки зрения молекулярно-кинетической уже потому вполне понятно, что мы не знаем ни одного вещества, которое при всех изменениях температуры и объема оставалось бы абсолютно однородным в химическом смысле (см. § 33).

§ 30а. Если исходить из уравнения состояния Клаузиуса (12а), содержащего четыре постоянные, то для критической точки получается:

$$T_k^2 = \frac{8c}{27(a+b)R}, \quad p_k^2 = \frac{c \cdot R}{216(a+b)^2}, \quad v_k = 3a + 2b,$$

откуда, пользуясь вышеприведенными данными, следует, что для углекислоты

$$T = 304 = 273^\circ + 31^\circ, \quad p = 77 \text{ атм.}, \quad v = 2,27 \frac{\text{см}^3}{\text{гр}}.$$

Величины эти заметно ближе к наблюдаемым значениям:

$$T_k = 273^\circ + 31^\circ, \quad p_k = 73 \text{ атм.}, \quad v_k = 2,22 \frac{\text{см}^3}{\text{гр}},$$

чем величины, полученные выше из уравнения ван-дер-Ваальса.

§ 31. В случае перехода из жидкого состояния в твердое могут быть высказаны совершенно те же соображения, что и для перехода из газообразного состояния в жидкое. И здесь можно также начертить систему изотерм и установить „теоретические“ области изотерм. Действительно известны некоторые явления, как, например, переохлаждение жидкости, указывающие на существование более или менее неустойчивых жидких состояний.

Наиболее совершенное уравнение состояния должно было бы охватывать одновременно и газообразное, и жидкое, и твердое состояние. Но до сих пор ни для одного вещества не удалось установить такого уравнения.

§ 32. Смеси различных веществ. Уравнение смеси идеальных газов, как мы видели в § 19, весьма просто сводится к уравнениям отдельных компонентов, однако, вообще говоря, в случае смеси любых веществ дело обстоит иначе. Только к газам и парам применим—по крайней мере с большим приближением—закон Дальтона; согласно последнему, общее давление смеси равно сумме отдельных давлений, которые производили бы входящие в состав смеси газы (или пары), если бы при той же температуре каждый из них в отдельности занимал объем, равный объему всей смеси.

Предложение это, очевидно, позволяет найти уравнение состояния любой смеси газов, если известны уравнения отдельных газов. Кроме того, она дает ответ на вопрос, поставленный в § 17: следует ли приписать отдельным газам в смеси общее давление и различные объемы или общий объем и различные давления? Рассматривая пар, как далекий от идеального газообразного состояния, легко показать, что последнее представление единственно допустимое. Действительно, возьмем, например, смесь атмосферного воздуха и водяного пара при 0° и атмосферном давлении; нельзя предположить, что водяной пар находится под давлением одной атмосферы, ибо водяной пар при 0° под этим давлением не существует. Остается, следовательно, только приписать воздуху и водяному пару общий объем (объем смеси) и различные давления (парциальные давления).

Для смеси твердых и жидких веществ неизвестно такого общего закона, который приводил бы уравнение состояния этой смеси к уравнениям отдельных составных частей.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС.

§ 33. До сих пор речь шла лишь о таких изменениях состояния, которые касаются только температуры, давления и плотности и совершенно не затрагивают химической природы данного вещества или смеси. Но часто случается,—и гораздо чаще, чем прежде предполагали,—что при изменении температуры или давления происходит также и химическое изменение вещества. С новейшим развитием термодинамики (сравн. § 42 и § 238), все более и более выясняется, что и с термодинамической точки зрения следует признать принципиальное различие между физическими и химическими изменениями вещества, исключаящее непрерывный переход от одних к другим, хотя до сих пор и не удалось установить отличительного признака, приложимого ко всем случаям на практике. Действительно, как ни резко отличаются чисто химические изменения от физических или внезапною и бурною своего течения, или какими-нибудь бросающимися в глаза разрывами непрерывности (выделение тепла, изменение цвета и других свойств), существует, с другой стороны, множество процессов несомненно химического характера (например явления диссоциации), которые—по крайней мере по внешнему виду—протекают совершенно непрерывно и сравнительно медленно. Одна из важнейших задач физической химии и заключается в возможно более ясном развитии этого принципиального различия.

§ 34. Особым признаком всех химических превращений является то, что они протекают в постоянных весовых отношениях. Поэтому для характеристики природы реакций химически однородного вещества, будь то элемент или соединение, можно воспользоваться некоторой весовой величиной (вернее величиной массы), так называемым эквивалентным весом. Для какого-нибудь одного определенного элемента эквивалентный вес устанавливается произ-

вольно, например для водорода $= 1$ гр; эквивалентный вес какого-нибудь другого элемента, например кислорода, определяется тогда тем весовым количеством последнего, которое химически соединяется с 1 граммом водорода. Весовое количество образовавшегося соединения представляет одновременно также и его эквивалентный вес. Продолжая таким образом, мы легко приходим к значениям эквивалентных весов для всех химически однородных веществ, не исключая и такие элементы, которые непосредственно с водородом совсем не соединяются, ибо можно всегда найти элементы, которые соединяются как с исследуемым элементом, так и с водородом, и таким образом создают между обоими возможность перехода.

Вес химически однородного тела, деленный на его эквивалентный вес, называется числом эквивалентных весов или эквивалентов, содержащихся в теле. Поэтому можно также сказать: при всякой химической реакции друг на друга действуют равные числа эквивалентов различных веществ.

§ 35. Определение это, однако, имеет один недостаток. А именно, два элемента могут часто давать более чем одно соединение друг с другом; величина эквивалентного веса получает вследствие этого несколько значений. Но опыт показывает, что в таком случае различные возможные весовые отношения всегда являются простыми и кратными или долями некоторого одного определенного отношения. Таким образом, многозначность эквивалентного веса сводится к простому целому численному множителю в числителе или знаменателе этой величины,—и заключительному положению предыдущего параграфа, гласящему: количества эквивалентов, реагирующих между собой, равны, приходится придать следующую более общую форму: количества эквивалентов, реагирующих между собой, относятся, как простые целые числа ¹⁾. Так, например, 16 весовых частей кислорода соединяются с 28 частями азота в закись

¹⁾ Если бы эти целые числа могли иметь произвольно большие значения, то эквивалентный вес был бы, собственно говоря, непрерывной переменной величиной; ибо всякая величина может быть с любым приближением выражена отношением двух целых чисел. В этом случае значения эквивалентных весов вообще не могли бы быть определены из весовых количеств, реагирующих между собой, и все выше приведенное соображение оказалось бы иллюзорным. Прерывистость в изменении эквивалентного веса является, следовательно, характерной для химической природы вещества, в противовес его физическим свойствам; более того, кратко резюмируя, можно сказать: физические изменения протекают непрерывно, химические же — прерывисто. Поэтому в физике приходится иметь дело преимущественно с непрерывными переменными величинами, в химии же — преимущественно с целыми числами.

азота, или с 14 частями—в окись азота, или с $9\frac{1}{3}$ частями—в ангидрид азотистой кислоты, или с 7 частями—в двуокись азота, или с $5\frac{3}{5}$ частями—в ангидрид азотной кислоты; так что, если принять число 16 за эквивалентный вес кислорода, то азоту можно приписать эквивалентный вес, равный любому из вышеприведенных чисел. Последние, однако, находятся между собой в простых рациональных отношениях, ибо

$$28 : 14 : 9\frac{1}{3} : 7 : 5\frac{3}{5} = 60 : 30 : 20 : 15 : 12.$$

§ 36. Неопределенность при выборе характерного для азота весового количества, иллюстрированная последним рядом чисел, устраняется тем, что из этого ряда выбирается одно определенное число, которое называется молекулярным весом азота. В введении молекулярного веса, как вполне определенной величины, зависящей лишь от собственного состояния вещества, но не зависящей от каких бы то ни было химических взаимодействий с другими веществами, заключается одно из важнейших и плодотворнейших достижений теоретической химии. В настоящее время оно, однако, может быть точно сформулировано лишь для частных случаев, именно для идеальных газов и разбавленных растворов. Так как последний случай, как будет показано впоследствии, термодинамикой сводится к первому, то нам остается здесь только заняться идеальными газами.

Определение молекулярного веса химически однородного идеального газа делается возможным благодаря следующему закону, также найденному на опыте: идеальные газы соединяются между собой не только в простых кратных эквивалентных количествах, как все тела вообще, но, при одинаковом давлении и одинаковой температуре, также и в простых объемных отношениях (Гей-Люссак). Отсюда непосредственно вытекает, что количества эквивалентов, содержащихся в равных объемах различных газов, находятся между собой в простых отношениях. Значения этих отношений, однако, колеблются соответственно указанной произвольности в установлении эквивалентного веса.

Произвольность эту мы и устраним, определяя молекулярный вес. А именно, если принять эти отношения во всех случаях равными 1 : 1, т.-е. предположить, что количества эквивалентов, содержащихся в равных объемах газов, равны между собой, то

таким образом будет произведен определенный выбор среди различных возможных случаев и для каждого газа получится определенное значение эквивалентного веса, которое впредь будет называться молекулярным весом газа. При делении же данного весового количества какого-нибудь газа на его молекулярный вес получается некоторое число, которое называется числом ¹⁾ молекул (грамм-молекул), содержащихся в данном количестве газа. Все идеальные газы следовательно содержат в одинаковых объемах одинаковое количество молекул (Авогадро). Поэтому для химически однородных газов отношения молекулярных весов непосредственно определяются массами, заключающимися в равных объемах, т.-е. плотностями: плотности относятся как молекулярные веса. Если мы назовем молекулярные веса двух идеальных газов m_1 и m_2 , то, согласно § 11, следует, что

$$m_1 : m_2 = \frac{1}{C_1} \cdot \frac{1}{C_2}. \quad (12b)$$

§ 37. Если принять молекулярный вес водорода равным m_H , то молекулярный вес любого химически однородного газа равен произведению m_H на удельную плотность газа по отношению к водороду (§ 11). Следующая таблица содержит в округленных числах удельные плотности нескольких газов и паров по отношению к водороду и их молекулярные веса.

	Удельная плотность.	Молекулярный вес.
Водород	1	m_H
Кислород	16	$16m_H$
Азот	14	$14m_H$
Водяной пар	9	$9m_H$
Аммиак	$8\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}m_H$
Закись азота	22	$22m_H$
Окись азота	15	$15m_H$

На основании этой таблицы возможен вполне определенный ответ на вопрос о том, как составляется молекулярный вес соединения из молекулярных весов его элементов.

Так как водяной пар согласно анализу содержит на 1 весовую часть водорода 8 весовых частей кислорода, то молекула

¹⁾ Число это, конечно, не должно быть обязательно целым, так как здесь речь идет не о реальных молекулах в смысле атомистической теории, а об выраженных в произвольных единицах граммолекулах или „молях“.

$9m_H$ водяного пара должна состоять из m_H весовых частей водорода и $8m_H$ весовых частей кислорода, т.-е. по таблице из одной молекулы водорода и половины молекулы кислорода. Далее, так как анализ аммиака показывает, что последний образуется из 1 весовой части водорода и $4\frac{2}{3}$ весовых частей азота, то молекула $8\frac{1}{2}m_H$ аммиака должна состоять из $1\frac{1}{2}m_H$ весовых частей водорода и из $7m_H$ весовых частей азота, т.-е. по таблице из $1\frac{1}{2}$ молекул водорода и половины молекулы азота. Наконец, так как закись азота состоит по данным анализа из 16 весовых частей кислорода и 28 весовых частей азота, то молекула $22m_H$ закиси азота необходимо должна содержать $8m_H$ весовых частей кислорода и $14m_H$ весовых частей азота, т.-е. по таблице половину молекулы кислорода и целую молекулу азота. Продолжая таким образом, на основании закона Авогадро, можно указать для всех химически однородных газов, плотность и химический состав которых известны, в совершенно определенных числах, как молекула построена из молекул элементов.

§ 38. Наименьшее весовое количество химически простого вещества, встречающееся в молекулах соединений этого вещества, называется атомом. Поэтому половина молекулы водорода называется атомом водорода: H ; точно так же половина молекулы кислорода—атомом кислорода: O , и половина молекулы азота—атомом азота: N . Молекула каждого из этих элементов состоит, следовательно, из двух атомов: H_2 , O_2 и N_2 . Напротив, у ртути атом равен целой молекуле, так как в молекулах соединений ртути всегда встречаются лишь целые молекулы ртутных паров. Для того, чтобы получить определенные числовые значения для атомных и молекулярных весов, необходимо еще произвольно установить атомный вес какого-нибудь одного любого элемента.

Прежде принимали всегда $H=1$ и отсюда $O=16$. Однако, после того как обнаружилось, что отношение эквивалентных весов кислорода и водорода равно не точно 16, а приблизительно 15.87, стали обычно принимать за основу атомный вес кислорода $O=16$, так как кислородные соединения большей части элементов значительно точнее проанализированы, чем их водородные соединения. Таким образом, молекулярный вес кислорода равен

$$O_2 = 32 = 15.87 \cdot 2 m_H$$

Отсюда для молекулярного веса водорода получается значение:

$$m_H = \frac{32}{15,87} = 2,016 = H_2,$$

а для атомного веса водорода: $H = 1,008$.

Молекулярные веса вышеприведенной таблицы получают таким образом следующие значения:

Водород	2,016 = H_2
Кислород	32,00 = O_2
Азот	28,02 = N_2
Водяной пар	18,02 = H_2O
Аммиак	17,03 = H_3N
Завись азота	44,02 = N_2O
Окись азота	30,01 = NO

§ 39. Итак, молекулярный вес химически однородного газа всегда равен его удельной плотности по отношению к водороду, помноженной на 2,016, или же его удельной плотности по отношению к кислороду, помноженной на 32. Обратно, если известен молекулярный вес газа m , то можно найти его удельную плотность, а вместе с тем и постоянную C уравнения состояния (5). Обозначая величины, относящиеся к кислороду, индексом O , мы получаем из уравнения (12b) в § 36:

$$C = \frac{m_O C_O}{m}. \quad (13)$$

Здесь $m_O = 32$, постоянная же C может быть вычислена из плотности кислорода при 0° и атмосферном давлении. Действительно, из таблицы § 11 следует:

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_O} &= 0,0014291, \\ p &= 1013250 \text{ (§ 7)}, \\ T &= 273, \end{aligned}$$

и так как

$$C_O = \frac{pv_O}{T}$$

и согласно уравнения (13)

$$C = \frac{m_O}{m} \frac{pv_O}{T},$$

то мы получаем:

$$C = \frac{32 \cdot 1013250}{m \cdot 273 \cdot 0,0014291} = \frac{83110000}{m} = \frac{m_O C_O}{m}.$$

Если исходить из молекулярного веса водорода, то для величины mC получается лишь незначительно большее число.

Если для сокращения положить

$$8,315 \cdot 10^7 = R, \quad (13a)$$

то общее уравнение состояния идеального, химически однородного газа с молекулярным весом m будет:

$$p = \frac{R}{m} \cdot \frac{T}{v}, \quad (14)$$

где R не зависит от природы газа и потому обыкновенно называется „абсолютной газовой постоянной“. При помощи R можно, следовательно, вывести молекулярный вес m и непосредственно из уравнения состояния, так как

$$m = \frac{R}{C}. \quad (15)$$

Если в уравнении (14) вместо удельного объема v ввести массу M и объем V , то получается:

$$V = \frac{RT}{p} \cdot \frac{M}{m}.$$

Но $\frac{M}{m}$ есть число содержащихся в газе молекул:

$$\frac{M}{m} = n,$$

следовательно

$$V = \frac{RT}{p} \cdot n,$$

т.-е. объем газа при определенной температуре и определенном давлении зависит лишь от числа содержащихся в нем молекул и в остальном совсем не зависит от природы газа, как того и требует теорема Авогадро.

§ 40. В смеси химически однородных газов с молекулярными весами $m_1, m_2 \dots$ отношения парциальных давлений согласно уравнения (9) выражаются через:

$$p_1 : p_2 : \dots = C_1 M_1 : C_2 M_2 : \dots$$

Но так как, согласно уравнения (15):

$$C_1 = \frac{R}{m_1}, \quad C_2 = \frac{R}{m_2}, \quad \dots$$

то эти отношения равны:

$$p_1 : p_2 : \dots = \frac{M_1}{m_1} : \frac{M_2}{m_2} : \dots = n_1 : n_2,$$

т.е. отношения парциальных давлений дают одновременно и отношения чисел молекул $n_1, n_2, \dots$, содержащихся в смеси. Далее, на основании уравнения (10)

$$\begin{aligned} V &= \frac{(C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots) T}{p}; \\ V &= \frac{RT}{p} \left(\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \dots \right); \\ V &= \frac{RT}{p} (n_1 + n_2 + \dots) = \frac{RT}{p} \cdot n, \end{aligned} \quad (16)$$

т.е. объем смеси определяется общим числом n содержащихся в смеси молекул, точно так же, как и для химически однородного газа.

§ 41. Очевидно, однако, что нельзя говорить о молекулярном весе смеси, а в лучшем случае — о „кажущемся“ или „среднем“ молекулярном весе, подразумевая под этим тот молекулярный вес, который имел бы химически однородный газ, если бы он в той же массе содержал то же число молекул, что и смесь. Обозначим кажущийся молекулярный вес через m , тогда число молекул будет

$$\frac{M_1 + M_2 + \dots}{m} = \frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \dots,$$

следовательно

$$m = \frac{M_1 + M_2 + \dots}{\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \dots}$$

Отсюда кажущийся молекулярный вес воздуха, например, вычисляется следующим образом. Так как $m_1 = O_2 = 32$, $m_2 = N_2 = 28$, $M_1 : M_2 = 0,3$, согласно § 20, то

$$m = \frac{0,3 + 1}{\frac{0,3}{32} + \frac{1}{28}} = 28,9,$$

следовательно, он немного больше молекулярного веса азота.

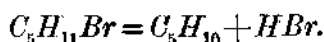
§ 42. Итак, уравнение состояния каждого идеального газа, как химически однородного, так и неоднородного, с помощью соотношения (16) непосредственно указывает общее число содержащихся в газе молекул; следовательно, как уже было подчеркнуто в § 19, исходя из уравнения состояния, нельзя выяснить, однородны ли молекулы, или нет. При исследовании этого вопроса приходится пользоваться другими методами, из которых, однако, ни один не приложим практически во всех случаях. Часто ведет к цели наблюдение диффузии, особенно через пористую или, еще лучше, через полупроницаемую перегородку, при чем отдельные газы в смеси, благодаря неравной скорости диффузии, которая при полупроницаемых перегородках может даже упасть в отдельных случаях до нуля, разделяются и обнаруживают таким образом химическую неоднородность вещества. Иногда и история образования газа дает непосредственное представление о его химической природе. Принципиальное определение химической однородности газа дает лишь выражение энтропии (§ 237).

§ 43. Если газ или пар не следует законам, действительным для идеальных газов, другими словами: если он обладает удельной плотностью, которая зависит от температуры или от давления, то все же к нему можно применить определение молекулярного веса, данное Авогадро, и согласно уравнения (16) написать: $n = \frac{pV}{RT}$; только теперь число молекул n будет, очевидно, не постоянным, а зависящим от состояния газа в данный момент.

В этом случае мы должны, следовательно, или действительно допустить существование переменного числа молекул, или совсем не применять определения числа молекул, данного Авогадро; иными словами, мы можем искать причину отклонения от идеального газообразного состояния или в химических, или в физических обстоятельствах. Согласно последнему воззрению, химическая природа газа не изменяется, молекулы остаются, следовательно, теми же и при измененной температуре, и измененном давлении; они подчиняются лишь более сложному уравнению состояния, чем уравнение Бойля-Гей-Люссака, например уравнению вандер-Ваальса или Клаузиуса. От этой точки зрения существенно отличается другая, согласно которой газ, обнаруживающий отклонения от законов идеальных газов, представляет не что иное, как смесь нескольких различных родов молекул (в случае азотно-

ватого ангидрида N_2O_4 и NO_2 , пятихлористого фосфора PCl_5 , PCl_3 и Cl_2). Объем этой смеси в каждый данный момент имеет в точности то значение, которое получается согласно уравнения (16) из общего числа молекул для смеси идеальных газов; зависимость же его от температуры и давления только потому отлична от зависимости, наблюдаемой у идеальных газов, что вследствие одновременных химических взаимодействий различные молекулы отчасти переходят одна в другую, благодаря чему их общее число непрерывно изменяется.

Это представление оказалось до сих пор наиболее плодотворным во всех тех случаях, в которых дело идет о значительных изменениях плотностей, о так называемых аномальных плотностях пара, особенно же тогда, когда удельная плотность пара вне пределов определенной области температуры или давления делается снова постоянной. А именно, при этих условиях можно считать, что химическое превращение закончилось, и молекулы более не изменяются. Так, например, бромисто-водородный амилен ведет себя как идеальный газ, как ниже 160° , так и выше 360° , в последнем случае, однако, с половинной плотностью, в соответствии с удвоившимся числом молекул:



В тех же случаях, когда отклонения от законов идеальных газов незначительны, они обычно приписываются физическим причинам, как у водяного пара и углекислоты, и рассматриваются как предвестники сгущения. Принципиальное разделение между химическими и физическими влияниями, вместе с тем законченное определение молекулярного веса для общего случая переменных плотностей пара в настоящее время практически еще не достижимы; так, увеличение удельной плотности, которое наблюдается у многих паров вблизи их точки сгущения, с таким же успехом могло бы быть объяснено химическими процессами, именно образованием двойных или вообще сложных молекул¹⁾. В действительности, в отдельных случаях мнения часто еще расходятся; в качестве примера возьмем молекулярный вес паров серы ниже 800° , который обычно принимается равным $S_8 = 192$; некоторые исследо-

¹⁾ Так, например, W. Nernst (Verhandlungen der deutschen phys. Ges. 11, 313. 1909) след уравнению состояния водяного пара к образованию двойных молекул $(H_2O)_2$.

ватели предполагают, однако, что здесь имеется примесь молекул $S_8=256$ и $S_2=64$, другие же высказывают иные допущения. Вообще в сомнительных случаях лучше всего оставить вопрос пока открытым и считать причиной отклонений от газовых законов как физические изменения, так и химические. Одно лишь можно утверждать с уверенностью: при малых плотностях физические влияния все более и более отходят на задний план перед химическими, ибо, согласно всем наблюдениям, при уменьшении плотности все газы приближаются к идеальному состоянию (§ 21). В дальнейшем нам придется воспользоваться этим важным выводом.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛА.

§ 44. Если два куска одинакового веса, один железный, а другой свинцовый, нагретые оба до 100° , опустить в два надлежащим образом изолированных, совершенно одинаковых сосуда, с одинаковым количеством воды, охлажденной до 0° , и подождать, пока в каждом сосуде не наступит состояние теплового равновесия, то сосуд с куском железа показывает значительно большее повышение температуры, чем сосуд с куском свинца. Обратно, водяная баня, нагретая до 100° , значительно сильнее охлаждается куском железа с температурой 0° , чем равным ему по весу куском свинца той же температуры. Таким образом, необходимо различать между температурой и количеством теплоты; при этом за меру количества тепла, отданного телом при охлаждении, принимают повышение температуры, испытываемое некоторым нормальным телом (водой), приведенным в соприкосновение с охлаждающимся телом, — при том условии, что другие причины повышения температуры, как, например, сжатие, исключены. Одновременно допускают, что количество теплоты, отданное исследуемым телом, равно количеству теплоты, принятому нормальным телом. Из вышеописанного опыта тогда следует, что кусок железа при охлаждении на определенный промежуток температуры отдает (приблизительно в четыре раза) большее количество теплоты, чем кусок свинца равного веса, и обратно: для определенного повышения температуры железа требуется затрата соответственно большего количества теплоты, чем для свинца.

§ 45. За единицу количества тепла прежде обычно принималось то количество, которое необходимо сообщить одному грамму воды, чтобы нагреть его от 0° до 1° (нулевая калория). Это количество тепла почти равно тому, которое нагревает 1 грамм воды какой угодно температуры на 1° . Однако, с тех пор как

калориметрические измерения настолько усовершенствовались, что стало необходимым принимать во внимание первоначальную температуру воды, калория часто определяется как то количество тепла, которое нагревает 1 грамм воды с 14,5 до 15,5°. Последняя калория приблизительно в 1,008 раз меньше нулевой. Наконец, говорят также и о „средней калории“, т.-е. о сотой части того количества тепла, которое нагревает 1 грамм воды от 0° до 100°; калория эта приблизительно равна 15° калории. Каждый из этих так называемых „малых“ калорий соответствует своя „большая“ калория, относящаяся к 1 килограмму воды и имеющая, следовательно, в 1000 раз большее значение.

§ 46. Отношение количества тепла Q , принятого каким-нибудь телом, к соответствующему повышению температуры $T'' - T' = \Delta T$, называется средней теплоемкостью тела между температурами T и T' :

$$\frac{Q}{\Delta T} = C_m.$$

Теплоемкость, отнесенная к 1 г вещества, называется удельной теплотой вещества (по-русски обычно просто теплоемкостью. *Пер.*)

$$c_m = \frac{C_m}{M} = \frac{Q}{M \Delta T} = \frac{q}{\Delta T}.$$

Таким образом средняя теплоемкость воды между 0° и 1° равняется одной нулевой калории. Если перейти к бесконечно-малым интервалам температуры, то получается теплоемкость вещества при температуре T :

$$\frac{Q}{dT} = C \text{ и } \frac{q}{dT} = c,$$

которая, вообще говоря, изменяется с температурой, — для большинства веществ однако — очень медленно. Поэтому обычно теплоемкость при некоторой температуре можно считать равной средней теплоемкости для соседнего, не слишком большого интервала.

§ 47. Указанное определение теплоемкости и удельной теплоты нуждается, строго говоря, еще в дополнении. Ибо так как термодинамическое состояние тела кроме температуры зависит еще от некоторой второй переменной, например от давления, то изменение состояния, связанное с повышением температуры, не определено до тех пор, куда не известно, как ведет себя при

этом вторая переменная. Теплоемкости твердых тел и жидкостей, правда, почти не зависят от того, происходит ли нагревание при постоянном или при переменном внешнем давлении, так что в этом случае при определении теплоемкости обычно не прибавляется никакого особого условия, касающегося давления. Для газов однако значение теплоемкости существенно зависит от внешних условий, при которых происходит нагревание; определение теплоемкости должно быть поэтому в случае газов дополнено указанием этих внешних условий.

Если говорят просто о теплоемкости газа, то подразумевается теплоемкость при постоянном атмосферном давлении, которая легче всего доступна экспериментальному определению.

§ 48. Отнесение теплоемкостей различных веществ к единице массы совершенно произвольно и связано лишь с тем обстоятельством, что различные количества вещества удобнее всего сравниваются взвешиванием. С таким же правом можно было бы отнести теплоемкости и к единице объема. Целесообразнее всего, однако, сравнивать такие количества различных веществ, которые относятся как их молекулярные или атомные веса, так как в этом случае уже на первый взгляд обнаруживаются известные закономерности. Подлежащие такому сравнению величины получаются умножением теплоемкости, отнесенной к 1 грамму (удельной теплоты), на молекулярный или атомный вес, при чем это произведение сокращенно называется молекулярной или атомной теплоемкостью.

§ 49. Атомные теплоемкости химических элементов в твердом состоянии оказываются почти постоянными, $= 6,3$ (Dulong и Petit), в особенности в случае элементов с высоким атомным весом. Закон этот, однако, приложим не строго, хотя бы уже потому, что теплоемкости, с одной стороны, зависят от молекулярного состояния элемента (например в случае угля), с другой же стороны, — также и от температуры; последнее особенно ярко выражено у тех веществ (уголь, бор, кремний), которые показывают наибольшие отклонения от закона Дюлонга и Пти. Отсюда следует заключить, что в основе этого закона лежит какой-то более общий закон природы; вывод последнего, однако, не относится к области чистой термодинамики.

§ 50. Подобно атомным теплоемкостям элементов, и молекулярные теплоемкости соединений, особенно таких, которые обла-

дают аналогичным химическим строением, обнаруживают известные закономерности. По закону Неймана (F. Neumann), подтвержденному впоследствии Реньо (Regnault) и особенно Коппом (Copp), молекулярная теплоемкость твердого соединения равняется просто сумме атомных теплоемкостей содержащихся в нем элементов, при чем каждый элемент в каждом соединении сохраняет свойственную ему атомную теплоемкость, независимо от того, равна ли она 6,3 в соответствии с законом Дюлонга и Пти, или нет. Впрочем, и это соотношение имеет лишь приближенный характер.

§ 51. Так как все калориметрические измерения, согласно определению § 44, дают только величины сообщенных или отнятых количеств тепла, то они не могут дать никакого ответа на вопрос о величине всего количества тепла, „содержащегося“ в теле при определенной температуре. Действительно, было бы нелепо принять количество тепла, содержащееся в теле данной температуры, плотности и т. д., равным хотя бы числу калорий, которые должны быть сообщены телу, чтобы перевести его в рассматриваемое состояние, исходя из некоторого нормального состояния, ибо значение этого числа оказалось бы весьма различным в зависимости от способа, которым тело переводилось из одного состояния в другое. Чтобы довести, например, газ, находящийся при 0° и атмосферном давлении, до температуры 100° и давления в 10 атмосфер, можно сначала нагреть его при постоянном атмосферном давлении до 100° и затем, поддерживая постоянную температуру, сжать до 10-кратного давления; можно также сначала сжать газ при 0° изотермически до 10 атмосфер, а потом нагреть его при постоянном давлении до 100° , или, наконец, можно одновременно произвести сжатие и нагревание в произвольно изменяющемся отношении. Среди этого бесконечного разнообразия, в каждом случае получается другая величина для общего числа сообщенных телу калорий (сравн. вычисление Q , приведенное в § 77), так что в этом смысле вообще нельзя говорить о каком-то определенном количестве тепла, которое должно быть принято телом для перехода из первоначального состояния в новое. Если мы хотим, следовательно, ввести „общее количество содержащегося в теле тепла“ в качестве величины, имеющей определенное содержание (как это делается, например, в кинетической теории тепла, где содержащееся в теле тепло рассматривается

как живая сила его внутренних движений), то величину эту во всяком случае следует определить не суммированием сообщенных телу количеств тепла, а как-то иначе. Однако это понятие в дальнейшем нам совсем не понадобится, так что мы и не будем пытаться дать такое определение.

§ 52. В противоречии с только что изложенным, старая теория Карно (Carnot), исходявшая из представления о теплоте как о неразрушимом веществе, необходимо должна была прийти к тому заключению, что содержащееся в теле тепло определяется исключительно числом калорий, принятым извне или отданным наружу. Поэтому, если нагревать тело другим способом, чем путем непосредственного сообщения ему тепла, например сжатием или трением, то количество содержащегося в теле тепла по этой теории не должно было измениться, а так как фактически при таком процессе все же получается более высокая температура, то оставалось лишь предположить, что теплоемкость тела при сжатии или трении настолько уменьшается, что то же самое количество тепла сообщает ему значительно более высокую температуру, подобно тому как влажная губка кажется при сжимании еще влажнее, несмотря на то, что количество впитанной воды остается неизменным. Но уже Румфорд (Rumford) и Дэви (Davy) доказали непосредственными опытами, что подвергшиеся трению тела, в которых при надлежащей затрате работы можно вызвать появление любого количества тепла, при последующем исследовании не обнаруживают ни малейшего изменения теплоемкости. Кроме того, точные измерения Реньо обнаружили, что теплоемкость газов совсем не зависит или весьма мало зависит от объема и не может, следовательно, настолько уменьшиться от сжатия, как того требует теория Карно для объяснения появления теплоты сжатия. Наконец, В. Томсон (W. Thomson) и Джуль (Joule) тщательными опытами показали, что газ, расширяясь без преодоления внешнего давления, не испытывает никакого или лишь весьма малое изменение температуры (§ 70), вследствие чего охлаждение, наблюдающееся обычно при расширении газа, следует приписать не увеличению объема газа, а затрачиваемой при этом механической работе.

Каждый из этих результатов в отдельности достаточен для того, чтобы доказать неправильность теоремы о неразрушимости тепла, а следовательно — и несостоятельность старой теории.

§ 53. В то время как, вообще говоря, теплоемкость изменяется с температурой непрерывно, для всякого вещества существуют при определенном внешнем давлении особенные температурные точки, в которых вместе с другими свойствами делается прерывной также и теплоемкость. В этих точках теплота, сообщенная извне, не поглощается всем телом, а только частью его, и служит не для повышения температуры, а для изменения агрегатного состояния тела, а именно: для плавления, испарения или возгонки, смотря по тому, переходит ли тело из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное или из твердого в газообразное.

Только после того как при постоянной температуре все тело сделается однородным и примет новое агрегатное состояние, температура начинает повышаться при дальнейшем притоке тепла, и теплоемкость снова получает определенное значение. Количество теплоты, необходимое для того, чтобы перевести 1 грамм вещества из одного агрегатного состояния в другое, называется скрытой теплотой процесса, в частности—скрытой теплотой плавления, испарения или возгонки. При возвращении в прежнее агрегатное состояние освобождается точно такое же количество тепла. Скрытую теплоту так же, как и теплоемкость (§ 48), целесообразнее относить не к единице массы, а к молекулярному или атомному весу; значение ее, впрочем, существенно зависит от внешних условий, при которых происходит превращение (§ 47), при чем самым важным фактором является давление.

§ 54. Всякий процесс смешения или растворения—вообще всякое химическое превращение—подобно изменению агрегатного состояния сопровождается выделением большего или меньшего количества тепла, также изменяющегося в зависимости от внешних условий.

Это количество тепла называется, по Томсону (J. Thomson), тепловым эффектом данного процесса, в частности—теплотой смешения, растворения, соединения, диссоциации и т. д., и считается положительным, если теплота освобождается или развивается, т.-е. отдается наружу (экзотермические процессы), и отрицательным, если теплота связывается или поглощается, т.-е. воспринимается извне (эндотермические процессы).

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ОБЩАЯ ФОРМУЛИРОВКА.

§ 55. Первое начало теории тепла есть не что иное, как принцип сохранения энергии в приложении к явлениям, протекающим с выделением или поглощением тепла. Чтобы найти общее дедуктивное доказательство этого принципа, можно выбрать два различных пути. Можно а priori стать на точку зрения механического понимания природы, т.-е. принять, что все изменения в природе могут быть сведены к движениям неизменяющихся материальных точек, между которыми действуют силы, имеющие потенциал.

Принцип сохранения энергии является тогда просто известною из механики теоремою живых сил, обобщенной для любых процессов в природе. Можно однако—этот путь соответствует избранному в этой книге способу изложения—оставить совершенно открытым вопрос о возможности сведения явлений природы к движениям и исходить исключительно из факта, проверенного вековой работой человечества и во всех случаях вновь подтверждавшегося, который мы формулируем следующим образом: никаким способом, ни при помощи механических, ни термических, ни химических или каких-либо других приборов, нельзя построить perpetual mobile, т.-е. действующую периодически машину, посредством которой непрерывно получалась бы работа или живая сила из ничего. Мы не будем, однако, здесь ближе рассматривать, насколько это опытное положение, взятое само по себе и совершенно независимо от механического взгляда на природу, дает возможность доказать принцип сохранения энергии во всей его общности по той причине, что справедливость этого принципа в настоящее время не встречает более серьезных возражений. Иначе обстоит дело со вторым началом теории тепла, доказатель-

ство которого при современном состоянии науки должно быть проведено чрезвычайно строго, так как, с одной стороны, его общая применимость неоднократно еще оспаривается, с другой же стороны, значение этого начала весьма различно толкуется даже его приверженцами.

§ 56. Под энергией тела или системы тел подразумевается величина, зависящая от физического состояния, в котором система находится в данный момент. Для того, чтобы выразить определенным числом энергию системы в данном состоянии, необходимо, однако, еще установить известное „нормальное состояние“ (например 0° , атмосферное давление) той же системы, которое a priori может быть выбрано совершенно произвольно. Тогда энергия системы в данном состоянии, отнесенная к произвольно установленному нормальному состоянию, равняется „сумме механических эквивалентов всех внешних действий, которые производятся системой, когда последняя каким бы то ни было образом переходит из данного состояния в нормальное“. Энергию определяют поэтому также кратко, как способность системы производить внешние действия. Это определение ничего не говорит о том, бывает ли значение энергии различным в зависимости от способа перехода в нормальное состояние. Во всяком случае, в дополнение к нему необходимо еще указать, что следует понимать под механическим эквивалентом внешнего действия.

§ 57. Если внешнее действие — механического характера, например если оно состоит в поднятии груза, давящего на рассматриваемую систему тел, или в преодолении атмосферного давления, или в производстве живой силы, то механический эквивалент внешнего действия просто равен механической работе, которую производит над внешним телом (груз, атмосфера, снаряд) сила, исходящая из системы, при чем работа эта имеет положительный знак, если перемещение происходит в направлении силы, исходящей из системы, т.-е. если груз поднимается, атмосферное давление преодолевается, снаряд выбрасывается, — в противоположном же случае — отрицательный знак.

Если же внешнее действие — термического характера, если оно состоит, например, в нагревании окружающих тел (атмосфера, калориметрическая жидкость), то механический эквивалент этого внешнего действия принимается равным числу калорий, которые произвели бы точно такое же нагревание окружающих тел, умно-

женному еще на некоторую абсолютную постоянную, зависящую лишь от единиц, в которых измеряются количество тепла и механическая работа; эта постоянная есть так называемый механический эквивалент тепла. Предложение это играет здесь лишь роль определения, но оно получает реальное содержание, доступное опытной проверке благодаря принципу сохранения энергии.

§ 58. Принцип сохранения энергии целиком сводится к следующему утверждению, совершенно общего характера: энергия системы тел в данном состоянии, отнесенная к определенному нормальному состоянию, имеет вполне определенное значение; или, другими словами, если мы воспользуемся здесь формулировкой определения энергии, указанной в § 56: сумма механических эквивалентов всех внешних действий, которые производятся системой, когда эта система каким-нибудь образом переходит из данного состояния в нормальное, не зависит от способа перехода. При переходе в нормальное состояние система является, следовательно, источником определенной суммы механически измеряемых действий, и сумма эта, — называемая также „рабочим эквивалентом“ внешних действий — именно и представляет энергию системы.

§ 59. Применимость принципа сохранения энергии к явлениям природы может быть проверена на опытах, в которых система переводится различными способами из одного определенного состояния в другое, принимая^{мо} в данном случае за нормальное, при чем исследуется, дают ли механические эквиваленты внешних действий, вычисленные на основании положений § 57, одну и ту же сумму во всех случаях. Особенное внимание при этом следует обращать на то, чтобы во всех сравниваемых случаях система действительно исходила из одного и того же первоначального состояния и переходила в одно и то же конечное и чтобы ни одно из внешних действий не было бы пропущено и ни одно не было бы принято дважды в расчет.

§ 60. В качестве первого применения рассмотрим знаменитые опыты Джауля. Джауль сравнивал внешние действия, которые получаются, когда известные грузы падают с известной высоты. При этом они могут производить или механическую работу (например поднятие груза), или при помощи соответствующих приспособлений через трение — теплоту. Начальное и

конечное положение равновесия грузов можно рассматривать как первое и второе состояние системы, а произведенную работу и возникшее тепло,—как внешние действия. В первом случае, когда падение груза производит лишь механическую работу, вычисление механического эквивалента внешних действий весьма просто и не требует никакого особого опыта: по законам механики он всегда равен произведению веса груза на высоту, с которой груз упал, независимо от построения прибора, которым пользуются для получения механической работы (рычаг, блок, приводной ремень) и от веса поднятого груза. Независимость эта требуется уже принципом сохранения энергии (§ 58). Во втором случае необходимо точное измерение повышения температуры, которое испытывают подвергающиеся трению окружающие тела (вода, ртуть), а также измерение теплоемкости этих тел, чтобы можно было вычислить число калорий, необходимых для такого же точно повышения температуры. При этом, конечно, совершенно безразлично, как мы представляем себе механизм процесса возникновения тепла при трении и куда девается тепло трения; существенно только, чтобы возникающее благодаря трению состояние рассматриваемой жидкости было бы тождественно с состоянием, в которое жидкость может быть переведена сообщением ей определенного числа калорий.

Принимая, согласно принципу сохранения энергии, механическую работу, соответствующую падению грузов, равной механическому эквиваленту возникающего при трении тепла, измеряемого числом полученных калорий, Джауль нашел, что механический эквивалент одной грамм-калории равен при всех условиях работе затрачиваемой при поднятии одного грамма на высоту 423,55 метров. То обстоятельство, что при всех опытах с различными грузами, веществами и температурами постоянно получается одно и то же число, является подтверждением принципа сохранения энергии.

§ 61. При вычислении механического эквивалента тепла в абсолютных единицах прежде всего следует обратить внимание на то, что калория Джауля относилась к комнатной температуре (§ 45) и к показаниям ртутного термометра. При комнатной температуре 1° ртутного термометра Джауль соответствует меньшему температурному промежутку, чем 1° газового термометра, приблизительно в отношении 1 : 1,007; поэтому калория,

отнесенная к газовому термометру (§ 4) имеет соответственно больший механический эквивалент, а именно $423,55 \cdot 1,007 = 427$.

Далее, следует еще принять во внимание величину ускорения силы тяжести, так как поднятие одного грамма на определенную высоту в различных местах представляет, вообще говоря, различные работы. Абсолютное значение произведенной работы получается умножением силы тяжести, следовательно произведения массы на ускорение силы тяжести на высоту. Отсюда, принимая во внимание приведенные выше (§ 45) данные об отношении величин различных калорий, получается следующая таблица значений механического эквивалента тепла.

Единица количества тепла, отнесенная к газовому термометру.	Соответствующая высота поднятия 1 : в месте средней географической широты в метрах.	Абсолютное значение механического эквивалента в С. G. S-системе (в эргах).
16°-калория	427	$4,19 \cdot 10^7$
Нулевая калория	430	$4,22 \cdot 10^7$

Числа второго столбца получаются из чисел первого столбца умножением на 98100, соответственно ускорению силы тяжести, равному 981, и превращению метров в сантиметры. Результаты Джауля были в своей существенной части подтверждены новыми тщательными измерениями Рауланда (Rowland) и других.

§ 62. Знанием механического эквивалента теплоты можно воспользоваться для того, чтобы выражать количество теплоты не в калориях, а прямо в эргах; при этом достигается следующее преимущество: количество теплоты оказывается не только пропорциональным, но и непосредственно равным своему механическому эквиваленту, вследствие чего упрощается математическое выражение энергии. Такая единица количества теплоты и будет применяться везде в последующих уравнениях; при числовых вычислениях можно всегда вернуться к калориям, деля на $4,19 \cdot 10^7$.

§ 63. Из вышеприведенной формулировки принципа сохранения энергии вытекают сейчас же несколько дальнейших теорем.

Так как энергия U зависит от состояния системы в данный момент, то значение ее изменяется, как только изменяется состояние системы. Чтобы найти величину изменения энергии, наступающего при переходе системы из одного состояния (1) в другое состояние (2) и равного разности $U_1 - U_2$, согласно определению энергии следует измерить рабочий эквивалент всех внешних действий (§ 58), которые производятся системой при переходе из состояния 1, с одной стороны, и из состояния 2, с другой стороны, в нормальное состояние, и эти величины, определяющие значения U_1 и U_2 , вычесть одну из другой.

Вообразим себе, что первый из этих переходов выполняется так, что он переводит систему из состояния 1 в нормальное состояние через состояние 2; тогда ясно, что для искомой разности остается лишь рабочий эквивалент тех внешних действий, которые соответствуют переходу системы из 1 в 2. $U_1 - U_2$, т.-е. убыль энергии системы при каком-нибудь изменении, равняется поэтому рабочему эквиваленту внешних действий, производимых системой при этом изменении, или иначе: увеличение энергии системы при каком-либо изменении равно рабочему эквиваленту приложенных или затраченных при этом изменении внешних действий:

$$U_2 - U_1 = Q + A, \quad (17)$$

где Q — механический эквивалент тепла, исчезнувшего вне системы, сообщенного, например, системе посредством теплопроводности, а A — величина работы, затраченной на систему извне; эта величина положительна, если изменение происходит в направлении сил, действующих извне на систему. Сумму $Q + A$ можно также назвать рабочим эквивалентом всех термических и механических действий, производимых на систему окружающими телами. В этом смысле мы всегда и будем пользоваться величинами Q и A . Значение $Q + A$ не зависит от способа перехода из 1 в 2, а также, очевидно, и от выбора нормального состояния системы; поэтому, поскольку речь идет лишь о разностях между энергиями одной и той же системы, нет никакой необходимости устанавливать особо нормальное состояние. В значении самой энергии некоторая аддитивная постоянная остается тогда неопределенною.

§ 64. Разность $U_2 - U_1$ можно также рассматривать как энергию системы в состоянии 2, по отношению к состоянию 1, как нормальному. Действительно, если принять 1 за нормальное состояние, то $U_1 = 0$, так как в этом случае не требуется никакого изменения, для того, чтобы перевести систему из состояния 1 в нормальное состояние, и $U_2 - U_1 = U_2$. Нормальное состояние поэтому иногда называют также нулевым состоянием.

§ 65. Если состояние 2 выбирается тождественным состоянию 1, то при переходе из 1 в 2 системы совершает так называемый „круговой процесс“. Тогда $U_2 = U_1$ и, следовательно, согласно ур. (17):

$$0 = Q + A, \quad (18)$$

т.-е. при круговом процессе рабочий эквивалент всех внешних действий равен нулю или, другими словами, теплота, сообщенная извне, равна и противоположна внешней работе. Этой теоремой исключается возможность построения термодинамического perpetual mobile, которое по необходимости должно оперировать с периодически действующими машинами, т.-е. с круговыми процессами.

§ 66. Если при изменении состояния системы не производится никаких внешних действий ($Q = 0$, $A = 0$), то по ур. (17) энергия остается постоянной (сохранение энергии). При этом отдельные величины, характеризующие состояние системы, могут значительно изменяться; они подчиняются, однако, всегда условию $U = \text{const.}$

Такая система, которая изменяется, не испытывая при этом внешних воздействий, называется также „совершенной“ или „замкнутой“ системой. Строго говоря, в природе нет вполне замкнутых систем, ибо все материальные тела вселенной находятся между собой в постоянном взаимодействии, и в этом смысле теорему о „сохранении“ энергии нельзя строго применить к реальной системе. Важно, однако, отметить, что при надлежащем выборе системы внешние действия, сопровождающие определенное рассматриваемое изменение, могут быть сведены к значениям произвольно малым, по сравнению со значениями изменений энергии отдельных частей системы. А именно, каждое внешнее действие может быть устранено включением в систему, на-ряду с теми телами, над которыми действие производится, и тех тел, от которых оно исхо-

дит. Так, например, если газ сжимается падающим грузом, то над газом, который мы будем рассматривать как нашу систему, совершается известное внешнее действие благодаря произведенной грузом работе, и энергия системы соответственно увеличивается. Но как только мы включим в рассматриваемую систему груз и землю, всякое внешнее действие отпадет, и энергия этой новой системы уже будет постоянной. Взамен этого в выражение для энергии войдет новый член: потенциальная энергия груза, изменение которой в точности компенсируется изменением внутренней энергии газа.

Подобным же образом можно поступать и во всех других случаях.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

ОДНОРОДНЫЕ СИСТЕМЫ.

§ 67. Применим теперь первое начало в той форме, в которой оно высказано в ур. (17), к однородному веществу, состояние которого, кроме его химической природы и массы M , определяется еще 2 переменными, например температурой T и объемом V . При этом мы пользуемся здесь, как и в дальнейшем, словом „однородный“ в смысле „физически однородного“, иначе говоря, мы называем однородной такую систему, все мельчайшие видимые объемные частицы которой ничем между собой не отличаются. Совершенно безразлично, будет ли наше вещество также и „химически однородным“, т.-е. состоит ли оно из одинаковых молекул. Так, например, гремучий газ ($O_2 + 2H_2$) или диссоциированный отчасти пар, которые оба химически неоднородны, могут все же быть физически однородны. Для нас существенно здесь только то допущение, согласно которому состояние рассматриваемого однородного вещества однозначно определяется температурой и объемом, независимо от того, испытывает ли вещество в течение рассматриваемых изменений его состояния химические превращения, или нет, и независимо от характера последних. Если вещество находится в покое, то вся энергия системы состоит из так называемой „внутренней“ энергии U , которая зависит лишь от внутренних свойств вещества, определяемых температурой и плотностью, и от его массы, при чем энергия очевидно пропорциональна последней.

В противном случае в выражении общей энергии к внутренней энергии U прибавляется еще живая сила движения, значение которой известно из механики.

Для того, чтобы установить зависимость внутренней энергии U от T и V , нужно перевести систему каким-нибудь способом в другое состояние и измерить необходимые для этого внешние действия. Уравнение (17) определяет тогда наступившее изменение энергии.

§ 68. Если газ, находящийся первоначально в покое и при равномерной температуре (состояние 1), заставить вытекать из одного сосуда в другой, из которого предварительно был выкачан воздух, примерно открыв разделяющий их кран, то при этом процессе внутри газа происходит сначала ряд сложных механических и термических изменений. Вытекающая часть газа приходит в быстрое движение, затем, ударяясь о стенки второго сосуда и сжимаясь под влиянием врывающихся вслед за ней новых масс, она нагревается, в то время как оставшаяся в первом сосуде часть охлаждается вследствие расширения, и т. д. Если допустить далее, что стенки обоих сосудов абсолютно тверды и абсолютно не проводят теплоту, и обозначить какое-нибудь состояние, наступающее после произвольного промежутка времени, через 2, то, по уравнение (17), общая энергия газа во втором состоянии равна его общей энергии в первом U_1 , так как газ не испытал ни термических, ни механических действий извне (сила сопротивления твердых стенок, очевидно, не производит работы). Во втором состоянии энергия, вообще говоря, составляется из многих частей, а именно, во-первых, из живых сил движений всех отдельных частиц газа и, во-вторых, из их внутренних энергий. Если подождать, однако, до тех пор, покада наступит снова полный покой и термическое равновесие, и отнести индекс 2 к новому состоянию равновесия, то общая энергия во втором состоянии, так же, как и в первом, состоит лишь из внутренней энергии U_2 , и тогда: $U_2 = U_1$. При этом, однако, переменные T и V , от которых зависит U , перешли от значений T_1 , V_1 к значениям T_2 , V_2 , при чем $V_2 > V_1$; отсюда, следовательно, измерением температур и объемов можно установить, как изменяется при изменении объема газа его температура, если внутренняя энергия U остается постоянной.

§ 69. Такой опыт был произведен Джаулем¹⁾, который нашел при этом, что для идеальных газов $T_2 = T_1$. А именно, он поместил оба сосуда, из которых один был предварительно наполнен, например, воздухом под большим давлением, а другой эвакуирован, в общую водяную ванну той же температуры; оказалось, что по окончании описанного выше истечения воздуха и установлении равновесия, изменение температуры водяной ванны было неизмеримо мало. Отсюда следует непосредственно, что и при

¹⁾ Тот же опыт был произведен еще раньше Гэй-Люссаком.

непроницаемых для тепла стенках сосуда конечная температура всей газовой смеси должна равняться начальной; в противном случае изменение температуры при произведенном опыте сообщилось бы водяной ванне.

Таким образом, если внутренняя энергия почти идеального газа при сильном изменении объема остается постоянной, то и температура остается приблизительно постоянной, или, другими словами: внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры и не зависит от его объема.

§ 70. Однако для того, чтобы это важное заключение показалось убедительным, необходимы еще более точные измерения, ибо в описанном опыте Джауля теплоемкость газа так мала по сравнению с теплоемкостью стенок сосуда и водяной ванны, что потребовалось бы весьма значительное изменение температуры газа для того, чтобы вызвать заметное изменение температуры воды. Более надежные результаты получаются при существенно измененном способе, который был дан В. Томсоном (впоследствии лорд Кельвин) и использован им совместно с Джаулем для точных измерений; способ этот основывается на том, что газ искусственным замедлением истечения непосредственно переводится во второе состояние равновесия, и температура T_2 измеряется в самом газе. При этом не происходит хаотичного истечения ограниченной массы газа в пустоту; газ неограниченным стационарным потоком сравнительно медленно переводится из пространства с большим давлением p_1 в пространство с меньшим давлением p_2 (атмосфера); достигается это продавливанием газа через трубку, приготовленную из буксового дерева и заткнутую в одном месте трудно проницаемой пробкой из ваты или очесок шелка. Что касается результатов измерения, то при достижении стационарного состояния они дают для воздуха очень малое, для водорода еще много меньшее, едва измеримое изменение температуры газа, вследствие чего мы в праве заключить, что для идеального газа изменение температуры совсем исчезает.

Отсюда можно сделать определенный вывод относительно внутренней энергии идеальных газов. Если после наступления стационарного состояния известная масса газа, находящаяся по обе стороны пробки и в самой пробке, настолько продвинулась вперед, что перед пробкой исчез объем газа V_1 , а за пробкой прибавился объем газа V_2 , то система, состоящая из данной массы газа и

пробки, испытала известные внешние действия, механический эквивалент которых $Q + A$ может быть вычислен на основании изменений, происшедших в окружающей среде. Никакого изменения температуры, однако, во внешнем пространстве не произошло, ибо дерево трубки почти не проводит тепла ни в том, ни в другом направлении, так что $Q = 0$. Далее, работа, затраченная на продавливание газа при постоянном давлении p_1 , которая, как легко найти, выражается произведением $p_1 V_1$, — в случае идеального газа по закону Бойля равняется той работе $p_2 V_2$, которая снова приобретает на другой стороне при преодолении при той же температуре меньшего давления p_2 большим объемом газа V_2 . Таким образом, сумма работ, затраченных извне на всю рассматриваемую систему A , также равна нулю, так что вышеуказанная система, состоящая из массы газа и пробки, согласно ур. (17) обладает в конце той же общей энергией, что и в начале, иначе говоря, разность обеих общих энергий равна нулю. В этой разности однако исчезают все члены, за исключением тех, которые относятся к объемам газа V_1 и V_2 , ибо пробка сохраняет свое состояние неизменным, так что она и протекающие в ней сложные процессы не играют никакой роли в уравнении энергии. Последнее сводится таким образом к выражению $U_1 - U_2 = 0$, где U_1 и U_2 обозначают внутренние энергии газовых объемов V_1 и V_2 . Наконец, так как, согласно приведенным измерениям, температура осталась практически постоянной, в то время как объем газа значительно изменился, то внутренняя энергия идеального газа может зависеть лишь от температуры, но не от объема, т.-е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (19)$$

Для несовсем идеальных газов, каковыми в действительности являются водород, воздух и т. д., измеренное изменение температуры дает представление о зависимости внутренней энергии от объема. Однако здесь нужно принимать также во внимание и то обстоятельство, что для таких газов внешняя работа

$$A = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

не исчезает, а потому и внутренняя энергия не остается постоянной. Подробности см. ниже, § 158.

§ 71. Особенное теоретическое значение имеют те термодинамические процессы, которые, как принято говорить, протекают бесконечно медленно и поэтому состоят исключительно из состояний равновесия. Взятое в буквальном смысле выражение это, правда, неясно, так как процесс необходимо предполагает изменения, следовательно нарушения равновесия. Но если речь идет не о скорости, а только о результате изменений, то эти нарушения могут быть приняты как угодно малыми и в особенности также произвольно малыми по сравнению с другими величинами, которые определяют состояние рассматриваемой системы.

Можно, например, медленно сжать газ до любой части его объема, выбирая в каждый момент внешнее давление так, чтобы оно превышало давление газа лишь на ничтожно малую величину; в этом случае, если речь идет о величине внешнего давления, например при вычислении работы, затраченной при известном конечном сжатии, получится лишь очень малая ошибка, если вместо внешнего давления подставить давление газа. В пределе и эта малая ошибка исчезает, иначе говоря, при „бесконечно медленном“ сжатии полученный результат является строго правильным.

Сказанное относится к сжатию как при постоянном, так и при переменном давлении. В последнем случае, чтобы сообщить в каждый данный момент внешнему давлению нужную величину, можно, например, накладывать или снимать маленькие грузы, хотя бы просто рукой (отодвигая грузы в горизонтальном направлении), или при помощи особых регулирующих приспособлений, действующих только в качестве спускового механизма и, следовательно, не производящих работы.

§ 72. Так же, как и с внешней работой, обстоит дело и с получением тепла извне и отдачей его наружу. Поскольку речь идет только о количестве тепла, полученном или отданном системой без того, чтобы время имело бы какое-нибудь значение, достаточно принять, что температура источника тепла, которым мы пользуемся, на произвольно малую величину выше или ниже температуры системы, смотря по тому, необходимо ли привести или отвести тепло. Этот небольшой избыток определяет только направление процесса, величина же его не имеет значения по сравнению со всем вызванным процессом изменением системы. Поэтому говорят о переходе тепла от одного тела к другому

с той же температурой, так же, как и о сжатии газа внешним давлением, равным давлению самого газа, мысленно переходя при этом от случая конечной разности температур между обоими телами к предельному случаю бесконечно малой разности.

И на этот раз речь идет не только об изотермических процессах, но и о процессах с переменной температурой. В последнем случае, конечно, нельзя обойтись с одним единственным тепловым резервуаром постоянной температуры; требуется или тело с произвольно изменяющейся температурой, скажем, газ, который можно нагреть и охладить, сжимая и расширяя его соответствующим образом, или же приходится пользоваться достаточно большим числом тепловых резервуаров с различными определенными температурами, пуская каждый раз тот из них в ход, температура которого возможно приближается к одновременной температуре системы.

§ 73. Исключительное значение этого способа рассмотрения заключается в том, что каждый „бесконечно медленный“ процесс можно представить себе протекающим и в обратном направлении. Действительно, если весь процесс, не считая ничтожных отклонений, состоит из ряда состояний равновесия, то очевидно, что во всех случаях достаточно будет подходящего, столь же ничтожного изменения, чтобы заставить его идти в обратном направлении и с помощью перехода к пределу можно так же точно совершенно освободиться и от этого минимального изменения. Ибо всякий определенный результат связан всегда с совершенно определенной погрешностью, и если погрешность эта меньше всякой сколь угодно малой величины, то это значит, что она равна нулю.

§ 74. Мы перейдем теперь к применению первого начала к такому, состоящему из ряда равновесий и потому обратимому процессу. Последний легко представить графически, изображая в виде кривой в координатной плоскости совокупность состояний равновесия, через которые система последовательно проходит; координаты точки при этом будут определять значения независимых переменных.

В качестве таковых мы возьмем для начала объем v (ось абсцисс) и давление p (ось ординат). Каждой точке плоскости будет тогда соответствовать определенное состояние вещества с данным составом и массой, а каждой кривой — определенная непрерывная последовательность изменений состояния этого вещества.

Таким образом, если мы представим себе обратный процесс, который переводит вещество из состояния 1 в состояние 2, то на чертеже он будет изображаться кривой α , которая идет от точки 1 к точке 2 (рис. 2). Согласно ур. (17) увеличение энергии вещества будет в этом случае равно:

$$U_2 - U_1 = A + Q,$$

где A есть вся затраченная извне работа, а Q —все поглощенное извне количество тепла.

§ 75. Величину A можно непосредственно вычислить. Очевидно, во-первых, что величина A получается алгебраическим сложением элементарных работ, которые затрачиваются извне при последовательных бесконечно-малых изменениях вещества, соответствующих отдельным бесконечно малым участкам кривой α . Далее, так как внешнее давление, вследствие допущенной нами обратимости процесса, в каждый момент равно давлению вещества p , то работа внешних сил при бесконечно малом изменении, как доказывается в гидродинамике, просто равна произведению из давления p на уменьшение объема, независимо от геометрической формы поверхности вещества, т.-е. равна $-pdV$, так что работа, затраченная извне во время всего процесса, будет:

$$A = - \int_1^2 p dV, \quad (20)$$

при чем интегрирование нужно произвести вдоль всей кривой α от точки 1 до точки 2. Если p положительно, как это всегда бывает в случае газов, и $V_2 > V_1$, как на рис. 2, то A отрицательно, иначе говоря, во время процесса работа не затрачивается, а выигрывается.

Чтобы выполнить интегрирование, нужно знать зависимость между давлением p и объемом V , иначе говоря, уравнение кривой α . Поскольку заданы только точки 1 и 2, но не соединяющая их кривая, интеграл (20) вообще не имеет никакого определенного значения. Так, например, если переход от точки 1 к точке 2 происходит вдоль другой кривой β , то значение интеграла будет совсем иное. Иначе говоря, дифференциал $p dV$ не есть полный дифференциал. С точки зрения математики, это происходит вследствие того, что p , кроме как от V , зависит еще от

другой переменной, температуры T , которая вдоль пути интегрирования α определенным образом изменяется. Поскольку путь α не задан, нельзя ничего сказать о зависимости между T и переменной интегрирования V , и интегрирование не дает определенного результата.

Внешняя работа A может быть очень наглядно выражена с помощью рис. 2. Она очевидно равна взятой с обратным зна-

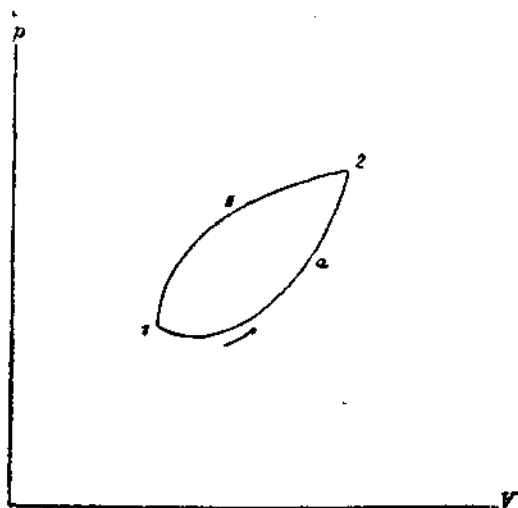


Рис. 2.

ком величине площади фигуры, ограниченной кривой α , осью абсцисс и ординатами в точках 1 и 2. Отсюда также видно, что значение α существенно зависит от формы кривой α . Только при бесконечно-малых изменениях состояния, когда точки 1 и 2 бесконечно близки друг к другу и кривая α , следовательно, сводится к бесконечно-малой дуге, величина A вполне определяется начальной и конечной точкой кривой.

§ 76. Вторая доступная измерению величина есть количество сообщенного извне тепла Q , которое может быть с помощью калориметрического измерения выражено сначала в калориях, а затем, принимая во внимание величину механического эквивалента тепла, переведено и в механические единицы. Рассмотрим теперь вопрос о теоретическом определении величины Q . Величина эта, как и

внешняя работа A , получается алгебраическим суммированием бесконечно-малых количеств тепла, которые были сообщены телу во время элементарных процессов, соответствующих отдельным элементам кривой. Однако такое элементарное количество тепла, в отличие от соответствующей элементарной работы, нельзя выразить в виде произведения двух, независимо друг от друга доступных измерению множителей. Правда, чтобы получить выражение, аналогичное выражению элементарной работы, — $p dV$, можно принять элементарное количество тепла равным произведению из соответствующего бесконечно-малого изменения температуры на некоторую, вообще говоря, конечную величину c — теплоемкость; однако величина c при этом не будет иметь определенного значения, ибо она, в отличие от множителя p в выражении элементарной работы, зависит не только от состояния вещества в данный момент, т. е. от положения соответствующей точки кривой, но и от направления элемента кривой. При изотермическом изменении C очевидно равно $\pm \infty$, ибо в этом случае $dT = 0$, в то время как сообщаемое тепло может быть положительно или отрицательно. При „адиабатическом“ изменении $c = 0$, ибо сообщаемое тепло в этом случае равно нулю, в то время как температура может изменяться произвольным образом. Таким образом c , в отличие от p , может иметь в одной и той же точке всевозможные значения между $+\infty$ и $-\infty$ (ср. § 47). По этой причине, аналогия с внешней работой, которую стремятся достигнуть, разлагая сообщаемое тепло на множители dT и c , является весьма неполной и, вообще говоря, не приводит к упрощению изучаемой проблемы. Впрочем, и для внешней работы разложение на оба множителя p и dV возможно только в частном рассматриваемом нами случае обратимых процессов, ибо в других случаях внешнее давление может быть отличным от p .

§ 77. Если мы, таким образом, не можем, вообще говоря, наперед определить количество сообщенного извне тепла, то, с другой стороны, выражающее первое начало ур. (17) позволяет сделать некоторые существенные выводы относительно этой величины. Мы находим, во-первых, из этого уравнения, подставляя в него из ур. (20) найденное нами значение A , что

$$Q = U_2 - U_1 + \int_1^2 p dV. \quad (21)$$

Отсюда следует, что величина Q зависит не только от положения точек 1 и 2, но, подобно A , также и от характера соединяющей их кривой α или β . Предположение это несовместимо с теорией тепла Карно, что уже было подробно изложено выше (§§ 51, 52).

§ 78. Величину Q можно вычислить сполна в том случае, если вещество в конце концов возвращается в начальное состояние 1, т.-е. совершает круговой процесс. С этой целью можно сначала перевести вещество по пути α в состояние 2, а затем по пути β в состояние 1. Тогда, как вообще при круговых процессах, согласно ур. (18) § 65, мы имеем:

$$Q = -A.$$

Полная величина внешней работы равна:

$$A = - \int_1^1 p dV,$$

при чем интеграл нужно взять вдоль замкнутой кривой 1 α 2 β 1. Величина A равна, очевидно, площади части плоскости, ограниченной этой кривой, взятой при том с положительным знаком, если круговой процесс идет в направлении стрелки на рис. 2.

§ 79. В дальнейшем мы займемся подробнее тем частным случаем, когда кривая α , определяющая изменение состояния, сводится к элементу дуги, и точки 1 и 2 бесконечно приближаются друг к другу. A тогда будет равно $-pdV$, изменение энергии dU и соответственно сообщенное извне тепло Q согласно ур. (21) ¹⁾:

$$Q = dU + pdV.$$

¹⁾ Следуя примеру Клаузиуса, величину эту, как бесконечно малую, обыкновенно обозначают символом dQ . Однако обозначение это часто приводило к недоразумениям, внушая мысль, что сообщаемое количество тепла есть дифференциал некоторой определенной конечной величины Q . Следующий небольшой расчет поясняет, в какого рода ложным выводам можно таким образом прийти. Если выбрать в качестве независимых переменных T и V , то

$$dQ = dU + pdV = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V dT + \left[\left(\frac{dU}{dV} \right)_T + p \right] dV.$$

С другой стороны:

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T dV.$$

Переходя к единице массы вещества, мы можем написать,

$$q = du + p dv, \quad (22)$$

обозначая соответствующими строчными буквами частные от деления Q , U и V на массу M . При последующих расчетах часто будет удобнее всего пользоваться в качестве независимой переменной температурой T , на-ряду с объемом v и давлением p . Вообще говоря, при выборе независимых переменных мы будем руководствоваться соображениями наибольшей простоты и во всех тех случаях, в которых возможны ошибки, отмечать особыми знаками, по какому переменному производится дифференцирование.

Применим теперь последние уравнения к важнейшим обратным процессам.

§ 80. Как мы уже неоднократно указывали, можно дать совершенно различные определения теплоемкости тела в зависимости от того, в каких условиях производится нагревание. Следующее соотношение, однако, всегда имеет место, согласно § 46 и ур. (22):

$$c = \frac{q}{dT} = \frac{du}{dT} + p \frac{dv}{dT}. \quad (23)$$

Однако для того, чтобы эти производные имели бы определенный смысл, необходимо еще произвольно установить некоторое условие, которое определяло бы направление протекшего изменения. Очевидно, что достаточно одного условия, так как состояние вещества зависит только от двух переменных.

§ 81. Нагревание при постоянном объеме. В этом случае:

$$dv = 0, \quad c = c_v,$$

Следовательно, так как dT и dV друг от друга независимы:

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} \quad \text{и} \quad \frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial V} + p.$$

Дифференцируя первое уравнение по V , а второе по T , мы получаем:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial p}{\partial T},$$

откуда $\frac{\partial p}{\partial T} = 0$, что, конечно, неправильно.

Мы исключим возможность подобных ошибок, оставаясь при обозначении указанном в тексте, памятуя, что не всякая бесконечно-малая величина является разностью двух (почти что равных) конечных величин.

где c_v есть теплоемкость при постоянном объеме. Таким образом, согласно ур. (23):

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (24)$$

или же:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (25)$$

§ 82. Нагревание при постоянном давлении. В этом случае:

$$dp = 0, \quad c = c_p,$$

где c_p есть теплоемкость при постоянном давлении.

Таким образом, согласно ур. (23):

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (26)$$

или же:

$$c_p = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p + p \right] \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (27)$$

Подставляя в ур. (26)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

можно представить c_p еще в таком виде:

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

или же, принимая во внимание ур. (24):

$$c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (28)$$

§ 83. Исключая величину u из ур. (25) и (27), мы можем подвергнуть теорию непосредственной опытной проверке. Действительно, из ур. (25) следует, что

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$$

в то время как из ур. (27) получается, что

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p - p.$$

Дифференцируя первое выражение по v при постоянном p и второе выражение по p при постоянном v и приравнявая полученные значения, мы получаем

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(c_v \frac{\partial T}{\partial p} \right) = \frac{\partial}{\partial p} \left(c_p \frac{\partial T}{\partial v} - p \right)$$

или же

$$c(p - c_v) \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} + \frac{\partial c_p}{\partial p} \cdot \frac{\partial T}{\partial v} - \frac{\partial c_v}{\partial v} \cdot \frac{\partial T}{\partial p} = 1. \quad (29)$$

Так как все величины, входящие в это уравнение, доступны непосредственному наблюдению, то оно даст нам возможность проверить опытным путем применимость первого начала термодинамики к любому однородному веществу.

§ 84. Идеальные газы. Уравнения эти чрезвычайно упрощаются в случае идеальных газов. Мы имеем тогда, во-первых, согласно ур. (14):

$$p = \frac{R}{m} \cdot \frac{T}{v}, \quad (30)$$

где $R = 8,315 \cdot 10^7$, а m равно (истинному или среднему) молекулярному весу газа. Отсюда:

$$T = \frac{m}{R} p v$$

и уравнение (29) переходит в следующее:

$$c_p - c_v + p \frac{\partial c_p}{\partial p} - v \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{R}{m}.$$

Исходя из первого начала и пользуясь только законом Бойля-Гей-Люссака-Авогадро, дальше пойти нельзя.

§ 85. Мы примем теперь во внимание еще и другое свойство идеальных газов, установленное описанными в § 70 опытами Томсона-Джауля, а именно независимость их внутренней энергии от объема при постоянной температуре. Согласно ур. (19), относя к единице массы, мы имеем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0. \quad (31)$$

Таким образом, общее уравнение

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

В случае идеального газа сводится к следующему:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT$$

или же, согласно соотношению (24):

$$du = c_v dT. \quad (32)$$

Далее, из ур. (28) следует, что для идеального газа

$$c_p = c_v + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

или же, принимая во внимание ур. (30):

$$c_p = c_v + \frac{R}{m}.$$

Таким образом, разность между теплоемкостями газа при постоянном давлении и постоянном объеме есть постоянная величина. Если мы будем относить теплоемкости не к единице массы, а к грамм-молекуле газа m (ср. § 48), то мы будем иметь

$$mc_p - mc_v = R, \quad (33)$$

иначе говоря, разность будет независима также и от природы газа.

§ 86. Измерить теплоемкость при постоянном давлении трудно; теплоемкость же газа, заключенного в закрытый сосуд постоянного объема, слишком мала, чтобы он мог производить термические действия, достаточно заметные по сравнению с действиями внешних тел, и в первую очередь с действиями стенок сосуда. Так как c_v согласно ур. (24), также как и u , зависит только от температуры, но не от объема, то из ур. (33) то же следует и для величины c_p . Вывод этот был подтвержден впервые измерениями Реньо (Regnault), который нашел кроме того, что величина c_p постоянна в довольно значительном температурном интервале. Согласно ур. (33) в той же области постоянна и величина c_v . Мы дополним таким образом определение идеального газового состояния в том смысле, что будем считать величины c_p и c_v совершенно независимыми от температуры и давления.

Если молярные теплоемкости выражены в калориях, то величину R нужно еще, конечно, разделить на механический эквивалент тепла α (§ 61), и для разности между молярными теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме мы получаем:

$$\frac{R}{\alpha} = \frac{8,315 \cdot 10^7}{4,19 \cdot 10^7} = 1,985. \quad (34)$$

§ 87. В нижеследующей таблице приведены для нескольких газов непосредственно измеренные удельные и молярные теплоемкости при постоянном давлении, далее молярные теплоемкости при постоянном давлении, полученные из ур. (33) вычитанием величины $R = 1,985$ и, наконец, значения отношения обеих теплоемкостей $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$.

	Теплоемкость при пост. давлении.	Молекуляр- ный вес.	Молярная теплоемкость при пост. давлении.	Молярная теплоемкость при пост. объеме.	Отношение $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$
Водород	3,410	2,016	6,87	4,88	1,41
Кислород	0,220	32	7,04	5,05	1,40
Азот	0,2488	28	6,83	4,85	1,41
Воздух	0,2404	28,9	6,95	4,96	1,40

При значительном повышении температуры теплоемкость всех газов медленно растет. В том температурном интервале, в котором теплоемкость постоянна, ур. (32) может быть проинтегрировано, и при этом получается, что

$$u = c_p T + \text{const.}, \quad (35)$$

где постоянная интегрирования зависит только от выбора нулевого состояния энергии. В случае идеального газового состояния, согласно высказанному нами в § 86 условию, величины c_p и c_v всегда постоянны, и ур. (35) правильно при любой температуре.

§ 88. Адиабатический процесс. В этом случае $q=0$, и, согласно ур. (22):

$$0 = du + pdv.$$

Если мы предположим опять-таки, что имеем дело с идеальным газом, то подставляя сюда значения du из ур. (32) и p из ур. (30), мы получим:

$$0 = c_v dT + \frac{R}{m} \frac{T}{v} dv \quad (36)$$

или, интегрируя:

$$c_v \log T + \frac{R}{m} \log v = \text{const.}$$

Если ввести в это ур. согласно ур. (33) $c_p - c_v$ вместо $\frac{R}{m}$ и разделить все на c_v , то очевидно:

$$\log T + (\gamma - 1) \log v = \text{const.} \quad (37)$$

(таким образом, при адиабатическом расширении температура падает).

Или же, принимая во внимание, что, согласно уравнению состояния (30):

$$\log p + v \log v - \log T = \text{const.}$$

и исключая v , мы получаем:

$$-\gamma \log T + (\gamma + 1) \log p = \text{const.}$$

(при адиабатическом увеличении давления температура растет).

Наконец, можно еще исключить величину T , тогда:

$$\log p + \gamma \log v = \text{const.}$$

Значения постоянной интегрирования можно определить по начальному состоянию процесса.

Если сравнить последнее уравнение, которому можно придать такой вид:

$$pv^\gamma = \text{const.} \quad (38)$$

с законом Бойля $pv = \text{const.}$, то очевидно, что при адиабатическом сжатии объем медленнее падает при увеличении давления, чем при изотермическом сжатии, соответственно сопровождающему

адиабатическое сжатие повышению температуры. Вследствие этого адиабатические кривые в плоскости pv расположены круче гиперболических изотерм.

§ 89. Адиабатические процессы могут быть различным образом использованы для измерения отношения теплоемкостей γ ; согласно между данными, полученными таким образом, и значением γ , вычисленным выше из механического эквивалента тепла, является существенным подтверждением теории.

Так, например, для вычисления γ можно использовать измерения скорости звука в газе. Как доказывается в гидродинамике, последняя во всякой жидкости равна $\sqrt{\frac{dp}{dk}}$, где $k = \frac{1}{v}$ есть плотность жидкости. Вследствие ничтожности теплопроводности газов сопровождающие прохождение звука сжатия и расширения протекают не изотермически, а адиабатически, так что в случае идеального газа зависимость давления p от плотности k определяется не законом Бойля — $pv = \text{const.}$, а ур. (38); иначе говоря

$$\frac{p}{k^\gamma} = \text{const.};$$

дифференцируя это соотношение, мы получаем:

$$\frac{dp}{dk} = \frac{\gamma p}{k} = \gamma pv$$

или же, согласно ур. (30),

$$\frac{dp}{dk} = \gamma \frac{R}{m} T, \quad \gamma = \frac{m}{RT} \cdot \frac{dp}{dk}.$$

В атмосферном воздухе при 0° скорость звука $\sqrt{\frac{dp}{dk}}$ равна 33170 см./сек., откуда, подставляя в последнее уравнение вместо m , R и T их числовые значения (§§ 41, 84), мы получаем:

$$\gamma = \frac{28,9}{8,315 \cdot 10^7} \cdot \frac{33170^2}{273} = 1,40,$$

в согласии со значением, вычисленным в § 87. Конечно, можно пойти и обратным путем, воспользовавшись вычисленным из скорости звука значением $\gamma = \frac{cp}{c_v}$ для того, чтобы выразить c_v в ка-

лориях и определить отсюда с помощью ур. (33) механический эквивалент тепла. Именно этим методом Роберт Майер (Robert Mayer) нашел в 1842 г. первое числовое значение механического эквивалента тепла. Конечно, расчет этот правилен лишь постольку, поскольку можно принять согласно ур. (31), что внутренняя энергия воздуха зависит только от температуры, иначе говоря, что разница между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме вызвана только наличием внешней ра-

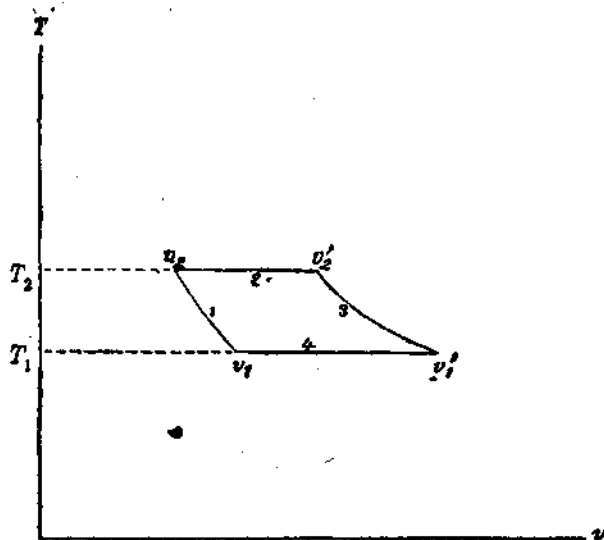


Рис. 3.

боты; предложение же это можно было считать непосредственно доказанным только после описанных в § 70 опытов Томсона и Джауля.

§ 90. Мы перейдем теперь к рассмотрению более сложного случая, а именно обратимого кругового процесса особого рода, так называемого кругового процесса Карно, который, вследствие своего технического значения, сыграл большую роль в развитии термодинамики, и применим ко всем стадиям этого процесса первое начало термодинамики.

Подвергнем вещество с массой равной 1, исходя из некоторого начального состояния, определяемого значениями T_1 и v_1 , во-первых, адиабатическому сжатию, пока температура не уве-

личится до $T_2 > T_1$ и объем не уменьшится до $v_2 < v_1$ (рис. 3). Во-вторых, дадим веществу опять расшириться, но уже изотермически, приведя его в соприкосновение с тепловым резервуаром постоянной температуры T_2 , который и будет давать теплоту расширения; объем при этом увеличится до v_2' . В-третьих, подвергнем вещество дальнейшему расширению, на этот раз адиабатическому, пока температура его не опустится опять до T_1 , тогда объем его повысится до v_1' . В-четвертых, с помощью изотермического сжатия, пользуясь тепловым резервуаром постоянной температуры T_1 , который принимает тепло сжатия, мы приведем и объем к его начальному значению v_1 . Все изменения при этом производятся обратимым путем, согласно § 71 и след.

Применяя к этому круговому процессу первое начало (§ 65), мы находим, что сумма сообщенного системе извне количества тепла и затраченной извне работы равна нулю:

$$Q + A = 0. \quad (39)$$

Все сообщенное веществу количество тепла равно в этом случае

$$Q = Q_1 + Q_2, \quad (40)$$

где Q_1 и Q_2 суть количества тепла, отданные обоими тепловыми резервуарами (Q_1 в этом случае отрицательно). Внешняя работа A может быть вычислена из адиабатической и изотермической сжимаемости изучаемого вещества; она равна, согласно ур. (20),

$$A = - \int_{v_1 T_1}^{v_2 T_2} p dv - \int_{v_2 T_2}^{v_2' T_1} p dv - \int_{v_2' T_1}^{v_1' T_1} p dv - \int_{v_1' T_1}^{v_1 T_1} p dv,$$

при чем первое и третье интегрирование нужно производить вдоль адиабатического пути, второе и четвертое — вдоль изотермического.

Предполагая теперь, что мы имеем дело с идеальным газом, нетрудно вычислить значения этих четырех интегралов. А именно, принимая во внимание ур. (30) и (36), мы получим:

$$A = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT - \frac{R}{m} \int_{v_2}^{v_2'} \frac{T_2}{v} dv + \int_{T_2}^{T_1} c_v dT - \frac{R}{m} \int_{v_1'}^{v_1} \frac{T_1}{v} dv. \quad (41)$$

Таким образом, работа при адиабатическом сжатии в первой части процесса как раз равна и прямо противоположна работе в последней части процесса, так что эти две работы взаимно уничтожаются. Остаются только изотермические работы, откуда

$$A = -\frac{R}{m} \left(T_2 \log \frac{v_2'}{v_1} + T_1 \log \frac{v_1}{v_1'} \right).$$

Так как состояние $v_2 T_2$ получилось из состояния $v_1 T_1$ с помощью адиабатического процесса, то согласно ур. (37)

$$\log T_2 + (\gamma - 1) \log v_2 = \log T_1 + (\gamma - 1) \log v_1;$$

подобным же образом мы имеем для другого адиабатического процесса, который ведет от состояния $v_2' T_2$ к состоянию $v_1' T_1$:

$$\log T_2 + (\gamma - 1) \log v_2' = \log T_1 + (\gamma - 1) \log v_1'.$$

Из двух последних уравнений непосредственно вытекает, что

$$\frac{v_2'}{v_1} = \frac{v_1'}{v_1}$$

и, следовательно,

$$A = -\frac{R}{m} (T_2 - T_1) \log \frac{v_1'}{v_1}.$$

Так как в нашем случае $T_2 > T_1$ и $\frac{v_1'}{v_1} = \frac{v_2'}{v_2} > 1$, то вся работа A , затраченная на газ извне, отрицательна, иначе говоря, в общем мы имеем выигрыш работы. Напротив, величина Q положительна, так как согласно ур. (39) и (40)

$$Q = Q_1 + Q_2 = -A, \quad (42)$$

иначе говоря, тепловой резервуар с температурой T_2 отдает больше тепла, чем поглощается тепловым резервуаром с температурой T_1 .

Подставляя значение A в последнее уравнение, мы получаем:

$$Q = Q_1 + Q_2 = \frac{R}{m} (T_2 - T_1) \log \frac{v_1'}{v_1}. \quad (43)$$

Правильность этого уравнения можно проверить непосредственно вычислением величин Q_1 и Q_2 . При этом нужно принять во внимание, что во время действия теплового резервуара газ расши-

ряется изотермически, энергия его остается неизменной, так что сообщенное извне тепло равно по величине и противоположно по знаку затраченной извне работы. Поэтому, принимая во внимание значение второго интеграла в ур. (41), мы имеем

$$Q_2 = \frac{R}{m} T_2 \log \frac{v_1'}{v_2} = \frac{R}{m} T_2 \log \frac{v_1'}{v_1},$$

подобным же образом, из значения четвертого интеграла в ур. (41) следует, что

$$Q_1 = \frac{R}{m} T_1 \log \frac{v_1}{v_1'} = - \frac{R}{m} T_1 \log \frac{v_1'}{v_1}$$

в полном согласии с ур. (43).

Таким образом, между величинами Q_1 , Q_2 и A кроме соотношения (42) существует еще следующее соотношение:

$$Q_1 : Q_2 : A = (-T_1) : T_2 : (T_1 - T_2). \quad (44)$$

§ 91. Только что описанный круговой процесс Карно, повторенный произвольное число раз, может служить образцом периодически действующей машины, непрерывно превращающей теплоту в работу. Чтобы выяснить это детальнее, рассмотрим подробнее все последствия такого кругового процесса, сравнивая конечное состояние, наступающее после окончания процесса, с начальным состоянием. Сам газ по окончании процесса остается совершенно неизмененным, и, сравнивая конечное и начальное состояние, мы можем совершенно не принимать его во внимание. Напротив, состояние обоих тепловых резервуаров изменилось, и кроме того была произведена некоторая положительная внешняя работа $A' = -A$, которая могла выразиться, скажем, в том, что некоторые грузы, применявшиеся при сжатии и при расширении, к концу процесса очутились на большей высоте, чем в начале, или же в том, что некоторая пружина, служившая для той же цели, к концу процесса оказалась сильнее натянутой, чем в начале. С другой стороны, тепловой резервуар с температурой T_2 отдал количество тепла равное Q_2 , а более холодный резервуар с температурой T_1 получил меньшее количество тепла $Q_1' = -Q_1$; исчезнувшее тепло эквивалентно выигранной работе. Вкратце это можно выразить таким образом: некоторая часть Q_1' количества тепла Q_2

перешла с температуры T_2 на более низкую температуру T_1 , другая же часть количества тепла Q_2 , равная $Q_2 - Q_1' = Q_2 + Q_1$, превратилась в работу. Таким образом, процесс Карно, выполненный с помощью идеального газа, дает нам возможность получить работу за счет тепла, отнятого у некоторого тела, при чем единственное изменение, которое процесс, кроме того, оставляет после себя в природе, сводится к переходу некоторого другого количества тепла от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой.

Однако, так как описанный процесс обратим, то его можно выполнить еще и так, чтобы при неизменных температурах и объемах величины Q_1 , Q_2 и A изменили бы свой знак. В этом случае Q_1 и A будут положительны, $Q_2 = -Q_2'$ отрицательно, иначе говоря, резервуар с более высокой температурой T_2 получает количество тепла Q_2' и при том частью (Q_1) от более холодного резервуара T_1 , частью же за счет затраченной работы (A). Таким образом, процесс Карно, выполненный в обратном направлении, даст нам возможность перенести тепло от более холодного тела к более теплому, при чем единственное изменение, которое процесс, кроме того, оставляет после себя в природе, сводится к превращению некоторой работы в тепло. Мы увидим далее, что результаты обратного кругового процесса Карно принципиально независимы от природы вещества, принимающего и отдающего тепло, и идеальный газ можно, следовательно, с таким же успехом заменить любым другим телом (ср. § 137).

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

НЕОДНОРОДНЫЕ СИСТЕМЫ.

§ 92. Многие из предложений, рассмотренных в предыдущей главе, без всяких ограничений применимы и тогда, когда вещество, о котором идет речь, не вполне однородно. Ограничиваясь для этих случаев ссылкой на вышеприведенные рассуждения, мы займемся здесь по преимуществу изучением тех явлений, которые характерны для неоднородной системы.

В дальнейшем мы будем говорить о системе, состоящей из некоторого количества соприкасающихся, отделенных друг от друга определенными поверхностями раздела, однородных (§ 67) тел. Такая система может быть или не быть химически однородной. Первый случай при определенных условиях реализуется системой, состоящей из жидкости в соприкосновении со своим паром, постольку, поскольку жидкость и пар могут быть построены из тех же молекул. Всякое вещество, находящееся в соприкосновении с другим, химически от него отличным, будет примером второго случая. Отыскивая внутри системы предполагаемые поверхности раздела оптическими методами, а также пользуясь и другими способами, например, в случае эмульсий — определением упругости пара или температуры замерзания (§ 233), можно почти всегда дать определенный ответ на вопрос о физической однородности системы; обычно гораздо труднее выяснить, является ли система химически однородной, т.-е. состоит ли она из молекул только одного типа. Соответственно в основу нашего изыскания мы положим признак физической, но не химической неоднородности.

§ 93. Для процессов, протекающих в неоднородных системах, характерны сопровождающие их часто весьма значительные изменения температуры, каковые наблюдаются, например, при испарении и окислении. Чтобы восстановить после такого процесса начальную температуру и давление, требуется значительный тепло-

вой обмен с окружающей средой и соответствующая внешняя работа. Однако последняя, как правдо, мала по сравнению с тепловым эффектом, так что в случае большинства химических процессов ею можно совершенно пренебречь. Соответственно, в термохимии обычно выражают весь внешний эффект

$$Q + A = U_2 - U_1 \quad (45)$$

в калориях; внешняя работа A играет в этом выражении лишь второстепенную роль. Далее, так как большинство химических процессов сопровождается повышением температуры, и, соответственно, при восстановлении начальной температуры, происходит отдача тепла наружу (экзотермические процессы), то в термохимии называют то количество тепла, которое должно быть отдано окружающей среде для того, чтобы восстановилась начальная температура „положительной теплотой реакции“. При наших расчетах мы должны поэтому в случае экзотермического процесса (например, горение) считать тепло Q , сообщенное извне, отрицательным, в случае же эндотермического процесса (испарение, плавление, диссоциация) то же тепло Q — положительным.

§ 94. Чтобы использовать ур. (45) применительно к термохимии, удобно ввести для обозначения энергии системы, находящейся в определенном состоянии, символ, который бы прямо указывал на химическую природу вещества. Символ такого рода ввел Томсон (J. Thomson), а именно, для обозначения энергии грамм-атома или грамм-молекулы любого вещества, отнесенной к произвольному нулевому состоянию, он предложил заключать химический знак этого вещества в скобки. Обозначение это благодаря Оствальду (W. Ostwald) сделалось общеупотребительным. Так, например, символы $[Pb]$, $[S]$, $[PbS]$ обозначают энергии атома свинца, атома серы и молекулы сернистого свинца. Если мы хотим теперь написать, что образование молекулы сернистого свинца из атома свинца и атома серы сопровождается выделением 18400 калорий, в то время как соответствующей внешней работой можно пренебречь (§ 98), то мы должны принять во внимание следующие соотношения:

$$\begin{aligned} U_1 &= [Pb] + [S], \\ U_2 &= [PbS], \\ A &= 0, \quad Q = -18400 \text{ кал.} \end{aligned}$$

так что ур. (45) получает такой вид:

$$-18400 \text{ кал.} = [PbS] - [Pb] - [S]$$

или же, пользуясь обычным способом начертания:

$$[Pb] + [S] - [PbS] = 18400 \text{ кал.};$$

иначе говоря, сумма энергий свинца и серы, взятых отдельно, на 18400 калорий больше энергии сернистого свинца при той же температуре. Это уравнение еще более упрощается, если в качестве нулевого состояния выбрать то состояние, в котором Pb и S друг от друга отделены. Действительно, в этом случае (§ 64) $[Pb] = 0$ и $[S] = 0$, и мы имеем

$$[PbS] = -18400 \text{ кал.}$$

§ 95. Однако, для более точного определения состояния, а следовательно и энергии, вещества, необходимо указать не только его химическую природу и весовое количество, но в первую очередь еще и температуру, и давление. Обычно, если не сделано никаких особых оговорок, температура, как и в приведенном примере, считается равной средней комнатной температуре, т.-е. 18°C . Подобным же образом давление принимается равным атмосферному; впрочем, при заданной температуре последнее имеет мало, а в случае идеальных газов—никакого влияния на энергию. Далее, необходимо еще указать, в каком агрегатном состоянии находится тело. Чтобы избежать путаницы, целесообразно пользоваться для обозначения твердого состояния квадратными скобками, как мы это делали выше, для обозначения же жидкого и газообразного состояния соответственно круглыми и фигурными. Так, под символами $[H_2O]$, (H_2O) , $\{H_2O\}$ нужно понимать соответственно энергию грамм-молекулы воды в виде льда, жидкой воды и пара. Таким образом для процесса плавления при 0° мы имеем:

$$(H_2O) - [H_2O] = 80 \times 18 = 1440 \text{ кал.}$$

Наконец, в некоторых случаях, например в случае твердого угля, серы, мышьяка или каких-нибудь изомерных соединений, бывает желательно указать еще, о какой именно модификации идет речь, что и может быть сделано прибавлением особых значков.

С полученными таким образом символами можно оперировать как с определенными величинами; это дает возможность значительно сократить многие рассуждения, которые при другом способе начертания заняли бы гораздо больше места. См. примеры, приведенные ниже.

§ 96. Для обозначения энергии растворов или химических соединений можно прямо писать химические формулы с обозначением числа грамм-молекул. Так, например, соотношение

$$(H_2SO_4) + 5(H_2O) - (H_2SO_4 \cdot 5H_2O) = 13100 \text{ кал.}$$

выражает, что при растворении одной грамм-молекулы серной кислоты в пяти грамм-молекулах воды освобождаются 13100 кал. Соотношение

$$(H_2SO_4) + 10(H_2O) - (H_2SO_4 \cdot 10H_2O) = 15100 \text{ кал.}$$

дает подобным же образом величину теплового эффекта при растворении в 10 грамм-молекулах воды. Вычитая первое соотношение из второго, мы получаем

$$(H_2SO_4 \cdot 5H_2O) + 5(H_2O) - (H_2SO_4 \cdot 10H_2O) = 2000 \text{ кал.};$$

иначе говоря, при разбавлении раствора, состоящего из одной грамм-молекулы серной кислоты и пяти грамм-молекул воды, пятью добавочными грамм-молекулами получается тепловой эффект, равный 2000 калорий.

§ 97. Опыт показывает, что в случае очень разбавленных растворов дальнейшее разбавление уже не сопровождается заметными тепловыми эффектами. Поэтому, при обозначении энергии очень разбавленного раствора можно часто совершенно не указывать числа грамм-молекул растворителя; так, например, соотношение

$$(H_2SO_4) + (aq) - (H_2SO_4 \cdot aq) = 17900 \text{ кал.}$$

дает сокращенное выражение для теплового эффекта, наблюдающегося при бесконечном разбавлении одной грамм-молекулы серной кислоты водой. Под знаком aq при этом можно подразумевать любое количество, достаточное для получения практически бесконечно разбавленного раствора.

§ 98. При химических процессах, в которых участвуют только твердые и жидкие тела, вследствие незначительности изменений объема можно обыкновенно пренебречь калорическим эквивалентом внешней работы A по сравнению с теплотой реакции. В этом случае теплота реакции, следовательно, равна изменению энергии системы:

$$U_2 - U_1 = Q$$

и зависит вследствие этого только от начального и конечного состояния, но не от того, каким образом протекает процесс. Дело обстоит, вообще говоря, иначе, если в реакции участвуют газообразные вещества. Только при процессах сжигания в „калориметрической бомбе“, получивших широкое применение благодаря исследованиям Бертело (Berthelot) и Штоманна (Stohmann), объем остается постоянным, и соответственно внешняя работа равна нулю. В этом случае измеренный тепловой эффект непосредственно равняется изменению энергии при реакции. Однако в других случаях, при наличии газов, внешняя работа может достигнуть значительных размеров; величина ее будет, конечно, зависеть от того, как процесс протекает. Так, например, можно дать расширяться какому-нибудь газу так, чтобы производимая им работа имела бы в известных пределах любое значение, вплоть до нуля. С другой стороны, вследствие того, что разность энергий $U_2 - U_1$ определяется только начальным и конечным состоянием системы, большей работе, производимой системой при преодолении внешних сил, будет всегда соответствовать меньший тепловой эффект процесса и обратно, так что для вычисления теплового эффекта необходимо знать не только энергию, но и внешнюю работу, а следовательно должны быть указаны внешние условия, при которых протекает процесс.

§ 99. На практике чаще всего приходится иметь дело с внешними условиями такого рода, что внешнее давление остается постоянным: $p = p_0$ (обычно давление равно атмосферному). Тогда работа A , затраченная извне, согласно ур. (20), равна

$$A = - \int_1^2 p_0 dV = p_0(V_1 - V_2), \quad (46)$$

иначе говоря, произведению из давления на уменьшение объема системы. Отсюда, согласно ур. (45), мы имеем:

$$U_2 - U_1 = Q + p_0(V_1 - V_2). \quad (47)$$

Уменьшение объема системы, равное $V_1 - V_2$, пренебрегая изменениями объема твердых и жидких тел, можно в большинстве случаев принять равным уменьшению объема газообразной части системы; таким образом, согласно ур. (16), мы имеем:

$$V_1 - V_2 = R \frac{T}{p_0} (n_1 - n_2),$$

где n_1 и n_2 суть количества грамм-молекул газов, входящих в состав системы до и после реакции. Отсюда следует, что калорический эквивалент внешней работы при постоянном давлении, согласно ур. (46) и (34), равен

$$\frac{A}{a} = \frac{p_0(V_1 - V_2)}{a} = \frac{R}{a} T (n_1 - n_2) = 1,985 \cdot T \cdot (n_1 - n_2) \text{ кал.},$$

а для теплоты реакции при постоянном давлении мы получаем:

$$-Q = U_1 - U_2 + 1,985 \cdot T \cdot (n_1 - n_2) \text{ кал.} \quad (48)$$

Так, например, если грамм-молекула водорода и половина грамм-молекулы кислорода с температурой в 18° соединяются при постоянном давлении, образуя жидкую воду той же температуры, то

$$U_1 = \{H_2\} + \frac{1}{2} \{O_2\},$$

$$U_2 = (H_2O),$$

$$n_1 = \frac{3}{2}, \quad n_2 = 0, \quad T = 291,$$

и теплота горения, согласно ур. (48), следовательно, равна

$$-Q = \{H_2\} + \frac{1}{2} \{O_2\} - (H_2O) + 860 \text{ кал.};$$

иначе говоря, она на 860 кал. больше убыли энергии, т.-е. теплоты горения, не сопровождающегося производством внешней работы.

§ 100. Если написать ур. (47) в следующей форме:

$$(U + p_0 V)_2 - (U + p_0 V)_1 = Q,$$

то очевидно, что при процессах, протекающих при постоянном давлении p_0 , тепловой эффект зависит только от начального

и конечного состояния, подобно тому, что наблюдается при полном отсутствии внешней работы. Однако теплота реакции в этом случае равна не разности энергий U , а разнице между начальными и конечными значениями величины

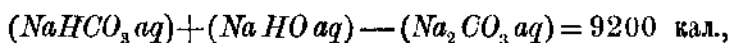
$$U + pV = W. \quad (49)$$

Величину W Гиббс (Gibbs) назвал поэтому „тепловой функцией при постоянном давлении“; она имеет то же значение для определения теплоты реакции при изобарных процессах, как энергия U при изохорных процессах.

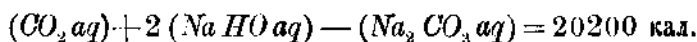
Таким образом, когда речь идет о процессах, протекающих при постоянном давлении, целесообразно относить символы $\{H_2\}$, (H_2O) и т. д. раз и навсегда не к энергии U , а к тепловой функции W , изменение которой в этом случае будет прямо давать величину теплоты реакции. В дальнейшем мы будем пользоваться этими обозначениями.

§ 101. Таким образом, чтобы вычислить теплоту реакции, соответствующую какому-либо протекающему при постоянном давлении процессу, достаточно знать тепловую функцию W для участвующей в процессе материальной системы в начальном и конечном состоянии процесса. Общее решение этой задачи сводится, следовательно, к определению тепловой функции всевозможных материальных систем во всевозможных состояниях. При вычислении тепловой функции очень часто удается воспользоваться различными путями для перехода от одного состояния к другому; благодаря этому открывается возможность проверки теории и контроля точности измерений.

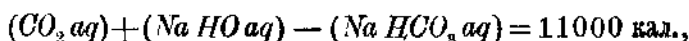
Так, например, Томсон нашел, что теплота нейтрализации раствора двууглекислого натрия едким натром равна



теплота же нейтрализации раствора углекислоты:



Вычитая первое уравнение из второго, мы получаем:



т.-е. теплоту реакции образования двууглекислого натрия из углекислоты и едкого натра; это же значение было найдено Бертело непосредственно из опыта.

§ 102. Часто бывает, что из двух путей перехода один более пригоден для калориметрических измерений, чем другой. Так, например, теплота, выделяющаяся при разложении перекиси водорода на воду и кислород, плохо поддается непосредственному измерению. Чтобы определить эту величину, Томсон поступал поэтому следующим образом. Он окислял солянокислый раствор хлористого олова, с одной стороны, перекисью водорода, при чем оказалось, что,

$$(SnCl_2 \cdot 2HCl_{aq}) + (H_2O_2_{aq}) - (SnCl_4_{aq}) = 88800 \text{ кал.},$$

с другой же стороны—газообразным кислородом; в последнем случае

$$(SnCl_2 \cdot 2HCl_{aq}) + \frac{1}{2} \{O_2\} - (SnCl_4_{aq}) = 65700 \text{ кал.}$$

Разность между этими двумя выражениями и дает искомую теплоту разложения:

$$(H_2O_2_{aq}) - \frac{1}{2} \{O_2\} - (aq) = 23100 \text{ кал.}$$

§ 103. Теплота образования газообразной окиси углерода из твердого углерода и кислорода не может быть прямо измерена по той простой причине, что углерод никогда не сгорает целиком в окись углерода, а всегда с образованием некоторого количества двуокиси. Фавр (Favre) и Зильберманн (Silbermann) определили поэтому, во-первых, теплоту полного сгорания древесного угля:

$$[C] + \{O_2\} - \{CO_2\} = 97000 \text{ кал.},$$

и, во-вторых, теплоту сгорания окиси углерода в углекислоту:

$$\{CO_2\} + \frac{1}{2} \{O_2\} - \{CO\} = 68000 \text{ кал.}$$

Вычитая первое уравнение из второго, мы находим искомую теплоту образования окиси углерода:

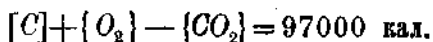
$$[C] + \frac{1}{2} \{O_2\} - \{CO\} = 29000 \text{ кал.}$$

§ 104. Подобным же образом можно использовать теорию и для вычисления тепловых эффектов, соответствующих процессам, которые вообще не могут быть непосредственно реализованы. Ибо если только тепловая функция системы каким-нибудь образом найдена, то ее можно сравнивать с любыми другими тепловыми функциями. Посмотрим, например, как можно определить теплоту образования жидкого сернистого углерода из твердого углерода и твердой серы, которые между собою непосредственно не соединяются. С этой целью мы воспользуемся следующими доступными измерению процессами:

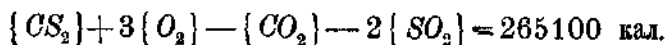
Сжигание твердой серы в газообразную сернистую кислоту дает:



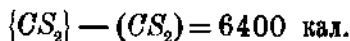
Сжигание твердого углерода в углекислый газ дает:



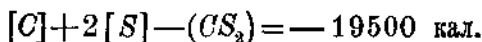
Сжигая газообразный сернистый углерод в сернистую кислоту и углекислоту, мы получаем:



Наконец, при конденсации паров сернистого углерода выделяется:

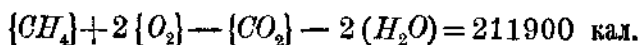


Из этих данных уже нетрудно вычислить, исключая все остальные величины, искомую теплоту образования, которая оказывается отрицательной:



Сжигая, с одной стороны, составные части соединения, а с другой стороны, само соединение, мы можем всегда определить теплоту образования соединения из его составных частей; этот метод является важнейшим методом органической термохимии. Приведем еще один пример такого рода.

При полном сгорании метана (болотного газа) в углекислоту и воду выделяется 211900 калорий:



С другой стороны,

$$\begin{aligned} \{H_2\} + \frac{1}{2}\{O_2\} - (H_2O) &= 68400 \text{ кал.} \\ [C] + [O_2] - [CO_2] &= 97000 \text{ кал.} \end{aligned} \quad (50)$$

Из этих трех уравнений легко найти теплоту образования метана из твердого углерода и газообразного водорода:

$$[C] + 2\{H_2\} - [CH_4] = 21900 \text{ кал.}$$

§ 105. Теплота, выделяющаяся при некоторой определенной, протекающей под постоянным давлением, реакции, вообще говоря, зависит от температуры, при которой реакция происходит. Первое начало термодинамики дает в этом смысле следующие указания:

Из уравнения (49) следует, что при некоторой температуре T :

$$W_2 - W_1 = Q,$$

при другой температуре T' :

$$W_2' - W_1' = Q';$$

вычитая первое уравнение из второго, мы получаем:

$$Q' - Q = (W_2' - W_2) - (W_1' - W_1);$$

иначе говоря, разность между теплотами реакций ($Q - Q'$) равна разности между количеством тепла, необходимым для поднятия температуры системы с T до T' в состоянии 1, т.-е. до превращения, и количеством, необходимым для такого же поднятия температуры в состоянии 2, т.-е. после превращения.

Считая величину $T' - T$ бесконечно-малой, мы получаем из последнего уравнения следующее соотношение для зависимости теплоты реакции от температуры:

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_2 - \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_1 = C_2 - C_1, \quad (50a)$$

где C_1 и C_2 , согласно ур. (49) и (26), суть теплоемкости системы соответственно до и после реакции.

Так, например, чтобы учесть влияние температуры на теплоту сгорания водорода в жидкую воду, необходимо сравнить теплоем-

кость гремучего газа: $H_2 + \frac{1}{2} O_2$ с теплоемкостью жидкой воды H_2O . Первая равна молекулярной теплоемкости водорода плюс половина молекулярной теплоемкости кислорода, следовательно, согласно таблице в § 87:

$$C_1 = 6,87 + 3,52 = 10,39,$$

последняя же равна

$$C_2 = 1 \times 18 = 18.$$

Отсюда, на основании ур. (50a), следует, что

$$\frac{dQ}{dT} = 7,6.$$

Так как величина Q здесь отрицательна, то теплота сгорания грамм-молекулы водорода убывает с каждым градусом на 7,6 калорий.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ВВЕДЕНИЕ.

§ 106. Второе начало по своему содержанию существенно отличается от первого, ибо оно дает ответ на вопрос о направлении протекающих в природе процессов, который совершенно не затрагивается первым началом.

Оказывается, что не всякое изменение, совместимое с принципом сохранения энергии, удовлетворяет также тем гораздо дальше идущим условиям, которые накладывает на все действительно происходящие в природе процессы второе начало; другими словами, для однозначного определения природных процессов принцип сохранения энергии совершенно недостаточен.

Так, например, если происходит переход тепла с помощью теплопроводности между двумя телами различной температуры, то первое начало или принцип сохранения энергии требует только, чтобы отданное одним телом количество тепла равнялось бы количеству, полученному другим телом.

Первое начало, однако, не говорит ничего о том, будет ли совершаться переход тепла от более теплого тела к более холодному или обратно. Вообще говоря, вопрос о величине температуры сам по себе чужд принципу сохранения энергии; это ясно уже из того обстоятельства, что первое начало не приводит к точному определению температуры.

Точно так же общее уравнение (17), выражающее первое начало, не содержит никаких указаний относительно направления соответствующего процесса; так, например, уравнение (50):

$$\{H_2\} + \frac{1}{2} \{O_2\} - (H_2O) = 68400 \text{ кал.}$$

означает только, что когда водород и кислород соединяются при постоянном давлении, образуя жидкую воду, то для восстано-

ния первоначальной температуры окружающей среде должно быть отдано определенное количество тепла, и обратно,—тепло это связывается, когда вода разлагается на водород и кислород; но уравнение это не дает никаких указаний на то, превращается ли гремучий газ в воду, разлагается ли вода, образуя гремучий газ, и вообще на то, может ли этот процесс идти в каком бы то ни было направлении (ср. § 104). Таким образом, с точки зрения первого принципа, начальное и конечное состояния каждого процесса представляются совершенно равноценными.

§ 107. Впрочем, существует особенный случай, когда принцип сохранения энергии уже сам по себе предугадывает процессу совершенно определенное направление. Для этого необходимо, чтобы рассматриваемая система находилась в состоянии, соответствующем абсолютному максимуму (или минимуму) одного из различных видов энергии. Тогда изменение, очевидно, может происходить только в сторону уменьшения или увеличения соответствующей энергии. Этот особенный случай является, например, осуществленным в механике, когда материальная система находится в покое, когда, следовательно, мы имеем минимум кинетической энергии; иначе говоря, в покоящейся системе всякое изменение сопровождается возрастанием кинетической энергии и, следовательно, при отсутствии воздействий извне,—убыванием потенциальной энергии. На этом основывается та важная теорема механики, которая характеризует направление самопроизвольно возникающих движений и приводит таким образом к формулировке общих условий механического равновесия. Ибо очевидно, что если не только кинетическая, но и потенциальная энергия обладают минимальным значением, то вообще не может наступить никакого изменения, так как в этом случае ни одна из обеих энергий не может увеличиваться за счет другой, и система должна оставаться в покое.

Так, например, если весомая жидкость находится в двух сообщающихся сосудах на различных уровнях в состоянии покоя, то она должна начать двигаться таким образом, чтобы более высокий уровень опустился, а более низкий поднялся, ибо в этом случае центр тяжести системы переместится вниз, и потенциальная энергия, величина которой растет вместе с высотой центра тяжести, соответственно уменьшится.

Система находится в равновесии, когда высота центра тяжести и вместе с ней потенциальная энергия обладают минималь-

ными значениями, иначе говоря, когда жидкость находится в обоих сосудах на одном уровне. Однако достаточно не ввести особого предположения о величине скорости жидкости, чтобы высказанное утверждение сделалось неприменимым, убывание потенциальной энергии станет необязательным и более высокий уровень может так же легко повышаться, как и понижаться.

Если бы мы знали в случае тепла состояние, соответствующее минимальному запасу энергии, то к такому, и только к такому состоянию была бы применима подобная же теорема. Так как в действительности даже этого нет, то совершенно невозможно свести общие законы, определяющие направления термодинамических процессов и условия термодинамического равновесия, на соответствующие законы механики, применимые только к покоящимся системам.

§ 108. Хотя из этих рассуждений и очевидно, что, вообще говоря, принцип сохранения энергии непригоден для определения направления термодинамических процессов, а следовательно и условий термодинамического равновесия, тем не менее попытки использовать тем или другим способом первое начало, исходя из изложенной в предыдущем параграфе теоремы термодинамики для определения направления термодинамических процессов, производились неоднократно. Вследствие этого второе начало, преследующее в свою очередь ту же цель, получало часто очень неясную формулировку. Многие авторы старались изложить его как составную часть принципа сохранения энергии, объединяя все относящиеся к этому вопросу исследования под слишком узким обозначением „энергетики“. В действительности второе начало не может обойтись понятием энергии; его ни в коем случае нельзя исчерпывающе изложить, разлагая каждый происходящий в природе процесс на ряд превращений энергии и задавая вопрос о направлении каждого отдельного превращения. Правда, в каждом отдельном случае можно выявить различные взаимно-превращающиеся формы энергии, ибо требования первого начала должны быть конечно, выполненными.

Однако формулировка условий отдельных превращений остается всегда до некоторой степени произвольной, и произвол этот не может быть устранен никакими ограничениями общего характера.

Так, например, второе начало и в наше время часто формулируется следующим образом: превращение работы в тепло совер-

шается полностью, превращение же тепла в работу—только частично, а именно: каждый раз, когда некоторое количество тепла превращается в работу, необходимо, чтобы в то же время другое количество тепла проделало соответственно превращение, служащее компенсацией, переходя, например, с более высокой температуры на более низкую. Такое утверждение в некоторых совершенно определенных случаях правильно; вообще говоря, оно не передает, однако, сущности дела, как мы, ясности ради, покажем на простом примере. Согласно ур. 19 (§ 70), которое выражает один из самых существенных законов, исторически связанных с принципом сохранения энергии, полная внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры, но не от объема. Если дать теперь идеальному газу расширяться, производя работу, и в то же время поддерживать его температуру постоянной, заимствуя тепло из резервуара тепла, находящегося при более высокой температуре, то энергия газа будет оставаться неизменной так же, как и его температура.

В этом случае можно сказать, что тепло, отданное резервуаром, полностью превращается в работу, без того, чтобы, где бы то ни было произошло еще какое-либо превращение энергии. Против этого утверждения нельзя привести никаких фактических возражений.

Только изменяя формулировку вопроса, можно и в этом случае сохранить закон о „неполной превратимости тепла в работу“. Для этого приходится ввести новые, *ad hoc* придуманные виды энергии, разлагая энергию газа на несколько частей, из коих каждая уже зависит от объема. Очевидно, однако, что физические факты остаются при этом неизменными, меняется же только способ их выражения, что исключает возможность опытной проверки законности произведенной операции.

Кроме того, разложение это в разных случаях должно быть произведено по-разному, например в случае изотермических процессов—иначе, чем в случае адиабатических, и требует даже при простейших условиях довольно сложных рассуждений. Наконец, ясно, что из самого искусного определения, хотя бы и не содержащего внутренних противоречий, ни в коем случае нельзя вывести нового факта, а именно с таким новым фактом мы сталкиваемся, когда мы переходим от первого начала термодинамики ко второму.

§ 109. Есть только один путь, чтобы ясно обнаружить значение второго начала: необходимо свести его на факты, высказывая только такие утверждения, которые могут быть проверены на опыте.

Следующий закон удовлетворяет, например, этому условию: невозможно каким бы то ни было способом сполна обратить процесс, при котором тепло возникает благодаря трению. Подробнее и пользуясь в качестве примера описанными выше в § 60 опытами Джауля над трением, целью которых было определение механического эквивалента тепла, это можно выразить таким образом: нельзя придумать процесса, который бы в точности восстановил во всей природе начальное состояние, после того как гири, падая, с помощью трения лопастей, сообщили некоторое количество тепла воде или ртути; иначе говоря, нельзя придумать процесса, который бы поднял гири на их прежнюю высоту, соответственно охладил бы жидкость и не оставил бы после себя никаких других изменений.

При этом совершенно безразлично, какие будут применены вспомогательные технические средства: механические, термические, химические и электрические приборы. Слово „сполна“ выражает следующее: в конце концов везде должно быть в точности восстановлено известное нам состояние, существовавшее к началу процесса трения, в частности все применявшиеся приборы и материалы должны быть в конце совершенно в том же состоянии, в котором они были в начале, когда они были взяты в употребление.

Закон этот недоказуем *a priori*, он не является также и определением; он содержит совершенно определенное утверждение, которое в каждом отдельном случае может быть точно сформулировано и проверено с помощью фактов, полученных на основании произведенных в указанном направлении опытов: таким образом закон этот является или истинным, или ложным.

§ 110. Другое аналогичное предложение, по своему содержанию близко стоящее к вышеприведенному, может быть сформулировано так: невозможно никаким способом сполна обратить процесс, при котором газ расширяется, не производя работы и не получая извне тепла, то-есть при постоянной полной энергии (как описано в § 68), при чем слово „сполна“ имеет здесь тот же смысл, как и выше. Попытку такого рода можно было бы произ-

вести, например, следующим образом. Опуская гирию, можно сжать газ, после того как он перешел в новое состояние равновесия, и довести его до прежнего объема. При этом затрачивается извне работа, и газ соответственно нагревается. Однако этого еще мало: теперь нужно восстановить прежнее состояние газа и в других отношениях и поднять опустившуюся гирию. Если мы, чтобы охладить газ до его прежней температуры, отведем тепло сжатия в более холодный резервуар, то надо будет еще, чтобы сполна обратить процесс, отнять у резервуара полученное им тепло и вернуть гирию на первоначальную высоту, так, чтобы не осталось никаких других изменений. Последнее есть именно та задача, неразрешимость которой утверждалась в предыдущем параграфе.

§ 111. Третье предложение, относящееся сюда же, касается теплопроводности. Предположим, что какое-нибудь тело получило с помощью теплопроводности некоторое количество тепла от другого тела с более высокой температурой, и что требуется сполна обратить этот процесс, т. е. вернуть тепло обратно и при том так, чтобы в природе после этого не осталось никаких других изменений. При описании обратимого кругового процесса Карно уже указывалось на то, что, выполняя круговой процесс в обратном направлении, всегда можно отнять у одного резервуара тепло и перенести его в другой, более теплый. При этом затрачивается некоторая работа, эквивалентное которой количество тепла попадает в один из резервуаров. Никаких других изменений процесс этот не производит. Таким образом задача о полном обращении процесса теплопроводности была бы разрешена, если можно было бы еще удалить указанное под конец количество тепла и взамен вернуть затраченную работу, не производя новых изменений: иначе говоря, мы снова приходим к упомянутой в § 109 неразрешимой проблеме.

Следующие процессы могут служить примерами для совершенно аналогичных рассуждений: диффузия, замерзание переохлажденных жидкостей, конденсация пересыщенных паров, все явления взрыва, вообще — каждый переход системы в более устойчивое состояние.

§ 112. Процессы, которые никаким способом нельзя сполна обратить, называются „необратимыми“, все остальные процессы — „обратимыми“. Таким образом из того, что процесс сам по себе не идет в обратном направлении, еще не следует, что он необратим, — как это, например, имеет место в случае многих вполне

обратимых механических процессов (ср. § 113), — существенно, чтобы после окончания процесса нельзя было, применяя какие угодно вспомогательные средства, восстановить повсюду в точности начальное состояние, иначе говоря, чтобы нельзя было вернуть всю природу в то состояние, в котором она находилась к началу процесса.

Утверждения, высказанные в предыдущих параграфах, означают, следовательно, что возникновение тепла при трении, расширение газа без внешней работы и притока тепла извне, переход тепла благодаря теплопроводности и т. д. суть необратимые процессы ¹⁾.

§ 113. Остановимся теперь несколько подробнее на вопросе о фактическом существовании обратимых и необратимых процессов. Нетрудно сейчас же привести ряд примеров обратимых процессов, по мере мере воображаемых. Так, обратимы все процессы, которые, по терминологии, разъясненной в § 71, складываются из ряда состояний равновесия и потому могут быть непосредственно обращены во всех своих частях; далее, все процессы, протекающие вполне периодически (идеальный маятник, движение планет), ибо по прошествии одного периода начальное состояние оказывается восстановленным во всей природе. Все другие механические процессы, которые не сопровождаются выделением тепла вследствие трения, также обратимы. Действительно, пользуясь подходящими машинами, составленными из абсолютно твердых частей, свободных от трения сочленений и трубок, нерастяжимых веревок и т. д., можно всегда привести измененную систему полностью к ее исходному состоянию, без того, чтобы в этих машинах, которые сами не производят никакой работы, что-либо оказалось измененным.

¹⁾ Положение, — „переход тепла благодаря теплопроводности есть необратимый процесс“, — в точности покрывается основным положением Клаузиуса (R. Clausius): „тепло не может самопроизвольно перейти от более холодного тела к более тепловому“. Ибо, как Клаузиус неоднократно и подробно разъясняет, это основное положение ни в коем случае не должно просто означать, что тепло непосредственно не переходит от более холодного тела к более тепловому; последнее само собою понятно и следует уже из определения температуры. Настоящий смысл положения Клаузиуса заключается в том, что тепло вообще никаким способом, с помощью какого бы то ни было процесса, не может быть перенесено с более холодного тела на более теплое, без того, чтобы не осталось других изменений („компенсаций“). Только пользуясь этим более широким толкованием положения Клаузиуса, можно, исходя из него, делать заключения относительно каких угодно природных процессов.

Так, например, если весомая жидкость, находящаяся в двух сообщающихся сосудах на различных уровнях в состоянии покоя, как описано в § 107, приходит в движение под действием силы тяжести, то, благодаря приобретенной живой силе, она перейдет через состояние равновесия, совершит колебание в противоположную сторону и в конце концов, так как предполагается отсутствие трения, в точности вернется к исходному состоянию. Процесс будет тогда сполна обращен и отнесется таким образом к числу обратимых.

Однако, как только выступает трение, обратимость делается по меньшей мере сомнительной. Вообще говоря, существование необратимых процессов наперед неизвестно и недоказуемо, ибо, (логически рассуждая, вполне возможно, что когда-нибудь будет найдено средство, применяя которое удастся сполна обратить процесс, считавшийся до того времени необратимым, например процесс трения или перехода тепла благодаря теплопроводности. Можно, однако, доказать следующее (это доказательство будет приведено ниже): если хотя бы в одном случае один из процессов, названных в § 190—111 необратимыми, был бы в действительности обратим, то и все остальные процессы во всех случаях по необходимости должны быть обратимыми. Следовательно, или все вышеприведенные процессы действительно необратимы, или ни один из них. Третьего решения не может быть. В последнем случае все здание второго начала должно рухнуть, и все многочисленные соотношения, выведенные с его помощью, уже не могут считаться строго доказанными, сколько бы этих соотношений ни было подтверждено на опыте; теоретическая работа должна быть начата снова. (Так называемые „энергетические“ доказательства не могут служить заменой, ибо они при ближайшем рассмотрении оказываются только описанием того, что нужно доказать; здесь, однако, не место подробно излагать этот вопрос¹⁾). Но именно в этом и состоит сила

¹⁾ Во многих изложениях проводится параллель между переходом тепла от более горячего тела к более холодному и переходом весомой жидкости с более высокого уровня на более низкий; и законы, которые управляют тем и другим явлением, объединяются под общим названием „второго начала энергетики“. Такое сопоставление особенно ясно обнаруживает непонимание сути дела, ибо в этом случае совершенно не принимается во внимание, что механическое состояние тела определяется не только его положением, но и его скоростью, в то время как термическое состояние зависит только от его температуры. Весомая жидкость может так же легко подыматься вверх, как и опускаться, тепло же может только „опускаться“. Таким образом, вообще говоря, это „второе

второго начала. Ибо подобно тому как всякий пробел был бы для него гибельным, так всякое подтверждение укрепляет все целое и сообщает самым отдаленным выводам полную силу самого начала.

§ 114. Значение второго начала состоит в том, что оно дает необходимый и достаточный критерий для определения обратимости или необратимости каждого происходящего в природе процесса. Так как решение этого вопроса зависит только от того, можно ли каким-либо способом полностью восстановить начальное состояние процесса, то существенны только природа начального и конечного состояния, и совершенно безразлично, как процесс идет в остальном. Действительно, нужно только выяснить, можно ли, исходя из конечного состояния, достигнуть опять начального состояния, не вводя никаких новых изменений. Поэтому второе начало дает для любого происходящего в природе процесса соотношение между теми величинами, которые относятся к исходному состоянию, и теми, которые относятся к конечному состоянию. Очевидно, что при необратимых процессах конечное состояние по какому-то признаку отличается от начального, в то время как при обратимых процессах оба эти состояния в известном смысле равноценны. Второе начало знакомит нас с этим характеристическим признаком обоих состояний и дает нам поэтому возможность непосредственно ответить на вопрос о возможности такого перехода от одного произвольно заданного состояния системы тел к другому, при котором все остальные тела остались бы неизменными. Для этого, однако, оба состояния должны быть вполне точно характеризованы, в частности должны быть известны не только химическая природа обеих систем, но и физические условия, как то: агрегатное состояние, температура и давление, подобно тому как это требуется и при применении первого начала.

Соотношение, которое дается вторым началом, будет, очевидно, выражаться тем проще, чем меньше конечное состояние отличается от начального. С этим связана большая плодотворность применения второго начала к круговым процессам, которые, как бы ни было запутано их течение, все же приводят к конечному состоянию,

начало энергии" неправильно. Если же ограничиться покоящимися телами, то это предложение, как уже было указано выше (§ 107), является следствием принципа сохранения энергии, так что с его помощью совершенно невозможно вывести что-нибудь новое.

мало отличному от начального. Ибо система, которая совершает круговой процесс, к концу его оказывается в том же состоянии, что и в начале, так что при сравнении обоих состояний с нею совершенно не надо считаться (ср. § 91).

Что касается математической формулировки второго начала, то отличие между конечным и начальным состоянием процесса должно сводиться к неравенству, которое выражает, что некоторая величина, которая в каждый момент зависит от состояния рассматриваемой системы тел, обладает более высоким¹⁾ значением при конечном состоянии, чем при начальном.

Таким образом второе начало термодинамики говорит, что в природе для каждой системы тел существует величина, обладающая следующим свойством: при всех изменениях, которые затрагивают только эту систему, она или остается постоянной (обратимые процессы), или увеличивается (необратимые процессы). Величина эта, по Клазиусу, называется энтропией системы. Цель рассуждений, приведенных в следующей главе, заключается в том, чтобы найти математическое выражение энтропии системы и дать доказательство ее свойств, при том сначала для идеальных газов, для которых известно точное уравнение состояния, и, исходя отсюда, — и для всех других веществ.

§ 115. Так как фактически в природе нет процессов, которые бы не сопровождалось трением или переходом тепла благодаря теплопроводности, то все природные процессы в действительности необратимы, если только второе начало термодинамики правильно, обратимые же процессы являются только идеальным предельным случаем, который, однако, имеет большое значение для теоретических рассуждений и для вопроса о состояниях равновесия.

¹⁾ Или более низким, смотря по определению знака этой величины.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО.

§ 116. Так как второе начало термодинамики, так же, как и первое, выведено на основании опыта, то о доказательстве его можно говорить лишь постольку, поскольку все его содержание может быть выведено из одного опытного закона, обладающего убедительной несомненностью. Поэтому мы ставим во главу угла следующее предложение, как непосредственно найденное опытным путем: „Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжести и охлаждению теплового резервуара“¹⁾.

Такая машина могла бы быть использована и как мотор, и как холодильная машина, без какой бы то ни было постоянной затраты энергии и материалов, так что это была бы, во всяком случае, самая выгодная машина в мире. Правда, она не была бы равноценна *perpetuum mobile*, ибо она производит работу из чего-то, а именно из тепла, которое она отнимает у резервуара. Вследствие этого она не находится, как *perpetuum mobile*, в противоречии с принципом сохранения энергии. Она обладала бы, однако, наиболее существенным для человечества достоинством *perpetuum mobile*: она производила бы работу даром. Ибо тепло, которое содержится в почве, в воздухе, в океане, находится в неисчерпаемом количестве, подобно кислороду воздуха, в непосредственном распоряжении каждого. Это обстоятельство и побуждает нас начать с названного предложения. Выводя из него второе начало термодинамики, мы обеспечиваем себе возможность практически очень выгодно использовать всякое отклонение явле-

¹⁾ Температура резервуара при этом не играет роли. Если возможна такая машина с тепловым резервуаром, нагретым до 1000° С, то возможна также машина с резервуаром в 0° С. Чтобы убедиться в этом, нужно воспользоваться только подходящим круговым процессом Карно (§ 91).

ний природы от требований второго начала. Действительно, если будет открыто какое-либо явление, находящееся в противоречии хотя бы с одним из следствий второго начала, то противоречие это должно проистекать из какой-то неправильности основного предположения, и можно было бы, следя за нитью рассуждений и идя шаг за шагом обратно, использовать это явление для построения вышеупомянутой машины. В дальнейшем, следуя предложению Оствальда (Ostwald), мы будем называть ее сокращенно *perpetuum mobile* второго рода, так как она находится в таком же отношении ко второму началу, в каком *perpetuum mobile* первого рода находится к первому началу. Таким образом, рассматривая все возражения против второго начала, не нужно забывать, что в конце концов, если только нет ошибки в рассуждениях, они направлены против невозможности *perpetuum mobile* второго рода (ср. § 136) ¹⁾.

§ 117. Из невозможности *perpetuum mobile* второго рода следует, во-первых, что выделение тепла при трении „необратимо“ (ср. определение в § 112). Действительно, предположим обратное, т.-е. что существует метод, с помощью которого можно сполна обратить процесс выделения тепла при трении. Очевидно, что такой метод и был бы *perpetuum mobile* второго рода. Ибо он позволял бы выполнить именно то, что выполняется *perpetuum mobile* второго рода: процесс, который заключается только в производстве работы и поглощении эквивалентного количества тепла.

§ 118. Из этого следует далее, что расширение газа не производящего работы и не поглощающего извне тепла, также необратимо. Предположим действительно, что мы знаем метод, который бы позволял сполна обратить этот процесс, иначе говоря, с помощью которого можно, не оставляя после процесса никаких других изменений, уменьшить объем газа. Метод этот можно было бы

¹⁾ Исходная точка, избранная здесь для доказательства второго начала, вполне эквивалентна тому, чем пользовались с той же целью Клаузиус, В. Томсон или Максвелл (Maxwell). Ибо основные положения, которые поставили во главу угла эти ученые, выражают, правда, каждое по-своему, невозможность *perpetuum mobile* второго рода. Я отдаю предпочтение приведенной здесь формулировке только из-за очевидности ее технического содержания. Во всяком случае, до настоящего времени не было дано ни одного связного доказательства второго начала, которое бы обходилось без указанного или вполне ему эквивалентного основного положения, хотя в этом направлении был произведен ряд попыток, и я не думаю, чтобы можно было рассчитывать на успех в этом направлении.

сейчас же использовать для осуществления регретиум mobile второго рода. Действительно, пусть газ расширится, производя работу; возместим истраченную при этом энергию, заимствуя тепло из какого-нибудь резервуара с более высокой температурой. Уменьшим теперь, пользуясь нашим методом, объем газа до его первоначального значения так, чтобы не осталось никаких других изменений. Весь этот процесс, если его произвольно часто повторять, реализует периодически действующую машину, деятельность которой сводится к производству работы и отнятию у резервуара тепла, иначе говоря, регретиум mobile второго рода.

На основании выведенного таким образом предложения о необратимости расширения газа, совершающегося без производства работы и без притока тепла извне, мы приведем доказательство второго начала для того класса тел, термодинамические свойства которых во всех отношениях хорошо известны: для идеальных газов.

§ 119. Если бесконечно медленно сжимать или расширять идеальный газ, не сообщая ему тепла извне и не отнимая его, то согласно ур. (22) в каждой бесконечно малой части процесса для единицы массы имеет место следующее соотношение:

$$q = du + pdv$$

или, так как для идеального газа по ур. (32)

$$du = c_v dT$$

и по ур. (14):

$$p = \frac{R}{m} \cdot \frac{T}{v},$$

$$q = c_v dT + \frac{R}{m} \cdot \frac{T}{v} dv.$$

При адиабатическом изменении состояния $q = 0$, и, интегрируя уравнение, мы находим, как в § 88, что функция

$$c_v \log T + \frac{R}{m} \log v$$

остается при таком изменении постоянной. Величину:

$$s = c_v \log T + \frac{R}{m} \log v + \text{const.} \quad (51)$$

мы назовем, по Клаузиусу, энтропией единицы массы газа; значение аддитивной постоянной может быть произвольно установлено. Соответственно, величина

$$S = M \cdot s = M \left(c_v \log T + \frac{R}{m} \log v + \text{const.} \right) \quad (52)$$

выражает энтропию массы газа M . При вышеописанном частном случае адиабатического изменения состояния энтропия газа остается постоянной.

§ 120. При притоке тепла энтропия газа меняется, а именно в рассматриваемом здесь случае, так как

$$dS = M \left(c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{m} \frac{dv}{v} \right) = M \frac{du + pdv}{T} \quad (53)$$

на величину, равную

$$dS = M \frac{q}{T} = \frac{Q}{T}. \quad (53a)$$

Таким образом энтропия возрастает или убывает в зависимости от того, сообщается или отнимается тепло.

Здесь необходимо, однако, указать, особенно принимая во внимание высказанный в последнее время взгляд, по которому разложение величины Q на два сомножителя T и dS есть общее свойство тепла, что ур. (53a) правильно только в том случае, когда внешняя работа, производимая при изменении состояния газа, равна pdV .

Действительно, соотношение (53) имеет место при всяком процессе, который доводит температуру газа до $T + dT$, а объем до $V + dV$, ибо оно является только другой математической формулировкой содержащегося в ур. (52) определения величины энтропии. Так, например, оно имеет место и тогда, когда газ, как описано в § 68, не производя работы, переходит в новое состояние равновесия, определяющееся тем же значением температуры T и большим значением объема $V + dV$.

Напротив, уравнение

$$Q = dU + pdV$$

отнюдь не может быть применено во всех случаях; вообще говоря, вместо него нужно пользоваться уравнением

$$Q + A = dU,$$

в котором A , т.-е. работа, затраченная извне, может иметь любое значение в известных пределах. Так, например, $A=0$, если газ расширяется, не производя внешней работы. В этом случае $Q=dU$, и уравнение $Q=TdS$ перестает быть правильным.

§ 121. Рассмотрим теперь два газа, которые могут сообщать друг другу с помощью теплопроводности любые количества тепла, но находятся, вообще говоря, под различными давлениями. Если произвести какое-нибудь обратимое изменение объема одного из этих газов, или обоих, и в то же время позаботиться, чтобы температуры их в каждый момент выравнивались и чтобы не было обмена тепла с окружающей средой, то, согласно ур. (53), для первого газа в каждый момент процесса имеет место соотношение:

$$dS_1 = \frac{Q_1}{T_1}.$$

Подобным же образом для второго газа:

$$dS_2 = \frac{Q_2}{T_2};$$

и так как согласно сделанным предположениям

$$T_1 = T_2 \text{ и } Q_1 + Q_2 = 0$$

то

$$dS_1 + dS_2 = 0,$$

а для конечного изменения состояния

$$S_1 + S_2 = \text{const.} \quad (54)$$

Таким образом при описанном изменении состояния сумма энтропий обоих газов остается постоянной.

§ 122. Всякий процесс такого рода, выполненный с обоими газами, очевидно во всех своих частях обратим, так как он может быть непосредственно проделан в обратном направлении, при чем никаких изменений в других телах не останется. Отсюда легко вывести следующее предложение: можно всегда перевести оба газа из данного состояния в любое другое, наперед заданное состояние с помощью обратимого процесса и притом так, чтобы в других телах не осталось никаких изменений, если только суммы энтропий

обоих газов в обоих состояниях между собою равны¹⁾. Предположение это доказывается следующим образом.—Пусть начальное состояние определяется значениями T_1 , T_2 температуры и v_1 , v_2 удельных объемов обоих газов, конечное состояние соответственно значениями T'_1 , T'_2 и v'_1 , v'_2 . При этом предполагается, что

$$S_1 + S_2 = S'_1 + S'_2. \quad (55)$$

Сообщим сначала с помощью адиабатического сжатия или расширения первому газу температуру T'_2 , восстановим после этого обмен тепла со вторым газом и будем продолжать бесконечно медленно сжимать или расширять первый газ. При этом благодаря теплопроводности тепло будет бесконечно медленно переходить от первого ко второму газу или обратно, так что энтропия первого газа будет меняться, и можно добиться того, чтобы она приняла значение S'_1 . Однако при описанном изменении состояния, согласно ур. (54), сумма энтропий обоих газов осталась постоянной, т.-е. равной

$$S_1 + S_2,$$

вследствие чего энтропия второго газа приняла значение

$$(S_1 + S_2) - S'_1,$$

равное, согласно ур. (55), S'_2 .

Теперь мы снова разделим оба газа и подвергнем каждый из них в отдельности обратимому адиабатическому процессу, пока они не примут соответственно температуры T'_1 и T'_2 . Удельные объемы должны тогда равняться v'_1 и v'_2 , и заданное состояние таким образом реализовано.

Описанный процесс обратим во всех своих частях, кроме того, в других телах не осталось никаких изменений²⁾, в частности

¹⁾ Так как состояния газов в остальном заданы совершенно произвольно, то полные энергии их в обоих состояниях, вообще говоря, будут различны; переход газов из одного состояния в другое вследствие этого будет, конечно, связан с затратой или с выигрывшем энергией. Эта внешняя энергия не должна нас, однако, затруднять, так как мы всегда можем представить себе ее в виде механической работы, производимой поднятием или опусканием гири. Так как гири меняют только свое положение, но не свое внутреннее состояние, то в них никогда не остается никаких изменений (полная обратимость всех чисто механических процессов, § 113).

²⁾ Необходимые механические работы можно произвести, поднимая и опуская неизменяющуюся гирю; они поэтому не связаны ни с какими внутренними изменениями.

не было перехода тепла изнутри наружу или обратно¹⁾, поставленные условия таким образом выполнены и высказанное предложение доказано.

§ 123. Подобное же предложение может быть доказано и для любого числа газов. Можно всегда перевести систему из n газов из произвольно заданного начального состояния в другое произвольно заданное конечное так, чтобы в других телах не осталось никаких изменений, если только суммы энтропий всех газов в обоих состояниях одинаковы, т.-е., если

$$S_1 + S_2 + \dots + S_n = S'_1 + S'_2 + \dots + S'_n. \quad (56)$$

Действительно, последовательно комбинируя по два газа, входящие в состав системы с помощью процесса описанного в предыдущем параграфе, можно довести до требуемого значения сначала энтропию первого газа, затем второго, третьего и так до $(n - 1)$ -ого газа включительно. При каждом из последовательно произведенных изменений состояния сумма энтропий всех газов осталась постоянной. Таким образом, если энтропии $(n - 1)$ первых газов принимают требуемые значения: $S'_1, S'_2, \dots, S'_{n-1}$, то энтропия n -ого газа, по необходимости, должна стать равной:

$$(S_1 + S_2 + \dots + S_n) - S'_1 - S'_2 - \dots - S'_{n-1},$$

т.-е., согласно ур. (56), равной S'_n , что и требуется.

После этого можно перевести каждый газ в отдельности с помощью обратимого адиабатического процесса в желаемое состояние, и задача будет полностью разрешена.

Называя сумму энтропий всех газов энтропией всей системы, мы можем сказать: если энтропия системы газов в двух различных состояниях имеет то же значение, то систему можно перевести из одного состояния в другое с помощью обратимого процесса, не оставляя никаких изменений в других телах.

§ 124. Введем теперь доказанное в § 118 предложение, согласно которому процесс, при котором газ расширяется, не производя внешней работы и не получая извне тепла, иначе говоря, при котором идеальный газ увеличивает свой объем при

¹⁾ Не было также и изменений плотности, ибо можно себе представить, что сосуды с газами находятся в пустоте.

постоянной температуре без взаимодействия с окружающей средой, необратим (см. § 68). По определению, заключающемуся в ур. (52), такому процессу соответствует увеличение энтропии газа. Отсюда сейчас же следует, что вообще невозможно уменьшить энтропию идеального газа, оставляя все другие тела в неизменном состоянии. Действительно, предположим, что существует метод, позволяющий эту задачу выполнить. Тогда можно было бы следующим образом сполна обратить необратимое расширение идеального газа. После того как газ расширился, не поглощая тепла и не производя работы, уменьшив с помощью упомянутого метода энтропию газа до ее первоначального значения, оставляя все остальные тела в неизменном состоянии, и восстановим затем с помощью обратимого адиабатического процесса, при котором энтропия газа остается постоянной, начальную температуру и вместе с ней и начальный объем газа. Первое расширение газа будет тогда сполна обращено¹⁾, и мы получим таким образом, согласно § 118, регретизм шовиле второго рода.

§ 125. Подобным же образом ведет себя и система, состоящая из двух или более идеальных газов. Во всей природе нет средства уменьшить энтропию системы идеальных газов, оставляя все другие тела в неизменном состоянии. Ибо всякое приспособление, которое позволяло бы выполнить эту задачу — механическое ли, термическое, химическое, или электрическое, безразлично — можно было бы опять-таки использовать для того, чтобы уменьшить энтропию одного газа, оставляя все другие тела в неизменном состоянии.

Предположим действительно, что энтропия системы, т.-е. сумма энтропий всех газов, была переведена из состояния, в котором значения энтропий равны $S_1, S_2, \dots, S_n$, каким-нибудь способом в состояние, в котором эти энтропии равны $S'_1, S'_2, \dots, S'_n$, при чем

$$S'_1 + S'_2 + \dots + S'_n < S_1 + S_2 + \dots + S_n, \quad (57)$$

а все другие тела остались неизменными. Тогда, согласно предложению, доказанному в § 123, можно всегда перевести с помощью обратимого процесса систему в любое другое состояние,

¹⁾ Из первого начала следует, что при этом не может получиться также никакой механической работы, так как вместе с начальным состоянием газа восстанавливается также и его начальная энергия.

в котором сумма энтропий равна $S'_1 + S'_2 + \dots + S'_n$, при чем все остальные тела опять-таки останутся неизмененными, в частности ее можно перевести и в состояние, в котором энтропия первого газа равна S_1 , второго S_2 , ... $(n-1)$ -ого S_{n-1} , а n -ого соответственно:

$$(S'_1 + S'_2 + \dots + S'_n) - S_1 - S_2 - \dots - S_{n-1}. \quad (58)$$

Если это выполнено, то все газы за исключением n -ого можно вернуть с помощью обратимых адиабатических процессов к их начальному состоянию. Что же касается n -ого газа, то он обладает энтропией, которая определяется выражением (58) и, согласно неравенству (57), меньше первоначальной энтропии S_n . Таким образом в общем энтропия n -ого газа уменьшилась без того, чтобы в других остались какие-либо изменения¹⁾, а мы уже в предыдущем параграфе доказали, что это невозможно.

Таким образом, высказанное в начале этого параграфа общее предложение доказано, и мы можем воспользоваться им для дальнейших выводов.

§ 126. Когда система идеальных газов по какому-нибудь, быть может, совершенно неизвестному пути, переходит в некоторое новое состояние и притом так, что все другие тела остаются неизмененными, то энтропия системы в конечном состоянии больше, или в предельном случае равна энтропии в начальном состоянии, но никогда не меньше ее; иначе говоря, все связанное с процессом изменения энтропии ≥ 0 . Знак неравенства соответствует необратимому процессу, знак равенства — обратимому.

Равенство энтропий в обоих состояниях является таким образом не только достаточным (см. § 113), но и необходимым условием для полной обратимости перехода из одного состояния в другое, предполагая, что все остальные тела при этом должны оставаться неизмененными.

§ 127. Предложение это имеет значительную область применения; действительно, мы не делали никаких ограничительных предположений относительно пути, по которому система газов попадает в конечное состояние, и соответственно оно применимо не только к медленным и просто протекающим, но и к сколь угодно

¹⁾ Поднятие и опускание гирь нельзя считать внутренними изменениями, см. примечания к § 122.

сложным физическим и химическим процессам, если только к их концу ни в каких телах вне системы не остается никаких изменений. Не нужно также думать, что термин энтропия газа имеет значение только для равновесных состояний. Если только можно принять, что в произвольно движущейся массе газа каждая достаточно малая часть однородна и имеет определенную температуру, то, согласно соотношению (52), части эти обладают и определенными значениями энтропии, при чем под M нужно понимать массу, под v — обратное значение плотности и под T — температуру соответственно каждой выделенной части газа. Суммируя по всей массе газа, при чем величины v и T могут изменяться от точки к точке, мы получаем полное значение энтропии; предложение, согласно которому энтропия всего газа при любом изменении состояния должна каждый момент увеличиваться, если только в других телах не наступает изменений, при этом остается в силе. Как мы видим, скорость частиц газа не имеет никакого влияния на значение энтропии, безразлично также, на каком уровне находится газ, хотя бы мы и считали его весомым ¹⁾.

§ 128. Законы, выведенные пока для идеальных газов, можно совершенно так же перенести и на любые другие вещества, с той только разницей, что выражение для энтропии в этом случае, вообще говоря, нельзя написать в конечном виде, так как неизвестно общее уравнение состояния. Однако можно всегда доказать — и это является решающим — что и для любых других тел существует функция, обладающая характеристическими свойствами энтропии.

Представим себе, что над любым однородным телом (см. § 67 и след.) выполнен некоторый обратимый или необратимый круговой процесс, после которого тело в точности возвращается к своему начальному состоянию. Пусть при этом внешние воздействия на тело сводятся к производству работы и к сообщению или отнятию тепла, при чем последние операции выполняются с помощью произвольного числа соответствующих тепловых резервуаров. После окончания процесса тело остается неизменным, меняется только состояние тепловых резервуаров. Предположим теперь, что носителями тепла

¹⁾ Если движение газа настолько беспорядочно, что нельзя определить температуры и плотности, то приведенное здесь определение энтропии теряет смысл. Для этого случая, как показал Л. Больцман (L. Boltzmann), можно дать другое, еще более общее определение энтропии, исходя из кинетической теории газов; для стационарных и почти стационарных состояний оно переходит в обычное определение.

в резервуарах являются исключительно идеальные газы, находящиеся, скажем, под постоянным давлением или занимающие постоянный объем, во всяком же случае способные совершать лишь обратимые изменения объема¹⁾. Согласно только что доказанному предложению, сумма энтропий всех газов при этом процессе не может уменьшиться, так как после окончания процесса все остальные тела, в частности и то тело, которое проделало круговой процесс, остаются неизменными.

Пусть теперь Q обозначает количество тепла, отданное телу одним из тепловых резервуаров в течение бесконечно-малого промежутка времени, T —температуру резервуара в тот же момент²⁾, тогда соответствующее изменение энтропии резервуара по ур. (53a) будет равняться:

$$-\frac{Q}{T},$$

а изменение энтропии всех резервуаров во время всего процесса

$$-\sum \frac{Q}{T}.$$

Согласно § 126, мы имеем

$$-\sum \frac{Q}{T} \geq 0$$

или же

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0.$$

В этой форме второе начало было впервые высказано Клаузиусом.

Другое соотношение для рассматриваемого процесса дает первое начало. Ибо для каждого промежутка времени мы имеем, согласно ур. (17) § 63:

$$Q + A = dU,$$

где U есть энергия тела, а A —внешняя работа, затраченная на тело в течение этого промежутка времени.

¹⁾ Предположение, по которому газы находятся в идеальном состоянии, может быть осуществлено при всякой температуре, ибо даже при самых низких температурах всякий газ с большим приближением обладает свойствами идеального газа, если только он достаточно разрежен (§ 21).

²⁾ При этом совершенно безразлично, какова в этот момент температура тела.

§ 129. Сделаем теперь некоторые более частные допущения. Примем, во-первых, что наружное давление в каждый момент равно давлению p нашего тела, которое мы будем считать покоящимся. Внешняя работа тогда, согласно ур. (20), будет равна

$$A = -p \cdot dV,$$

откуда следует, что

$$Q = dU + p \cdot dV.$$

Далее, пусть температура каждого теплового резервуара в тот момент, когда он начинает действовать, как раз равняется одно-временной температуре тела. Круговой процесс будет тогда обратим, и неравенство, выражающее второе начало, превращается в равенство:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

или же, подставляя значение Q :

$$\sum \frac{dU + p dV}{T} = 0.$$

В этом уравнении фигурируют только такие величины, которые относятся к состоянию самого тела; его можно поэтому истолковать, не касаясь свойств тепловых резервуаров. Уравнение это выражает следующий закон:

§ 130. Если мы каким-нибудь подходящим способом заставим однородное тело проделать ряд друг за другом непрерывно следующих состояний равновесия (§ 71) и в конце концов вернем его в начальное состояние, то, суммируя дифференциальное выражение

$$\frac{dU + p dV}{T}$$

по всем изменениям состояния, мы должны получить нуль. Отсюда сейчас же следует, что если мы не доведем изменение состояния до начального состояния (1), а остановимся у произвольного состояния (2), то значение суммы:

$$\int_1^2 \frac{dU + p dV}{T} \quad (59)$$

зависит только от конечного состояния (2) и начального состояния (1), но не от пути, по которому мы переходим от 1 ко 2. Действительно; вообразим два различных ряда изменений состояния, ведущих от 1 ко 2 (например, кривые α и β на рис. 2, § 75); оба эти ряда можно соединить в бесконечно медленный круговой процесс, пользуясь одним рядом (α) в качестве прямого пути от 1 ко 2, а другим в качестве обратного пути от 2 к 1. Тогда, согласно доказанному выше, сумма, взятая вдоль всего кругового процесса,

$$\int_1^2 \frac{dU + p dV}{T} + \int_2^1 \frac{dU + p dV}{T} = 0;$$

первый интеграл равен, следовательно, обратному значению второго, чем и доказывается правильность высказанного положения.

Выражение (59), обладающее указанными свойствами, называется, по Клаузиусу, энтропией тела в состоянии 2 (если состояние 1 считать нулевым состоянием). Таким образом энтропия тела в каждом состоянии, подобно энергии, есть совершенно определенная величина, если не считать аддитивной постоянной, которая зависит от выбора нулевого состояния.

Если мы обозначим энтропию опять через S , то

$$S = \int \frac{dU + p dV}{T}$$

или, что то же:

$$dS = \frac{dU + p dV}{T}, \quad (60)$$

а относя к единице массы:

$$ds = \frac{du + p dv}{T}. \quad (61)$$

В случае идеального газа отсюда получается уже известное нам значение (51). Подобным же образом, интегрируя, можно непосредственно получить выражение и для энтропии всякого другого тела, если его энергия $U = Mu$ и объем $V = Mv$ известны в виде функции, скажем, от T и p (ср. § 254). Однако, так как ни для одного другого тела эти соотношения нам в точности не известны, то приходится, вообще говоря, ограничиться дифференциальным уравнением. Для доказательства и для многих применений второго на-

чала достаточно, впрочем, знать, что это дифференциальное уравнение действительно содержит однозначное определение энтропии.

§ 131. Таким образом можно, как и в случае идеального газа, всегда говорить об энтропии какого угодно вещества, как об определенной конечной величине, зависящей от значения температуры и объема в каждый данный момент. Вещество при этом может подвергаться любым обратимым или необратимым изменениям; дифференциальное уравнение (61), определяющее величину ds , применимо, как это было уже указано в § 120, для идеального газа при всяком произвольном, хотя бы и необратимом изменении состояния. В таком использовании понятия энтропии нельзя усмотреть противоречия условиям вывода.

Действительно, энтропия, соответствующая каждому состоянию тела, измеряется с помощью обратимого процесса, который переводит тело из этого состояния в нулевое, но идеальный процесс не имеет никакого отношения к тем изменениям состояния, которые тело действительно перетерпело или перетерпит.

Необходимо подчеркнуть, однако, другое обстоятельство, а именно: дифференциальное выражение (60) дает значение dS только для изменений температуры и объема, но не для изменений массы или химического состава тела, ибо мы вообще не касались последних при определении энтропии.

Сумму энтропий нескольких тел мы будем называть сокращенно энтропией всей системы этих тел; таким образом, как было уже разобрано в § 127 для случая идеальных газов, энтропию тела, различные части которого имеют разные температуры и скорости, можно найти, суммируя по всем элементам массы, если только можно предположить, что в пределах каждого бесконечно малого элемента температура и скорость постоянны. Величины скорости и силы тяжести при этом совершенно не входят в выражение энтропии.

§ 132. После того как установлено существование и определено значение энтропии для любого состояния тела, не представляет уже ни малейших затруднений распространить на всякую систему тел доказательство закона, выведенного в § 124 для случая идеального газа. Как в § 119, мы находим, что при обратимом адиабатическом расширении или сжатии тела энтропия его остается постоянной, в то время как при притоке тепла извне изменение энтропии равно:

$$dS = \frac{Q}{T}, \quad (62)$$

при чем это соотношение, как было показано в § 120 для случая идеальных газов, применимо только при обратимом изменении объема. Далее, мы находим, как в § 121, что при обратимом расширении или сжатии двух тел той же температуры, которые могут обмениваться теплом между собой, но не с внешним миром, сумма энтропий остается постоянной. Дальнейшие рассуждения разматываются также совершенно аналогично¹⁾, и мы можем ограничиться формулировкой общего вывода: невозможно каким бы то ни было способом уменьшить энтропию некоторой системы тел без того, чтобы в других телах не осталось изменений. Таким образом, если некоторая система тел каким-нибудь образом, после любых физических или химических изменений, переходит в другое состояние, не оставляя в остальных телах никаких изменений, то энтропия системы в конечном состоянии или больше, или, в предельном случае, равна энтропии в начальном состоянии. В первом случае процесс необратим, во втором — обратим.

§ 133. До сих пор мы предполагали все время, что во всех посторонних телах к концу процесса не остается никаких изменений; от этого ограничения можно отказаться, включая все подвергающиеся каким бы то ни было изменениям тела в изучаемую систему. Тогда последнее предложение может быть сформулировано следующим образом: всякий происходящий в природе физический или химический процесс протекает так, что увеличивается сумма энтропий всех тел, принимающих в процессе какое-нибудь участие. В предельном случае, для обратимых процессов, сумма эта остается неизменной. Это и есть общее выражение второго начала.

§ 134. Подобно тому как невозможность *perpetuum mobile* первого рода приводит к принципу сохранения энергии, так же точно невозможность *perpetuum mobile* второго рода привела нас ко второму началу, которое мы назовем принципом увели-

¹⁾ При обобщении предложения, высказанного в § 124 для идеального газа, на любые вещества, возникают некоторые трудности в случае вещества несжимаемого, ибо таковое вообще не изменяет своего объема и вследствие этого не может быть подвергнуто необратимому расширению. В этом случае, однако, легко дополнить доказательство, прибегая к помощи идеального газа; устанавливая между газом и несжимаемым веществом тепловой обмен, мы получаем возможность произвольно изменять энтропию последнего.

чения энтропии¹⁾. Этому принципу можно в отдельных случаях, особенно для изотермических и изобарных процессов, придавать и другие формы, обладающие известными преимуществами в смысле применения на практике. Мы познакомимся с этими формами в следующей главе. Необходимо, однако, подчеркнуть, что выражение, приведенное здесь, является единственным среди всех, которое без всяких ограничений применимо к любому конечному процессу; соответственно, нет другой общей меры необратимости процесса, кроме величины сопровождающего его увеличения энтропии. Всякая другая форма второго начала применима только к бесконечно-малым изменениям состояния или же при переходе к конечным изменениям состояния приходится делать определенное предположение о внешних условиях, при которых протекает процесс.

Подробности об этом будут даны в § 140 и след.

Второе начало часто формулировали как принцип „рассеяния энергии“. Обозначение это, связанное с необратимым процессом перехода тепла благодаря теплопроводности и лучеиспусканию, передает, однако, только одну сторону вопроса. Существуют необратимые процессы, конечное состояние которых характеризуется совершенно теми же формами энергии, как и начальное состояние; примерами могут служить диффузия двух идеальных газов (§ 238) или дальнейшее разбавление сильно разбавленного раствора. Такой процесс не сопровождается ни ощутимым переходом тепла, ни внешней работой, ни каким бы то ни было заметным обменом энергии вообще²⁾, он происходит только потому, что с ним связано заметное увеличение энтропии³⁾. „Потерянная работа“, вообще говоря, может так же мало служить мерой необратимости процесса, как и рассеянная энергия (§ 143).

§ 135. Клаузиус резюмировал первое начало в словах: энергия мира остается постоянной, а второе начало — в словах:

¹⁾ Первое начало выражается равенством, второе же — только неравенством. Происходит это вследствие того, что предложение о невозможности perpetual mobile первого рода можно обратить, иначе говоря, работу нельзя ни создать из ничего, ни превратить в ничто; предложение же о невозможности perpetual mobile второго рода не допускает обращения, ибо не представляет никаких затруднений построить машину, вся деятельность которой сводилась бы к трате работы и нагреванию резервуара.

²⁾ По крайней мере, поскольку мы остаемся при данном в § 56 определении энергии и не вводим ad hoc новых видов энергии.

³⁾ В этом случае было бы таким образом гораздо правильнее говорить о рассеянии материи, чем о рассеянии энергии.

энтропия мира стремится к максимуму. На это совершенно справедливо возражали, что не имеет смысла без дальнейших пояснений говорить об энергии или энтропии мира, ибо такие величины вообще не поддаются точному определению.

Нетрудно, однако, выразить законы Клаузиуса так, чтобы они получили определенный смысл и чтобы то, что является в них характерным и что Клаузиус, очевидно, хотел с их помощью выразить, ясно выступило бы наружу.

Энергия всякой системы тел изменяется в зависимости от тех воздействий, которым эта система подвергается со стороны внешнего мира; только если все внешние воздействия исключены, она остается постоянной. Так как, строго говоря, всякая система всегда подвергается внешним воздействиям, — абсолютная изоляция в природе ведь невозможна, — то при соответствующих условиях можно осуществить только приблизительное, но никогда не абсолютное постоянство энергии конечной системы. Однако, чем больше пространственное распространение системы, тем меньше, вообще говоря, значение внешних воздействий, по сравнению с величиной энергии системы, и изменений ее отдельных составных частей (ср. § 66).

Действительно, внешние воздействия имеют тот же порядок величины, что и поверхность системы, в то время как порядок величины энергии определяется объемом системы¹⁾. Для очень маленьких систем по той же причине мы наблюдаем как раз обратное: влияние внешних воздействий настолько преобладает, что энергией системы по сравнению со всяким внешним воздействием можно пренебречь. Этим предложением часто пользуются, как, например, при формулировке пограничных условий в теории теплопроводности.

В рассматриваемом случае можно будет таким образом сказать: чем больше протяжение системы, тем с большим приближением, вообще говоря, остается постоянной ее энергия. Мы сделаем уже сравнительно небольшую ошибку, принимая постоянной энергию нашей солнечной системы, и еще меньшую, если мы допустим то же для всей известной нам системы неподвижных звезд. При таком истолковании предложения: энергия бесконечно-большой си-

¹⁾ Это правильно для всех физических процессов, если только исключено непосредственное действие на расстоянии.

стемы или энергия всего мира остается постоянной, — действительно получает фактическое содержание ¹⁾).

Совершенно так же нужно понимать и закон о непрерывном увеличении энтропии мира. Чем протяженнее система, тем, вообще говоря, меньшую ошибку мы сделаем, принимая, что энтропия системы увеличивается совершенно независимо от всех происходящих вне системы изменений.

§ 136. Наконец, рассмотрим еще вкратце принципиальный вопрос о возможных границах применимости второго начала ²⁾). Если второе начало правильно только в известных границах, что принимается и в настоящее время многими естествоиспытателями и философами, то можно во всяком случае утверждать, что существование последних связано или с ошибочностью нашего исходного положения (о невозможности *perpetuum mobile* второго рода), или же с какою-то погрешностью в ходе нашего доказательства. В самом начале наших рассуждений (§ 116) мы уже указали на законность первого возражения, неустраняемого никакой аргументацией. Второе возражение по существу сводится к допущению практической, но не абсолютной невозможности *perpetuum mobile* второго рода с ссылкой на то, что мы с нашими ограниченными экспериментальными средствами фактически, вообще говоря, совершенно не в состоянии использовать предполагаемые в доказательстве идеальные процессы для действительного построения *perpetuum mobile* второго рода; это возражение при ближайшем рассмотрении оказывается совершенно несостоятельным. Действительно, нелепо предполагать, что справедливость второго начала каким бы то ни было образом связана с экспериментальной ловкостью физиков и химиков. Содержание второго начала вообще не имеет никакого отношения к выполнению тех или других опытов; оно сводится попросту к следующему: „В природе существует величина, ко-

¹⁾ Аналитически это можно формулировать следующим образом: пусть E обозначает полную энергию, которая содержится в некотором очень большом объеме R , тогда:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{E} \frac{dE}{dt} = 0.$$

Таким образом величина $\log E$ меняется со временем тем меньше, чем больше R , и сколь угодно близко приближается к постоянству.

²⁾ Приведенные здесь рассуждения касаются вопроса о значении второго начала только в рамках этой книги, из которой исключены все атомистические гипотезы.

торая при всех происходящих в природе процессах меняется в одном и том же направлении". Закон этот, высказанный таким образом в общем виде, или правиле, или дожде; но он остается тем, что он есть, независимо от существования на земле мыслящих и измеряющих существ и независимо от умения этих существ контролировать детали физических или химических процессов с точностью, соответствующей тому или другому числу десятичных знаков. Границы применимости второго начала, если таковые вообще существуют, могут лежать только в той области, к которой относится его содержание; иначе говоря, они зависят от объекта наблюдения—природы, но не от наблюдателя—человека. Правда, при выводе этого предложения мы пользуемся человеческим опытом; но у нас нет другого пути, чтобы прийти к познанию законов природы. Раз эти законы нами познаны, мы должны уже признать их независимое существование, поскольку мы вообще можем говорить о существовании закона природы независимо от мыслящего ума; отрицание последнего, однако, равносильно отрицанию возможности естествознания.

Совершенно так же обстоит дело и с первым началом. Несомненно, что факт невозможности *perpetuum mobile* второго рода является для большинства естествоиспытателей самым непосредственным среди общих доказательств принципа сохранения энергии; тем не менее, вряд ли кто-нибудь будет в наше время связывать вопрос о правильности принципа сохранения энергии со степенью точности экспериментального доказательства этого опытного факта. Подобным же образом придет, вероятно, время, когда и принцип увеличения энтропии будет формулироваться без ссылок на человеческое экспериментальное искусство; иные метафизики тогда, вероятно, будут считать его даже *a priori* данным. Пока же как стороннику, так и противнику второго начала остается только с неослабным вниманием стараться проследить фактическое содержание второго начала до его последних следствий, отдавая каждое из этих следствий, правильно выраженное, на суд высшей инстанции—опыта. Каков бы ни был тогда окончательный приговор, во всяком случае эти исследования приведут к обогащению нашего фактического знания, которое является главной целью всякой научной работы.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.

§ 137. Первое применение выведенного в предыдущей главе в самом общем виде принципа увеличения энтропии будет относиться к обратимому круговому процессу Карно с двумя резервуарами тепла, который в § 20 был детально разобран для случая идеального газа. На этот раз, однако, мы выполним процесс не с идеальным газом, а с совершенно произвольной системой, не исключая возможности и химических действий, поскольку последние обратимы. Обозначения и ход рассуждений остаются при этом совершенно те же, и мы можем сейчас же написать окончательный результат.

Согласно первому началу, количество тепла Q_2 , отданное при круговом процессе более теплым резервуаром, эквивалентно сумме работы $A' = -A$, произведенной системой, и количества тепла $Q_1' = -Q_1$, перешедшего в более холодный резервуар; таким образом, как в ур. (42),

$$Q_2 = A' + Q_1'$$

или же

$$Q_1 + Q_2 + A = 0. \quad (63)$$

Из второго начала вследствие обратимости процесса следует, что сумма энтропий всех тел, в которых после окончания процесса остаются какие-либо внутренние изменения, в конце процесса должна быть та же, что и в начале. Такими телами в данном случае являются только оба резервуара тепла; изменение энтропии первого резервуара, согласно ур. (62), равно:

$$\frac{Q_1'}{T_1} = -\frac{Q_1}{T_1}, \quad (64)$$

изменение энтропии второго резервуара:

$$-\frac{Q_2}{T_2}, \quad (64a)$$

а сумма этих изменений:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (65)$$

Отсюда, принимая во внимание ур. (63), мы получаем:

$$Q_1 : Q_2 : A = (-T_1) : T_2 : (T_1 - T_2),$$

т.-е. соотношение идентичное с ур. (44), с той только разницей, что мы на этот раз не делали никаких предположений о природе системы, с помощью которой был выполнен круговой процесс.

Таким образом для того, чтобы с помощью обратимого кругового процесса Карно, выполненного с произвольным веществом и двумя резервуарами тепла с температурами T_1 и $T_2 > T_1$, получить работу A' за счет более теплого резервуара, необходимо перенести количество тепла, равное

$$Q_1' = \frac{T_1}{T_2 - T_1} A'$$

из более теплого резервуара в более холодный.

То же можно выразить и следующим образом: переход количества тепла, равного Q_1' , с температуры T_2 на T_1 с помощью обратимого кругового процесса можно использовать для получения работы

$$A' = \frac{T_2 - T_1}{T_1} Q_1' \quad (66)$$

за счет более теплого резервуара.

§ 138. Если круговой процесс необратим, иначе говоря, если он сопровождается какими-нибудь необратимыми физическими или химическими изменениями системы, то энергетическое соотношение (63) остается неизменным; для изменений же энтропий тепловых резервуаров вместо равенства (65) получается неравенство:

$$-\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} > 0.$$

При этом нужно принять во внимание, что соотношения (64), определяющие величину изменений энтропии тепловых резервуаров, сохраняют свою силу и в этом случае, если только T_1 и T_2 по-прежнему обозначают температуры обоих тепловых резервуаров, и

если все изменения объема тел, служащих в качестве резервуаров тепла, происходят обратимым путем.

Таким образом:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0, \quad (67)$$

иначе говоря

$$Q_2 < \frac{T_2}{T_1} Q_1',$$

откуда, принимая во внимание ур. (63):

$$A' = -A = Q_1 + Q_2 < Q_1 + \frac{T_2}{T_1} Q_1',$$

$$A' < \frac{T_2 - T_1}{T_1} Q_1',$$

другими словами, работа A' , которую можно получить с помощью кругового процесса при переходе количества тепла Q_1' с температуры T_2 на T_1 за счет более теплого резервуара в случае необратимого процесса, — всегда меньше, чем в случае обратимого. Выражение (66) определяет таким образом максимальное значение работы, которую можно получить при круговом процессе с какой угодно системой при переходе количества тепла Q_1' с температуры T_2 на T_1 за счет более теплого резервуара.

В частности, если $A' = 0$, то из ур. (63) следует:

$$Q_2 = -Q_1 = Q_1',$$

и неравенство (67) получает такой вид:

$$Q_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0.$$

В этом случае все вызванное круговым процессом изменение сводится просто к переходу количества тепла Q_2 из резервуара с температурой T_2 в резервуар с температурой T_1 , и последнее неравенство показывает, что такой переход всегда совершается в направлении от более теплого резервуара к более холодному.

Еще более частным случаем такого процесса является непосредственный переход тепла благодаря теплопроводности от одного резервуара к другому без всякого фактического участия системы, которая проделывает круговой процесс. Мы видим, что такой пе-

реход тепла действительно необратим, так как он связан с увеличением энтропии обоих резервуаров тепла.

§ 139. Перейдем теперь к случаю произвольного, обратимого или необратимого, кругового процесса, в котором применяется любое число раз один единственный тепловой резервуар с постоянной температурой T . Каково бы ни было течение этого процесса в его подробностях, единственное изменение энтропии, которое остается к концу процесса, это—изменение энтропии применявшегося резервуара. Согласно первому началу, сумма затраченной извне на систему работы A и тепла Q , отнятого системой у резервуара, равна

$$A + Q = 0.$$

Предполагая, как всегда, что все изменения объема резервуара происходят обратимым путем, мы находим, согласно второму началу, что изменение энтропии резервуара равно:

$$-\frac{Q}{T} \geq 0,$$

то-есть:

$$Q \leq 0,$$

и следовательно

$$A \geq 0;$$

иначе говоря, во время процесса работа тратится, и в резервуаре появляется тепло. Неравенство это есть аналитическое выражение невозможности *perpetuum mobile* второго рода.

Если в предельном случае процесс обратим, то знак неравенства исчезает, и как тепло Q , так и работа A делаются равными нулю. С этим предложением связаны столь плодотворные применения второго начала к изотермическим круговым процессам.

§ 140. Перейдем теперь от круговых процессов к общему вопросу о направлении всякого происходящего в природе изменения произвольно заданной системы, имеющему особенное значение в случае процессов химических. Второе начало, в соединении с первым, дает общий ответ на этот вопрос, так как оно содержит необходимое условие для всякого происходящего в природе изменения.

Представим себе какую-нибудь однородную или неоднородную систему тел с общей температурой, равной T ; спрашивается, при каких обстоятельствах в этой системе наступает какое-нибудь физическое или химическое изменение?

Согласно первому началу, для бесконечно-малого изменения состояния имеет место следующее соотношение:

$$dU = Q + A, \quad (68)$$

где U есть общая энергия системы, Q —количество тепла, поступающее во время изучаемого процесса в систему извне, а A —произведенная извне против системы работа.

Согласно второму началу, для изменения суммы энтропий всех участвующих в процессе тел мы имеем следующее неравенство:

$$dS + dS_0 \geq 0$$

где S обозначает энтропию системы, S_0 —энтропию окружающей среды, которая может принимать участие в процессе, производя работу или отдавая тепло (атмосферный воздух, калориметрическая жидкость, стенки сосуда).

Знак равенства относится к обратимым процессам; последние нужно, однако, считать только идеальным предельным случаем для процессов, действительно возможных в природе (§ 115).

Если мы предположим, что изменения объема окружающей среды происходят обратимым путем, то, согласно ур. (62),

$$dS_0 = -\frac{Q}{T},$$

и следовательно

$$dS - \frac{Q}{T} \geq 0$$

или, по ур. (68),

$$dS - \frac{dU - A}{T} \geq 0. \quad (69)$$

То же соотношение можно написать и так:

$$dU - TdS \leq A. \quad (70)$$

Это неравенство резюмирует все выводы, сделанные из второго начала различными авторами относительно условий возникновения термодинамически-химических процессов. Так как дифференциальное выражение, написанное слева, вообще говоря, не является полным дифференциалом, то соотношение (70) в общем виде нельзя проинтегрировать; иначе говоря, второе начало не позволяет делать общих замечаний о конечном изменении состояния системы, если внешние условия точнее не определены, как это можно было, конечно, предвидеть и как это имеет место и в случае принципа сохранения энергии. Чтобы прийти к закону, применимому к конечным изменениям состояния, нужно выбрать такие внешние условия, которые бы позволили проинтегрировать дифференциальное выражение ¹⁾. Мы сейчас рассмотрим те случаи, которые представляют наибольший интерес.

§ 141. Первый случай. Адиабатический процесс. Если мы исключим возможность теплового обмена с окружающей средой, то $Q=0$ и согласно ур. (68):

$$dU = A.$$

Отсюда, на основании ур. (70),

$$dS \geq 0;$$

иначе говоря, энтропия системы или увеличивается, или остается постоянной. Этот случай мы уже рассмотрели достаточно подробно.

§ 142. Второй случай. Изотермический процесс. При постоянной температуре T ур. (70) переходит в следующее:

$$d(U - TS) \leq A; \quad (70a)$$

иначе говоря, приращение величины $(U - TS)$ меньше, а в предельном случае — равно работе, затраченной на систему извне. Так

¹⁾ Часто говорят о системе, „предоставленной самой себе“, — выражение это, однако, отнюдь не следует понимать в том смысле, что в какой-нибудь системе могут происходить определенные изменения без того, чтобы были заданы какие-нибудь внешние условия. Вообще, в природе не существует конечных систем, „предоставленных самим себе“, ибо всегда имеются некоторые пограничные условия: система может быть заключена в сосуд с твердыми и упругими стенками, может соприкасаться со свободной атмосферой, может находиться в пустоте, и т. д.

как в термохимии при изменении теплоты реакции конечное и начальное состояния всегда сравнивают при той же температуре, то это предложение особенно удобно применять к химическим процессам. Если мы положим:

$$U - TS = F, \quad (71)$$

то в случае обратимых изотермических изменений состояния

$$dF = A,$$

или, интегрируя:

$$F_2 - F_1 = \sum A; \quad (72)$$

иначе говоря, при конечном обратимом изотермическом процессе вся работа, затраченная на систему извне, равна приращению F , или же вся работа, произведенная системой, равна убыли F и зависит, следовательно, только от начального и конечного состояния процесса.

Если $F_1 = F_2$, как, например, в случае кругового процесса, то вся внешняя работа равна нулю (ср. § 139).

Таким образом функция F находится в совершенно таком же отношении к внешней работе, в каком, согласно ур. (17), энергия U находится к сумме внешней работы и полученного извне тепла. Г. Гельмгольц предложил поэтому назвать F „свободной энергией“ системы (название „свободная энергия при изотермических процессах“ было бы точнее), соответственно U — „полной энергией“, а остаток:

$$U - F = TS = G -$$

„связанной энергией“ системы. Изменение последней определяет таким образом при обратимом изотермическом процессе количество тепла, поглощенного извне. То же можно выразить еще и следующим образом. При обратимых изотермических процессах закон сохранения энергии, согласно которому

$$U_2 - U_1 = \sum A + \sum Q,$$

распадается на две раздельные части, из коих первая:

$$F_2 - F_1 = \sum A$$

относится к свободной энергии, а второй:

$$G_2 - G_1 = \sum Q -$$

к связанной энергии.

Не нужно, однако, забывать, что разложение это возможно только в случае обратимых изотермических изменений.

При необратимых изотермических процессах, согласно ур. (70а),

$$dF < A,$$

или, интегрируя:

$$F_2 - F_1 < \sum A; \quad (73)$$

иначе говоря, приращение свободной энергии меньше затраченной работы. Комбинируя этот вывод с результатами, относящимися к обратимым процессам, можно сказать: при необратимых изотермических процессах затраченная работа всегда больше и, следовательно, выигранная работа всегда меньше, чем та работа, которую мы бы соответственно затратили или выиграли, если бы то же изменение состояния системы пошло по обратимому пути. Действительно, последняя работа, согласно ур. (72), определяется разностью между свободными энергиями в начале и в конце процесса.

Таким образом всякий обратимый переход системы из одного состояния в другое дает максимальное количество работы по сравнению со всяким другим изотермическим процессом с теми же начальным и конечным состояниями. При всяком же необратимом переходе теряется некоторое количество работы, равное разности между возможным максимумом производимой работы (убылью свободной энергии) и фактически произведенной работой.

В этом параграфе мы говорили о том, что переход системы из одного состояния в другое совершается в одном случае необратимым, в другом случае—обратимым путем. В этом нет противоречия с тем очевидным положением, согласно которому между двумя состояниями системы возможен или только обратимый, или только необратимый переход, поскольку все остальные тела должны остаться неизменными. Действительно, в рассматриваемом случае имеется другое тело, в котором могут оставаться изменения; это тело—окружающая систему среда, которая, согласно § 140, вообще

говоря, отдает системе положительные или отрицательные количества тепла, и в нашем случае должна отдавать системе такие, чтобы поддержать температуру ее постоянной.

§ 143. Если изотермический процесс, как это бывает в случае большинства химических процессов, протекает, не производя заметной внешней работы, т.-е. если

$$\sum A = 0,$$

то, согласно ур. (73):

$$F_2 - F_1 < 0;$$

иначе говоря, свободная энергия убывает. Величиной этой убыли можно воспользоваться в качестве количественной меры для работы сил (химическое сродство или жадность), которые вызывают процесс; последняя при этом в виде внешней работы не проявляется.

Так, например, будем изотермически разбавлять водный раствор нелетучей соли, прибавляя воду; теплота растворения будет при этом сообщаться или отниматься соответствующим резервуаром тепла, смотря по тому, что больше, — энергия U_2 разведенного раствора (конечное состояние) или сумма энергии неразведенного раствора и энергии добавленного количества воды U_1 (начальное состояние). Что же касается свободной энергии F_2 разведенного раствора, то, согласно последнему неравенству, она должна быть всегда меньше суммы свободной энергии неразведенного раствора и свободной энергии прибавленного количества воды F_1 . Величина убыли свободной энергии, иначе говоря, работа, произведенная „силой притяжения воды раствором“, при разбавлении может быть измерена, если выполнить процесс разбавления каким-нибудь обратимым изотермическим путем, так как тогда можно действительно получить это количество работы в виде внешней работы. Мы можем поступить, например, следующим образом: дадим всему количеству воды, которое нужно прибавить, бесконечно медленно испариться при постоянной температуре под давлением его насыщенного пара. Когда вся вода обратится в пар, дадим пару обратимо и изотермически расширяться дальше, до тех пор пока плотность его не сделается равной плотности, которой обладает при той же температуре насыщенный водяной пар, находящийся в соприкосновении с раствором.

Приведем после этого пар в соприкосновение с раствором; равновесие при этом не нарушится. Заставим теперь находящийся непосредственно над раствором пар конденсироваться, бесконечно медленно сжимая его при постоянной температуре; при этих условиях он равномерно распределится по всему раствору.

Описанный изотермический процесс состоит из одних состояний равновесия и соответственно обратим, так что произведенная с его помощью внешняя работа является в то же время мерой величины $F_1 - F_2$, т.-е. убыли свободной энергии при непосредственном смешении. Всякий другой метод обратимого изотермического перевода в раствор должен, конечно, дать то же значение этой величины.

Вследствие этого можно, например, исходя из упругости пара растворов, вычислить электромоторную силу гальванической концентрационной цепи (Гельмгольц).

В качестве другого примера возьмем гремучий газ, который взрывается под действием электрической искры. Искра производит только высвобождающее действие; энергией ее по сравнению с другими количествами энергии, принимающими участие в процессе, можно пренебречь. Работа проявляющихся при этом сил химического сродства измеряется той работой, которую можно было бы получить при химическом соединении водорода с кислородом, выполняя последнее каким-нибудь обратимым способом. Деля эту работу на число окисленных молекул водорода, мы получим меру силы, с которой одна молекула стремится окислиться. Однако это определение химической силы имеет значение лишь постольку, поскольку оно связано с соответствующей работой.

§ 144. При химических процессах в выражении (71) свободной энергии изменения первого члена U часто значительно преобладают над изменениями члена TS .

Вследствие этого можно часто считать мерой работы химических сил вместо убыли величины F убыль величины U , т.-е. теплоту реакции, и соответственно высказать закон: направление химических превращений, не сопровождающихся внешней работой, таково, чтобы выделение тепла было возможно наибольшим (принцип Вертело). Однако при высоких температурах, когда мы имеем большие значения T , и в случае газов и разбавленных растворов, обладающих большой энтропией S , членом TS уже нельзя пренебречь, не делая заметной ошибки. Вследствие этого

как при более высоких температурах, так и в газах и слабых растворах химические изменения часто происходят и в направлении возрастания общей энергии, т.е. с поглощением тепла.

§ 145. Нужно, однако, твердо помнить, что все эти предложения относятся только к изотермическим процессам. Чтобы ответить на вопрос о поведении свободной энергии при других изменениях состояния, нужно найти полный дифференциал от выражения (71):

$$dF = dU - TdS - SdT$$

и подставить его в ур. (70), которое применимо во всех случаях. Мы получаем тогда для всякого физического или химического процесса:

$$dF \leq A - SdT.$$

Таким образом, если температура изменяется, то соотношение между произведенной работой A и изменением свободной энергии F оказывается гораздо более сложным, и применение его вряд ли может быть плодотворным.

§ 146. Вычислим теперь значение свободной энергии идеального газа. Согласно ур. (35),

$$U = Mu = M(c_v T + b) \quad (b \text{ — постоянная})$$

и, согласно ур. (52),

$$S = M(c_v \log T + \frac{R}{m} \log v + a); \quad (a \text{ — постоянная});$$

подставляя эти выражения в ур. (71), мы получаем соотношение

$$F = M \left\{ T(C_v - a - c_v \log T) - \frac{RT}{m} \log v + b \right\}, \quad (74)$$

содержащее аддитивную линейную функцию от T , которой пока еще можно придать совершенно произвольное значение. По отношению к постоянной b произвол этот термодинамическим путем вообще неустраним; что же касается постоянной a , то к вычислению ее открывается путь благодаря теореме Нернста (Nernst), ср. § 287.

При изотермическом изменении состояния газа, согласно § 142:

$$dF \leq A$$

или же, согласно ур. (74),

$$dF = - \frac{MTR}{m} \frac{dv}{v} = - p dV \leq A.$$

Если изменение состояния обратимо, то работа A , затраченная извне, равна $-p dV$. Если же изменение состояния необратимо, то нужно взять знак неравенства, иначе говоря, работа сжатия в этом случае больше, а работа расширения меньше, чем те работы, которые мы соответственно затратили бы или выиграли при обратимом изменении состояния.

§ 147. Третий случай. Изотермический изобарный процесс. Если кроме температуры держать все время постоянным и внешнее давление p , под которым находится система, то величина работы, затраченной извне, будет равняться:

$$A = - p dV,$$

а выражение (69) делается полным дифференциалом:

$$d \left(S - \frac{U + pV}{T} \right) \geq 0.$$

В этом случае и для конечных изменений состояния можно высказать утверждение, что функция:

$$S - \frac{U + pV}{T} = \Phi \quad (75)$$

всегда убывает, и только в предельном случае обратимых изменений остается постоянной.

§ 148. Условия равновесия. Самое общее термодинамическое условие равновесия для произвольной системы тел вытекает из того положения, что в системе не может наступить изменений, если одно из условий, которым эти изменения должны быть обязательно подчинены, ни в коем случае не может быть выполнено.

Согласно ур. (69), для каждого действительно происходящего изменения системы имеет место следующее соотношение:

$$dS - \frac{dU - A}{T} > 0,$$

ибо знак равенства соответствует идеальным изменениям, которые фактически в природе не происходят. Таким образом система будет

в равновесии, если для каждого изменения состояния, совместимого с заданными условиями:

$$\delta S - \frac{\delta U - A}{T} \leq 0.$$

В этом соотношении знак δ , в противоположность знаку d , который соответствует действительно происходящему изменению, относится к произвольному виртуальному бесконечно-малому изменению состояния системы.

§ 149. Если какое-нибудь определенное виртуальное изменение состояния совместимо с условиями, заданными системе, то в большинстве случаев, которые мы теперь будем рассматривать, с заданными условиями совместимо и прямо-противоположное изменение состояния, при котором все вариации имеют обратные знаки. В частности, это всегда можно утверждать, если заданные условия выражаются равенствами, а не неравенствами. В таком случае, если для какого-нибудь виртуального изменения в последнем соотношении § 148 стоял бы знак $<$, можно было бы просто взять противоположную вариацию и получить изменение состояния, которое бы удовлетворяло условиям для действительно происходящих процессов и поэтому могло бы фактически наступить. Равновесие таким образом будет обеспечено во всех направлениях только тогда, когда для всякого изменения, совместимого с заданными условиями:

$$\delta S - \frac{\delta U - A}{T} = 0. \quad (76)$$

Это равенство выражает достаточное, но, как мы только что видели, не во всех случаях необходимое условие равновесия. Опыт показывает, что даже в том случае, когда заданные условия допускают обращение знака всех вариаций, равновесие иногда может существовать без того, чтобы последнее равенство было выполнено, иначе говоря, может случиться, что некоторое изменение в природе не происходит, несмотря на то, что оно удовлетворяло бы как заданным условиям, так и требованиям второго начала. Приходится предположить, что в таком случае препятствием для наступления процесса служит какое-то сопротивление, которое, по характеру своего действия, может быть названо сопротивлением инерции или пассивным сопротивлением. Такое состоя-

ние равновесия всегда в известном смысле неустойчиво; часто достаточно незначительного и по своей энергии с энергиями системы количественно совершенно несравнимого толчка, чтобы система начала изменяться, и иногда чрезвычайно бурно. В качестве примера можно привести пересыщенный пар, переохлажденную жидкость, пересыщенный раствор, взрывчатое вещество и т. д. Мы будем заниматься преимущественно условиями устойчивого равновесия, вытекающими из соотношения (76).

Ур. (76) в известных случаях может быть преобразовано в максимальное или минимальное условие, а именно в тех, и только в тех случаях, когда заданные внешние условия таковы, что левую часть уравнения можно представить в виде вариации некоторой определенной конечной функции. Мы перечислим сейчас важнейшие случаи такого рода; они в точности соответствуют предложениям, которые мы вывели выше для некоторых определенных изменений, и из содержания последних можно будет непосредственно вывести, имеем ли мы дело с максимумом или с минимумом.

§ 150. Первый случай (§ 141). Если возможность теплового обмена с окружающей средой исключена, то, согласно первому началу,

$$\delta U = A,$$

и, следовательно, по ур. (76),

$$\delta S = 0. \quad (77)$$

Иначе говоря, между всеми состояниями, через которые система может пройти при отсутствии теплового обмена с наружной средой, состояние равновесия соответствует максимальному значению энтропии. Если существует несколько состояний, в которых энтропия обладает максимальными значениями, то каждое из них является состоянием равновесия. Однако, если значение энтропии в одном определенном состоянии больше, чем во всех других, о которых может идти речь, то состояние это будет соответствовать абсолютно устойчивому равновесию. Действительно, такое состояние вообще уже не может быть исходной точкой для каких бы то ни было изменений.

§ 151. Второй случай (§ 142). Если держать температуру постоянной, то ур. (76) переходит в следующее:

$$\delta \left(S - \frac{U}{T} \right) + \frac{A}{T} = 0,$$

или, согласно ур. (71),

$$-\delta F = -A;$$

иначе говоря, между всеми состояниями, которые система может принять при постоянной температуре, состояние равновесия определяется тем, что в этом состоянии свободная энергия системы не может убывать без того, чтобы система не производила эквивалентного количества внешней работы.

В тех случаях, когда внешней работой можно пренебречь, например когда объем системы остается постоянным или в случае многих химических процессов, $A = 0$, и получается следующее условие равновесия:

$$\delta F = 0;$$

иначе говоря, между всеми состояниями, которые система может принять при постоянной температуре, не производя внешней работы, наиболее устойчивое состояние равновесия соответствует абсолютному минимуму свободной энергии.

§ 152. Третий случай (§ 147). Если кроме температуры T остается постоянным и одинаковым во всех точках давление p , под которым находится система, то мы имеем

$$A = -p\delta V, \quad (78)$$

и условие равновесия (76) превращается в следующее:

$$\delta \left(S - \frac{U + pV}{T} \right) = 0,$$

или же, согласно ур. (75),

$$\delta F = 0; \quad (79)$$

иначе говоря, при постоянной температуре и постоянном давлении система принимает в качестве состояния наиболее устойчивого равновесия то состояние, которое соответствует абсолютному максимуму функции F . В следующей части мы рассмотрим состояния равновесия различных систем на основании выведенных здесь предложений, переходя по порядку от более простых случаев к более сложным.

§ 152а. При математической обработке проблем термодинамического равновесия в первую очередь имеет значение выбор независимых переменных. В зависимости от последнего, те или другие термодинамические функции получают преобладающее значение, и соответственно отличаются между собой способы изложения различных авторов. Во всяком случае, при всяком выборе независимых переменных, как показал впервые Массье (Masseu), существует характеристическая функция, обладающая следующими свойствами: все термодинамические величины рассматриваемой системы, находящейся в термодинамическом равновесии, могут быть однозначно выведены с помощью простого дифференцирования выражения этой функции. Эта характеристическая функция и есть именно та функция, максимальное или минимальное значение которой при постоянстве соответствующих переменных определяет термодинамическое равновесие, согласно предложениям предыдущего параграфа.

Так, например, если в качестве независимых переменных мы возьмем энергию U и объем V , то характеристической функцией будет энтропия. И, действительно, из уравнения:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

мы непосредственно находим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v = \frac{1}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_u = \frac{p}{T}.$$

Таким образом, если S известно как функция от U и V , то для T и p получаются следующие выражения:

$$T = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial U}}, \quad p = \frac{\frac{\partial S}{\partial V}}{\frac{\partial S}{\partial U}},$$

на основании которых можно также выразить S и U как функции от T и p .

С другой стороны, если в качестве независимых переменных взяты V и T , то характеристической функцией будет свободная энергия F . Действительно, из ур. (71) мы получаем следующее соотношение:

$$dF = dU - TdS - SdT,$$

иначе говоря,

$$dF = -pdV - SdT.$$

Таким образом

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S.$$

Если F известно как функция от T и V , то отсюда непосредственно получаются следующие выражения:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (79a)$$

Наконец, если взять в качестве независимых переменных p и T , то характеристическая функция будет:

$$F = S - \frac{U + pV}{T}.$$

Действительно, во всех случаях мы имеем:

$$dF = dS - \frac{dU + pdV + Vdp}{T} + \frac{U + pV}{T^2} dT,$$

откуда

$$dF = -\frac{V}{T} dp + \frac{U + pV}{T^2} dT.$$

Таким образом

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = \frac{U + pV}{T^2}. \quad (79b)$$

Если F известно в виде функции от T и p , то отсюда непосредственно получаются следующие выражения:

$$V = -T \frac{\partial F}{\partial p}, \quad U = T \left(T \frac{\partial F}{\partial T} + p \frac{\partial F}{\partial p} \right), \quad (79c)$$

$$S = F + T \frac{\partial F}{\partial T},$$

которыми однозначно определяются все термодинамические величины изучаемой системы.

§ 152b. Принципиальное значение возможности вывода всех термодинамических величин из характеристических функций S , F или F очень велико; однако, чтобы использовать эту возможность практически, нужно действительно уметь выразить эти величины в виде функций от независимых переменных. Поэтому необходимо

выяснить, в какой мере соответствующее выражение может быть получено из непосредственных калориметрических измерений.

Так как теплоты реакций обыкновенно относятся к постоянным температуре и давлению, то мы возьмем в качестве независимых переменных T и p . Тепловой эффект какого угодно физико-химического процесса (например испарения, окисления) может быть тогда выражен с помощью Гиббсовской тепловой функции (§ 100)

$$W = U + pV,$$

изменение которой равняется поглощенному извне количеству тепла. Величина W , конечно, однозначно определяется характеристической функцией F согласно уравнению (79b):

$$W = T^2 \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (79d)$$

Если мы хотим теперь пойти обратным путем и, найдя величину W из калориметрических измерений, определить с помощью W величину F , то последнее уравнение нужно проинтегрировать при постоянном давлении p :

$$F = \int \frac{W}{T^2} dT. \quad (79e)$$

В этот интеграл входят два слагаемых, остающихся пока неопределенными, а именно, во-первых, постоянная интегрирования a , и во-вторых, член $\frac{b}{T}$, появляющийся вследствие того, что в выражении величины W , как и в выражении величины U , имеется неопределенная аддитивная постоянная. Соответственно, в выражении энтропии S и свободной энергии $F = U - TS$, по ур. (79 c), остаются неопределенными в первом случае аддитивная постоянная a , а во втором — аддитивный член вида $a - bT$. Для частного случая идеальных газов мы уже получили тот же результат выше в § 146, ур. (74). Величины a и b , кроме того, вообще говоря, зависят еще от давления p . Подробности относительно определения F из калориметрических измерений смотри в § 210.

§ 152 с. Если продифференцировать ур. (79 d) по p при постоянной температуре, то получается, принимая во внимание ур. (79 b):

$$\frac{\partial W}{\partial p} = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T} \right) = V - T \frac{\partial V}{\partial T}. \quad (79 f)$$

Это уравнение выражает зависимость совершенно общего характера между тепловыми эффектами и термическими изменениями объема, которой можно воспользоваться для опытной проверки второго начала. Действительно, согласно § 105, тепло Q , сообщенное извне при произвольной изотермической изобарной реакции, равно:

$$Q = W_2 - W_1,$$

где цифры 1 и 2 соответственно относятся к начальному и конечному состоянию системы. Далее, если мы обозначим через ΔV изменение объема, наступающее во время реакции:

$$V_2 - V_1 = \Delta V,$$

то из ур. (79 f) получается:

$$\frac{\partial Q}{\partial p} = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta V}{T} \right). \quad (79 g)$$

Отсюда следует, например, что если тепловой эффект некоторой изотермической изобарной реакции не зависит от внешнего давления, соответствующее изменение объема пропорционально абсолютной температуре ($\frac{\Delta V}{T} = \text{const.}$), и обратно.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ.

ПРИМЕНЕНИЯ К ЧАСТНЫМ СЛУЧАЯМ СОСТОЯНИЙ РАВНОВЕСИЯ.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ОДНОРОДНЫЕ СИСТЕМЫ.

§ 153. Мы принимаем, как и прежде, что состояние однородной (§ 67) системы определяется ее массой M , температурой T и давлением p или удельным объемом $v = \frac{V}{M}$. Для начала мы возьмем в качестве независимой переменной, кроме M и T , величину v .

Давление p , удельная энергия $u = \frac{U}{M}$ и удельная энтропия $s = \frac{S}{M}$ будут тогда функциями от T и v , при чем удельная энтропия, согласно ур. (61), может быть определена следующим образом:

$$ds = \frac{du + p dv}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p}{T} dv.$$

С другой стороны,

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv,$$

и следовательно, так как dT и dv друг от друга независимы,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (79 h)$$

и

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p}{T}.$$

Эти два уравнения позволяют проверить второе начало на опыте. Действительно, дифференцируя первое по v , а второе по T , мы получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v} &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = \\ &= \frac{\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{T} - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p}{T^2} \end{aligned}$$

то-есть:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (80)$$

Принимая во внимание ур. (80) и ур. (24), можно представить вышеприведенные выражения для производных s по T и v в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v &= \frac{c_v}{T} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Дифференцируя первое уравнение по v и второе по T и приравнявая полученные выражения, мы получаем следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v, \quad (81a)$$

которое указывает связь между зависимостями теплоемкости от объема и термического коэффициента упругости от температуры. В случае идеальных газов и той, и другой величиной можно пренебречь.

§ 154. Из ур. (80), принимая во внимание полученное на основании первого начала ур. (28), мы находим:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (82)$$

Этим соотношением можно воспользоваться или для проверки первого начала, или для вычисления c_v из c_p .

Так как величину $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ часто нельзя непосредственно измерить, то рекомендуется воспользоваться соотношением (6), на основании которого мы получаем:

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (83)$$

Так как величина $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ по необходимости отрицательна, то c_p всегда больше c_v ; только в предельном случае, когда коэффициент расширения равен нулю (вода при 4°), $c_p - c_v$ также равно нулю. Вычислим в качестве примера теплоемкость ртути при постоянном объеме при 0°C и атмосферном давлении. Мы будем исходить из следующих данных:

$$c_p = 0,0333,$$

$$T = 273,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = - \frac{1013250}{0,000039 \cdot v},$$

где число в знаменателе есть рассчитанный на атмосферы коэффициент сжатия (§ 15), а число в числителе — величина давления одной атмосферы в абсолютной мере (§ 7), $v = \frac{1}{13,596}$ (объем 1 г ртути при 0°C), $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0,0001812 \cdot v$ (термический коэффициент расширения, § 15).

Чтобы получить величину c_v в калориях, нужно еще делить на механический эквивалент тепла $4,19 \cdot 10^7$ (§ 61); таким образом мы получаем из ур. (83):

$$c_p - c_v = \frac{273 \cdot 1013250 \cdot 0,0001812}{0,000039 \cdot 13,596 \cdot 4,19 \cdot 10^7},$$

$$c_p - c_v = 0,0041$$

и отсюда, принимая во внимание вышеприведенное значение c_p :

$$c_v = 0,0292, \quad \frac{c_p}{c_v} = 1,1.$$

§ 155. Рассмотренный способ вычисления разности между теплоемкостями дает возможность произвести оценку различных величин, с которыми приходится в данном случае считаться. Со-

гласно ур. (28), полученному из первого начала, разность между обеими теплоемкостями, равная:

$$c_p - c_v = \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right\} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

слагается из двух величин, из коих первая определяется зависимостью энергии от объема, а вторая производимой при расширении внешней работой. Первая величина дает слагаемое

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

а вторая слагаемое

$$p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Чтобы выяснить, какое из обоих слагаемых имеет преобладающее значение, вычислим величину отношения первого ко второму:

$$\frac{1}{p} \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T,$$

равную, согласно ур. (80),

$$\frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{p} - 1 \quad (84)$$

или же, наконец, согласно ур. (6):

$$- \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T - 1.$$

Достаточно бросить один взгляд на таблицы термических коэффициентов расширения и коэффициентов сжатия твердых и жидких тел, чтобы убедиться, что при обыкновенных условиях первый член этого выражения есть большое число, по сравнению с которым вторым членом, равным единице, можно совершенно пренебречь. Так, например, для ртути при 0° C получается из вышеприведенных дат:

$$273 \cdot \frac{0,000182}{0,000039} = 12700.$$

К числу исключений из этого правила относится вода при 4° C.

Отсюда следует, что в случае твердых и жидких тел разность между теплоемкостями $c_p - c_v$ определяется обычно не столько величиной внешней работы, производимой при расширении, сколько зависимостью энергии от объема. В случае идеальных газов наблюдается как раз обратное, так как, согласно ур. (19), внутренняя энергия их не зависит от объема, т.-е.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0,$$

вследствие чего при расширении можно совершенно пренебречь влиянием внутренней энергии по сравнению с влиянием внешней работы. И действительно, принимая во внимание уравнение состояния идеальных газов, непосредственно ясно, что выражение (84) обращается в нуль.

В случае реальных газов нужно принимать во внимание как внутреннюю энергию, так и внешнюю работу.

§ 156. Что касается суммы этих двух слагаемых, т.-е. всей разности $c_p - c_v$, то она в случае твердых и жидких тел сравнительно невелика, так что отношение $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$ не на много превышает единицу; иначе говоря, в случае твердых и жидких тел зависимость энергии от температуры имеет гораздо большее значение, чем зависимость энергии от объема. В случае газов γ больше, и притом, вообще говоря, тем больше, чем меньше атомов входит в состав молекулы газов. В случае водорода, азота и большинства других двухатомных молекул $\gamma = 1,41$ (§ 87). Самое высокое значение γ , равное 1,667, как нашли Кундт (Kundt) и Варбург (Warburg), наблюдается у одноатомных паров ртути; то же значение свойственно и одноатомным благородным газам.

§ 157. При многих применениях второго начала удобнее пользоваться не переменными T и v , как мы это делали до сих пор, а переменными T и p . Из ур. (61) следует, что:

$$\begin{aligned} ds &= \frac{du + p dv}{T} = \\ &= \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] \frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right] \frac{dp}{T}. \end{aligned}$$

С другой стороны,

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp.$$

Следовательно:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{T},$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{T}.$$

Дифференцируя первое из этих уравнений по p , а второе по T , мы получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p}\right) &= \frac{\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial p} + p \frac{\partial^2 v}{\partial T \partial p} + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{T} = \\ &= \frac{\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial p} + p \frac{\partial^2 v}{\partial T \partial p}}{T} - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{T^2}, \end{aligned}$$

откуда

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

На основании этого соотношения и ур. (26) выражения для производных от s по T и p принимают такой вид:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}; \quad (84a)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (84b)$$

Дифференцируя первое уравнение по T и второе по p и приравнявая полученные выражения, мы получаем:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p. \quad (85)$$

Это уравнение, которое можно получить и прямо из общего уравнения (79f) в § 152 е, дифференцируя его по T , содержит только непосредственно измеримые величины; оно указывает связь между зависимостью теплоемкости от давления и зависимостью термического коэффициента расширения от температуры, которое является мерой отклонения от закона Гей-Люссака. Ср. уравнение (81a).

§ 158. Пользуясь выведенными из второго начала соотношениями, мы можем вышеописанные опыты Томсона и Джауля над изменением температуры газа, медленно диффундирующего через пористую перегородку, истолковать шире, чем в § 70, где мы воспользовались ими только для определения свойств идеальных газов. Из приведенных в § 70 рассуждений явствует, что суть этих опытов заключается в увеличении объема газа с величины V_1 на величину V_2 или, считая на единицу массы, с v_1 на v_2 , при чем тепло не притекает извне и не поступает наружу ($Q=0$), а внешняя работа A , произведенная на единицу массы газа, равна

$$A = p_1 v_1 - p_2 v_2.$$

Величина A исчезает для случая идеального газа, температура которого остается при расширении постоянной. Для реального же газа мы получаем, вообще говоря, из выведенного на основании первого начала ур. (17):

$$u_2 - u_1 = A = p_1 v_1 - p_2 v_2,$$

иначе говоря:

$$u_2 + p_2 v_2 = u_1 + p_1 v_1,$$

или, вводя согласно определению (49) отнесенную к единице массы тепловую функцию w :

$$w_2 = w_1.$$

Таким образом при эффекте Томсона-Джауля остается, вообще говоря, постоянной не энергия w , а тепловая функция $u + pv$.

Если мы предположим для простоты, что давления по обе стороны пористой перегородки очень мало отличаются друг от друга и введем для обозначения разности между однородными величинами, характеризующими состояние газа по обе стороны пористой перегородки, знак Δ , то последнее уравнение можно написать таким образом:

$$\Delta w = 0 = \Delta u + p \Delta v + v \Delta p,$$

или же, согласно ур. (61):

$$T\Delta s + v\Delta p = 0,$$

откуда:

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left\{ T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v \right\} \Delta p = 0.$$

Отсюда, принимая во внимание ур. (84a) и (84b), мы получаем:

$$c_p \Delta T + \left\{ v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right\} \Delta p = 0,$$

и следовательно,

$$\Delta T = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} \Delta p. \quad (86)$$

С помощью этого простого уравнения можно установить зависимость между изменением температуры газа ΔT в опыте Томсона-Джауля соответствующим определенной разности давлений Δp (< 0), с одной стороны, теплоемкостью при постоянном давлении c_p и отклонениями свойств газа от закона Гей-Люссака, с другой стороны. Действительно, согласно последнему, v при постоянном давлении должно быть пропорционально T , и, следовательно, согласно ур. (86), $\Delta T = 0$, как это и наблюдается в случае идеальных газов.

§ 158a. Если мы будем исходить из уравнения состояния ван-дер-Ваальса (12), то мы получим совершенно строго из ур. (86):

$$\Delta T = \frac{2\alpha(v-\beta)^2 - RT\beta v^2}{RTv^3 - 2\alpha(v-\beta)^2} \cdot \frac{v\Delta p}{c_p},$$

а считая величины α и β достаточно малыми:

$$\Delta T = \left(\frac{2\alpha}{RT} - \beta \right) \cdot \frac{\Delta p}{c_p};$$

это соотношение приблизительно согласуется с результатами измерений. Для большинства газов при неслишком высокой температуре выражение в скобках имеет положительное значение, иначе говоря, эффект выражается в охлаждении, так как Δp всегда отрицательно. Это обстоятельство было использовано Линде

(C. von-Linde) для построения его машины для сжижения воздуха. В случае водорода, вследствие малости величины α , выражение в скобках при средней температуре отрицательно. Влияние положительного члена оказывается преобладающим только при температурах ниже 80°C . Согласно последнему уравнению, так называемая „точка обращения“, при которой эффект меняет свой знак, лежит при

$$T = \frac{2\alpha}{R^2}.$$

Однако, так как это уравнение имеет только приближенное значение, то положение „точки обращения“ зависит еще от величины давления p ¹⁾.

§ 159. Подобно тому как уравнение состояния газа можно использовать для вычисления эффекта Томсона-Джауля, можно поставить себе и обратную задачу, заключающуюся в следующем: на основании точных измерений этого эффекта установить характер отклонений уравнения состояния от законов идеальных газов. В свое время Томсон и Джауль выразили результаты своих измерений в следующей формуле:

$$\Delta T = \frac{\alpha}{T^2} \Delta p,$$

где α есть постоянная. Если выразить p в атмосферах, то для воздуха, например,

$$\alpha = 0,0276 \cdot (273)^2.$$

Конечно, эта формула также только приблизительно верна. В тех пределах, в которых она применима, мы получаем с помощью ур. (86):

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = c_p \cdot \frac{\alpha}{T^2} \quad (87)$$

и, дифференцируя по T :

$$T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p = \frac{\alpha}{T^2} \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} \right)_p - \frac{2\alpha c_p}{T^3}.$$

¹⁾ Подробности смотри, между прочим, у F. A. Schulze—Ann. d. Phys., 49, 585, 1916.

Отсюда, принимая во внимание ур. (85), мы имеем:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T + \frac{\alpha}{T^2} \left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p - \frac{2\alpha c_p}{T^2} = 0.$$

Общее решение этого дифференциального уравнения имеет такой вид:

$$c_p = T^2 f(T^2 - 3\alpha p),$$

где $f(x)$ есть совершенно произвольная функция от одного единственного аргумента x .

Если мы теперь примем, что при убывании p свойства всякого газа при любой температуре приближаются к свойствам идеального газа, то для $p=0$ величина c_p делается постоянной $= c_p^0$ (например для воздуха, измеряя в калориях: 0,238) вследствие чего во всех случаях:

$$c_p = c_p^0 T^2 (T^2 - 3\alpha p)^{-3/2};$$

$$c_p = \frac{c_p^0}{\left(1 - \frac{3\alpha p}{T^2}\right)^{3/2}}. \quad (88)$$

Этим выражением для c_p можно воспользоваться далее, чтобы представить и v в виде функции от p и T . А именно, из ур. (87) следует, что

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T}\right)_p = \frac{\alpha c_p}{T^2} = \frac{\alpha c_p^0}{(T^2 - 3\alpha p)^{3/2}};$$

откуда:

$$\frac{v}{T} = \alpha c_p^0 \int \frac{dT}{T^2 \left(1 - \frac{3\alpha p}{T^2}\right)^{3/2}},$$

или же:

$$v = \frac{c_p^0 T}{3p} \left\{ \sqrt[3]{1 - \frac{3\alpha p}{T^2}} + \beta \right\}; \quad (89)$$

это и будет уравнение состояния газа. Постоянную интегрирования β можно определить из плотности при 0° и атмо-

сферном давлении. Уравнения (88) и (89), как и формула Томсона-Джауля, применимы только в определенных границах. Однако с теоретической точки зрения интересно выяснить, каким образом эти различные соотношения вытекают одно из другого ¹⁾.

§ 160. Рассмотрим теперь другое принципиально важное применение второго начала, а именно метод определения абсолютной температуры тела T , независимый от того, насколько газы следуют законам идеального состояния. Мы уже определили выше температуру с помощью газового термометра (§ 4), но должны были, однако, ограничиться теми случаями, когда расхождение между различными газовыми термометрами (с водородом, воздухом и т. д.) не превышает допустимых ошибок. Однако даже при средних температурах это условие может оказаться невыполненным, если требуется очень большая степень точности; для этого и других подобных случаев пришлось рассмотрение вопроса о точном определении температуры тогда отложить. Ур. (61) или, правильнее, выведенное из него ур. (80) дает нам возможность дать совершенно точное определение абсолютной температуры, независимое от свойств каких бы то ни было отдельных веществ.

Мы будем исходить из показаний совершенно произвольно выбранного практического термометра (например из показаний ртутного термометра или из отклонений стрелки термоэлемента или болометра), которые мы обозначим через t ; поставленная проблема заключается в том, чтобы перевести этот термометр на абсолютную шкалу, иначе говоря, в том, чтобы представить абсолютную температуру T в виде функции от t . Непосредственному измерению доступна зависимость свойств какого-нибудь вещества, с которым удобно работать, от t и от v или p . Введем поэтому в ур. (80) в качестве независимых переменных вместо T и v , скажем t и v , мы получим тогда:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t = T \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v - p.$$

¹⁾ Эти соображения разработаны дальше и применены к опытным данным у R. Planck'a—Physikalische Zeitschrift, 11, 638, 1910, там же 17, 521, 1916. Ср. также L. Schaefer—Phys. Zeitschr., 18, 30, 1917.

В этом дифференциальном уравнении нужно рассматривать $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t$, p и $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$, как доступные измерению функции t и v , так что его можно следующим образом проинтегрировать:

$$\int \frac{dT}{T} = \int \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p}.$$

Если принять кроме того, что в точке замерзания воды, для которой $t = t_0$, $T = T_0 = 273$, то мы получим выражение:

$$10g \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p},$$

которое и определяет полностью T в виде функции от t . Величина v при этом должна совершенно исчезнуть из выражения под знаком интеграла, и это требование теории может быть одновременно использовано для проверки правильности второго начала.

§ 161. Что касается измерения отдельных величин, стоящих под знаком интеграла, то значение числителя получается непосредственно из уравнения состояния вещества, значение же знаменателя из того количества тепла, которое тело поглощает извне при изотермическом обратимом расширении или соответственно отдает при изотермическом обратимом сжатии наружу. Ибо, согласно выведенному из первого начала ур. (22), при обратимом изотермическом расширении отношение полученного извне количества тепла q к изменению объема dv равно:

$$\left(\frac{q}{dv}\right)_t = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p.$$

§ 162. Вместо того чтобы измерять количество тепла, которое вещество поглощает извне при изотермическом расширении, для определения абсолютной температуры удобнее производить опыты, аналогичные только что описанным опытам Томсона и Джауля над изменением температуры газа при медленном истечении. Действительно, если мы хотим ввести в ур. (86), кото-

рое формулирует теорию этих опытов в абсолютной шкале, вместо абсолютной температуры T величину t (§ 160), то нужно произвести следующие преобразования:

$$\Delta T = \frac{dT}{dt} \Delta t,$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \cdot \frac{dt}{dT},$$

$$c_p = \left(\frac{q}{dT}\right)_p = \left(\frac{q}{dt}\right)_p \cdot \frac{dt}{dT} = c'_p \frac{dt}{dT},$$

где через c'_p обозначена удельная теплоемкость при постоянном давлении, отнесенная к температуре t . Из ур. (86) таким образом следует

$$\Delta t = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \frac{dt}{dT} - v}{c'_p} \cdot \Delta p,$$

и снова интегрируя, мы получаем выражение:

$$\log \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \frac{dt}{dT} \frac{\Delta t}{\Delta p}}{v + c'_p \frac{\Delta t}{\Delta p}} = J, \quad (90)$$

в котором под знаком интеграла опять-таки стоят только непосредственно и сравнительно легко измеримые величины.

§ 163. Принимая в § 160, что при $t = t_0$, т.-е. в точке замерзания воды, $T = T_0 = 273$, мы тем самым допускали, что величина α , т.-е. коэффициент расширения идеальных газов, нам уже известна. Однако, так как при точном исследовании обнаруживается, что свойства реальных газов отличаются как между собой, так и от свойств идеальных газов, то мы освободимся и от этого допущения. Для этого мы вернемся к первоначальному определению температуры (§ 3) и примем, что разность между абсолютными температурами T_1 воды кипящей под атмосферным давлением, и T_0 воды замерзающей под атмосферным давлением, $T_1 - T_0$, равна:

$$T_1 - T_0 = 100. \quad (91)$$

Если теперь t_1 есть температура точки кипения, отсчитанная на t -термометре, то, согласно ур. (90),

$$\log \frac{T_1}{T_0} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt}{v + c'_p \frac{\Delta t}{\Delta p}} = J_1 \quad (92)$$

и, исключая T_0 и T_1 из ур. (90), (91) и (92), мы получаем следующее соотношение, определяющее абсолютную температуру:

$$T = \frac{100 \cdot e_J}{e_J - 1}, \quad (93)$$

на основании которого мы можем вычислить коэффициент расширения идеального газа, независимо от какого бы то ни было газового термометра:

$$\alpha = \frac{1}{T_0} = \frac{e_J - 1}{100}. \quad (94)$$

Так как выражения под знаками интеграла в обоих интегралах J и J_1 во всяком случае зависят только от t , а не от какой-либо другой переменной, то для вычисления интеграла достаточно произвести измерения при различных температурах t и каком-нибудь упрощающем условии, например всегда при том же самом, скажем, атмосферном давлении.

§ 164. Формула эта еще более упрощается, если, ограничиваясь атмосферным давлением, мы возьмем для t -термометра в качестве термометрического вещества (§ 3) тот именно газ, с которым производятся и опыты истечения. Действительно, коэффициент расширения α' , отнесенной к температуре t , будет тогда величиной постоянной, и если мы предположим, как это обыкновенно делается, что $t_0 = 0$ и $t_1 = 100$, то мы, очевидно, имеем, обозначая через v_0 удельный объем при температуре замерзания воды и атмосферном давлении:

$$v = v_0(1 + \alpha' t).$$

Далее:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \alpha' v_0,$$

так что из ур. (90) получается:

$$J = \int_0^t \frac{\alpha' dt}{1 + \alpha' t + \frac{c'_p}{v_0} \frac{\Delta t}{\Delta p}},$$

а из ур. (92):

$$J_1 = \int_0^{100} \frac{\alpha' dt}{1 + \alpha' t + \frac{c'_p}{v_0} \frac{\Delta t}{\Delta p}}.$$

Для газа, свойства которого близки к свойствам идеального газа, каким является, например, воздух, Δt мало, и соответственно член, содержащий c'_p и v_0 , является только поправочным членом, для вычисления которого не требуется особенно точного определения коэффициентов c'_p и v_0 . Для вполне идеального газа Δt было бы равно нулю, и из двух последних уравнений мы имели бы

$$J = \log(1 + \alpha' t), \quad J_1 = \log(1 + 100\alpha'),$$

откуда, согласно ур. (93),

$$T = t + \frac{1}{\alpha'}.$$

и, согласно ур. (94),

$$\alpha = \frac{1}{T_0} = \alpha',$$

как это и должно быть.

Если на основании точных измерений, выполненных хотя бы с одним единственным веществом, определена функциональная зависимость T от t , то вопрос о величине абсолютной температуры можно считать решенным практически.

Абсолютную температуру можно определять, применяя второе начало не только к однородным веществам, но и к неоднородным системам. См. ниже § 177.

§ 164а. Второе начало чрезвычайно важно в принципиальном отношении и при крайних температурах совершенно необходимо для установки шкалы абсолютной температуры; нужно, однако,

заметить, что наиболее точное из всех имеющихся значений коэффициента расширения идеальных газов было получено независимо от второго начала, исходя из непосредственных измерений коэффициента расширения реальных газов и видоизмененного Д. Бертело уравнения состояния ван-дер-Ваальса (§ 25), которое применимо с тем бóльшим приближением, чем дальше газы находятся от точки конденсации. Найденное таким путем значение коэффициента расширения идеальных газов равно 0,0036618, и соответственно абсолютная температура точки замерзания воды:

$$T_0 = \frac{1}{\alpha} = 273,09.$$

ГЛАВА ВТОРАЯ.

СИСТЕМЫ, ПОСТРОЕННЫЕ ИЗ ЧАСТЕЙ, НАХОДЯЩИХСЯ В РАЗЛИЧНЫХ АГГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ.

§ 165. Мы исследуем в дальнейшем условия равновесия системы, различные части которой могут находиться в различных состояниях: твердом, жидком или газообразном. При этом мы будем все время принимать, что состояние каждой части вполне определяется ее массой, температурой и объемом, иначе говоря, что вся система построена из одного единственного независимого вещества (§ 198). Для этого не требуется, чтобы система, или хотя бы части ее, были бы химически однородны. Вопрос о химической однородности вообще, говоря строго, даже неразрешим (ср. § 92); так, например, неизвестно, идентичны ли молекулы жидкой воды с молекулами льда, более того, принимая во внимание аномальные свойства жидкой воды вблизи точки замерзания, можно предположить, что и в жидкой воде имеются разнородные жидкие молекулы. Однако выяснение этих обстоятельств совершенно безразлично с точки зрения дальнейших рассуждений.

Система может быть построена даже из разнообразных веществ, находящихся в любых весовых отношениях, будь то в виде раствора или сплава.

Необходимо только предположить, что состояние каждой однородной части исследуемого вещества вполне определяется его температурой T и удельным объемом v ; иначе говоря, если в состав вещества системы входят несколько компонентов, то весовое отношение между последними должно быть одинаково во всех частях системы. Мы можем тогда следующим образом формулировать основную проблему, решение которой мы будем здесь изучать.

Представим себе, что вещество с массой M заключено в твердую оболочку с постоянным объемом V и что, сообщая ему извне тепло, мы доводим его энергию до некоторого заданного значения U . Если оградить после этого систему от внешнего мира и

предоставить ее самой себе, то M , V и U останутся постоянными, энтропия же будет возрастать. Мы постараемся теперь определить то состояние, или же, если их много, те состояния равновесия, которые может принять система, а также выяснить, при каких условиях равновесие будет устойчивым или неустойчивым. Исследование это можно провести до конца, пользуясь предложением, содержащимся в ур. (77); согласно последнему, среди всех состояний, которые могут быть получены друг из друга при отсутствии притока тепла извне, наиболее устойчивое состояние равновесия определяется абсолютным максимумом энтропии. Однако, вообще говоря, как мы увидим, энтропия системы при заданных внешних условиях может иметь несколько относительных максимумов; тогда равновесие, которое соответствует каждому максимуму, кроме абсолютного, будет более или менее неустойчиво. Если система находится в подобном состоянии (например в виде пересыщенного пара), то при известных обстоятельствах, под влиянием подходящего сколь угодно малого толчка, она может удалиться от него на конечный промежуток и перейти в новое состояние равновесия, которому уже будет соответствовать более высокое значение энтропии.

§ 166. Мы должны отыскать теперь для начала те состояния, в которых энтропия системы имеет максимальное значение.

Самым общим предположением относительно состояния системы будет то, согласно которому система состоит из трех отдельных частей, находящихся в трех агрегатных состояниях. Если мы обозначим массы этих частей через M_1 , M_2 и M_3 , оставляя вопрос о специальном значении отдельных индексов пока открытым, то заданное значение общей массы всей системы M очевидно равно:

$$M = M_1 + M_2 + M_3.$$

Величины M положительны, часть из них может также равняться нулю.

Далее, так как искомое состояние есть состояние равновесия, то каждая из трех частей системы должна быть в равновесии и, взятая в отдельности, должна, следовательно, обладать равномерной температурой и плотностью; к ней можно применить все предложения, выведенные в прошлой главе для однородной системы.

Если мы обозначим через v_1 , v_2 и v_3 удельные объемы системы в трех состояниях, то заданное значение объема V системы равно:

$$V = M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3.$$

Подобным же образом мы получаем для энергии системы

$$U = M_1 u_1 + M_2 u_2 + M_3 u_3,$$

где через u обозначены удельные энергии.

Этими тремя уравнениями удовлетворяются заданные внешние условия.

§ 167. Обозначая через S удельные энтропии, мы получаем теперь следующее выражение для энтропии системы:

$$S = M_1 S_1 + M_2 S_2 + M_3 S_3.$$

Из этого уравнения получается для любого бесконечно малого изменения состояния:

$$\delta S = \sum M_i \delta S_i + \sum S_i \delta M_i,$$

при чем знак $\sum$ здесь и в дальнейшем обозначает сумму членов с индексами 1, 2 и 3. Принимая во внимание, что, согласно ур. (61), всегда:

$$\delta S = \frac{\delta u + p \delta v}{T},$$

мы получаем:

$$\delta S = \sum \frac{M_i \delta u_i}{T_i} + \sum \frac{M_i p_i \delta v_i}{T_i} + \sum S_i \delta M_i. \quad (95)$$

Однако не все эти вариации между собой независимы, так как из трех уравнений предыдущего параграфа следует:

$$\left. \begin{aligned} \sum \delta M_i &= 0, \\ \sum M_i \delta v_i + \sum v_i \delta M_i &= 0, \\ \sum M_i \delta u_i + \sum u_i \delta M_i &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

Мы должны поэтому исключать с помощью этих трех уравнений какие-нибудь три вариации из выражения δS ; оставшиеся

вариации будут тогда друг от друга независимы. Так, например, если мы найдем из последних уравнений значения δM_2 , δv_2 и δu_2 и вставим их в ур. (95), то получим:

$$\left. \begin{aligned} \delta S = & \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) M_1 \delta u_1 - \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) M_3 \delta u_3 + \\ & + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) M_1 \delta v_1 - \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_3}{T_3} \right) M_3 \delta v_3 + \\ & + \left(S_1 - S_2 - \frac{u_1 - u_2}{T_2} - \frac{p_2(v_1 - v_2)}{T_2} \right) \delta M_1 - \\ & - \left(S_2 - S_3 - \frac{u_2 - u_3}{T_3} - \frac{p_3(v_2 - v_3)}{T_3} \right) \delta M_3. \end{aligned} \right\} \quad (97)$$

Так как шесть вариаций, встречающихся в этом выражении, совершенно независимы друг от друга, то для исчезновения δS при любом изменении состояния (ур. 77) необходимо, чтобы каждый из шести коэффициентов равнялся нулю. Таким образом мы имеем:

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_2 = T_3 (= T); \\ p_1 &= p_2 = p_3; \\ S_1 - S_2 &= \frac{(u_1 - u_2) + p_1(v_1 - v_2)}{T}, \\ S_2 - S_3 &= \frac{(u_2 - u_3) + p_2(v_2 - v_3)}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (98)$$

Эти шесть уравнений выражают необходимые условия для того, чтобы состоянию соответствовало максимальное значение энтропии, иначе говоря, для того, чтобы оно было состоянием равновесия. Первые четыре уравнения требуют равенства температуры и давления; наибольший интерес представляют поэтому последние два уравнения, резюмирующие термодинамическую теорию плавления, испарения и возгонки.

§ 168. Мы представим эти уравнения сначала в несколько более простой форме, вводя вместо удельной энтропии S , которую мы рассматриваем, подобно u и p , как однозначную функцию независимых переменных T и v , ее значение. А именно, так как, согласно ур. (61), вообще говоря:

$$dS = \frac{du + p dv}{T},$$

то, интегрируя это уравнение, мы получаем:

$$S_1 - S_2 = \int_2^1 \frac{du + p dv}{T}.$$

Верхняя граница этого интеграла определяется значениями $T = T_1$, $v = v_1$, нижняя — значениями $T = T_2$, $v = v_2$. Путь, по которому производится интегрирование, является совершенно произвольным и не имеет никакого влияния на значение разности $S_1 - S_2$. Так как, согласно ур. (98), $T_1 = T_2 = T$, то мы возьмем изотермический путь интегрирования, определяемый условием $T = \text{const.}$, и получим таким образом:

$$S_1 - S_2 = \frac{u_1 - u_2}{T} + \frac{1}{T} \int_{v_2}^{v_1} p dv.$$

Интегрирование нужно произвести при постоянной температуре, считая, что p есть известная нам функция от T и v , определяемая уравнением состояния однородного вещества.

Подставляя полученное значение $S_1 - S_2$ в уравнения (98), мы получаем следующее соотношение:

$$\left. \begin{aligned} \int_{v_2}^{v_1} p dv &= p_1(v_1 - v_2). \\ \text{Подобным же образом:} \\ \int_{v_3}^{v_2} p dv &= p_2(v_2 - v_3). \end{aligned} \right\} \quad (99)$$

Если мы прибавим сюда еще равенство $p_1 = p_2 = p_3$, то в общем мы будем иметь 4 уравнения с четырьмя неизвестными T , v_1 , v_2 , v_3 , которые должны быть применимы ко всякому состоянию равновесия.

Постоянные, которые встречаются в этих уравнениях, зависят, очевидно, только от химического состава вещества, но не от заданных значений массы системы M , ее объема V и энергии U . Эти уравнения можно поэтому назвать „внутренними“ условиями равновесия, в противоположность ур. § 166, выражающим внешние условия, заданные системе.

§ 169. Раньше, чем мы перейдем к рассмотрению значений неизвестных, полученных из выведенных здесь уравнений, необходимо исследовать в общем виде, является ли и при каких условиях значение энтропии, соответствующее некоторой системе решений, действительно максимальным, а не, скажем, минимальным. Для того, чтобы ответить на этот вопрос, нужно вычислить значение второй вариации $\delta^2 S$. Если последнее отрицательно для всех возможных изменений состояния, то мы имеем во всяком случае перед собой систему с максимальной энтропией.

Мы будем поэтому варьировать выражение (97) для δS и получим таким образом значение $\delta^2 S$, которое можно значительно упростить, пользуясь ур. (98); последние, однако, при этом варьировать не следует. Принимая еще во внимание заданные условия как в их неварьированной, так и в их варьированной форме, выражаемой ур. (96), мы в конце концов получим:

$$\delta^2 S = - \sum \frac{M_i \delta S_i \delta T_i}{T_i} + \sum \frac{M_i \delta p_i \delta v_i}{T_i};$$

это соотношение можно написать еще в таком виде:

$$T \delta^2 S = - \sum M_i (\delta S_i \delta T_i - \delta p_i \delta v_i).$$

Чтобы свести все вариации к вариациям независимых переменных T и v , мы положим еще, согласно ур. (81):

$$\begin{aligned} \delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T \delta v = \\ &= \frac{c_v}{T} \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \delta v \end{aligned}$$

и

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \delta v,$$

так что в конце концов:

$$T \delta^2 S = - \sum M_i \left[\frac{(c_v)_i}{T} \delta T_i^2 - \left(\frac{\partial p_i}{\partial v_i} \right)_T \delta v_i^2 \right]. \quad (100)$$

Если величины $(c_v)_1$, $(c_v)_2$, $(c_v)_3$ все положительны, а величины $\left(\frac{\partial p_i}{\partial v_i} \right)_T$, ... все отрицательны, то как мы видим $\delta^2 S$ во

всяком случае отрицательно, то-есть мы имеем действительно максимум S , и состояние есть состояние равновесия. Так как величина c_v — теплоемкость при постоянном объеме — всегда положительна, то условие равновесия зависит от того, отрицательна ли величина $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ для всех трех частей системы, или нет.

В последнем случае равновесия не существует. Действительно, из непосредственного опыта явствует, что при всяком равновесии $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)$ отрицательно, так как давление, будь оно положительно или отрицательно, при постоянной температуре изменяется всегда в направлении обратном направлению изменения объема. Достаточно, однако, бросить один взгляд на представленную на рис. 1 (§ 26) графически зависимость величины p от v при постоянной температуре, чтобы убедиться в существовании состояний, в которых $\frac{\partial p}{\partial v}$ положительно. Состояния эти таким образом никогда не являются состояниями равновесия и не доступны поэтому непосредственному наблюдению. Если же $\frac{\partial p}{\partial v}$ отрицательно, то имеется равновесие; последнее, однако, еще не должно быть обязательно устойчивым. Чтобы решить этот вопрос, необходимо выяснить, не возможно ли при заданных условиях еще другое состояние равновесия, которому соответствует более высокое значение энтропии.

Мы исследуем теперь значения неизвестных T , v_1 , v_2 , v_3 , которые являются решением внутренних уравнений равновесия (98) или (99); как мы увидим, несколько систем решений окажутся возможными. После этого (начиная с § 189) мы рассмотрим вопрос о том, какая из разнообразных систем решений при заданных внешних условиях дает наиболее устойчивое состояние равновесия, т.-е. соответствует наибольшему значению энтропии.

§ 170. Первое решение. Мы можем удовлетворить всем четырем уравнениям (98), полагая, во-первых,

$$v_1 = v_2 = v_3 = v.$$

Действительно, так как температура T во всех трех частях системы и без того одинакова, то при этом условии состояния их делаются вполне тождественными и вся система однородной. Состояние системы будет тогда совершенно определено, если еще

принять во внимание ур. § 166, выражающие внешние условия. Последние в этом случае имеют такой вид:

$$\begin{aligned} M_1 + M_2 + M_3 &= M, \\ v(M_1 + M_2 + M_3) &= V, \\ u(M_1 + M_2 + M_3) &= U. \end{aligned}$$

Следовательно:

$$v = \frac{V}{M} \quad \text{и} \quad u = \frac{U}{M}.$$

Исходя из v и u , можно получить тогда и T , так как предполагается, что u есть известная функция от T и v .

Это решение всегда имеет определенное содержание; оно выражает, однако, как мы видели из ур. (100), состояние равновесия только тогда, когда $\frac{\partial p}{\partial v}$ отрицательно. Если это требование выполнено, то равновесие может быть еще устойчивым или неустойчивым, смотря по тому, существует ли при заданных внешних условиях (§ 166) какое-нибудь состояние, которому соответствует еще большее значение энтропии. В дальнейшем (§ 189) мы должны будем еще заняться выяснением этого вопроса.

§ 171. Второе решение. Если мы положим, во-вторых:

$$v_1 = v_2 = v_3,$$

то обозначенные индексами 2 и 3 агрегатные состояния будут между собою тождественными, и ур. (98) сведутся к следующим:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_2, \\ S_1 - S_2 &= \frac{u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2)}{T}, \end{aligned} \right\} \quad (101)$$

где второе уравнение можно заменить еще таким:

$$\int_{v_2}^{v_1} p dv = p_1(v_1 - v_2). \quad (102)$$

В этом случае система состоит из двух соприкасающихся частей, находящихся в различных агрегатных состояниях, напр., в виде пара и жидкости. Оба ур. (101) содержат три неизвестных: T , v_1 , v_2 ; ими

можно поэтому воспользоваться, чтобы представить величины v_1 и v_2 , а следовательно, и давление $p_1 = p_2$ и удельные энергии u_1 и u_2 в виде определенных функций температуры T . Таким образом внутреннее состояние двух соприкасающихся и находящихся в равновесии частей того же вещества вполне определяется температурой. Сама же температура так же, как и массы обеих частей системы, может быть найдена из внешних условий (§ 166), которые в этом случае имеют такой вид:

$$\left. \begin{aligned} M_1 + (M_2 + M_3) &= M, \\ M_1 v_1 + (M_2 + M_3) v_2 &= V, \\ M_1 u_1 + (M_2 + M_3) u_2 &= U. \end{aligned} \right\} \quad (103)$$

С помощью этих трех уравнений можно найти значения трех последних неизвестных, а именно T , M_1 и $(M_2 + M_3)$, которыми уже вполне определяется физическое состояние системы; ибо очевидно, что в случае масс M_2 и M_3 должна быть принята во внимание только величина суммы $M_2 + M_3$. Очевидно также, что найденный результат будет иметь физическое значение только, если как M_1 , так и $(M_2 + M_3)$ положительны.

§ 172. При ближайшем рассмотрении ур. (102) оказывается, что оно может быть удовлетворено только в том случае, если давление p , имеющее для обоих пределов интеграла то же самое значение $p_1 = p_2$, в промежутке между этими пределами принимает значения, которые частью больше, частью меньше, чем p_1 ; таким образом в этом интервале p местами должно возрастать вместе с v , и соответственные состояния, согласно § 169, будут неустойчивы. Ур. (102) очень легко интерпретировать графически, пользуясь упомянутым выше графическим изображением уравнения состояния с помощью семейства изотерм (рис. 1, § 26). Дей-

ствительно, интеграл $\int_2^1 p dv$ равен площади, заключающейся между изотермой, осью абсцисс и ординатами, проходящими через точки v_1 и v_2 изотермы, в то время как произведение $p_1(v_1 - v_2)$ равно площади прямоугольника, построенного из тех же ординат и отрезка $v_1 - v_2$ оси абсцисс. Ур. (102) выражает таким образом следующее: давление, при котором два агрегатных состояния тела могут находиться между собой в длительном соприкосновении,

определяется на каждой изотерме той параллельной к оси абсцисс прямой, которая ограничивает с обеих сторон от изотермы равные площади. Такая прямая на рис. 1 обозначена буквами *ABC*.

Таким образом из уравнения состояния, выведенного для устойчивых и неустойчивых однородных состояний, можно непосредственно вывести закон зависимости давления и плотности насыщенного пара и соприкасающейся с ним жидкости от температуры.

Если мы положим, например, в основание в качестве эмпирического выражения фактов уравнение состояния Клаузиуса, то для удельного объема насыщенного пара v_1 и соприкасающейся с ним жидкости v_2 получаются следующие два условия:

$$\frac{RT}{v_1 - a} - \frac{c}{T(v_1 + b)^2} = \frac{RT}{v_2 - a} - \frac{c}{T(v_2 + b)^2},$$

и из ур. (102)

$$\begin{aligned} RT \log \frac{v_1 - a}{v_2 - a} - \frac{c}{T} \left(\frac{1}{v_2 + b} - \frac{1}{v_1 + b} \right) = \\ = (v_1 - v_2) \left(\frac{RT}{v_1 - a} - \frac{c}{T(v_1 + b)^2} \right). \end{aligned}$$

Из этих уравнений можно определить v_1 и v_2 , а следовательно, и $p_1 = p_2$ в виде функций от T , или, что удобнее, v_1 , v_2 , p_1 и T в виде функций от одного подходящим образом выбранного независимого переменного. При критической температуре $v_1 = v_2$ (§ 30а), при более высоких температурах v_1 и v_2 делаются мнимыми, при бесконечном убывании температуры $v_1 = \infty$, $v_2 = a$ ¹⁾.

Пользуясь Клаузиусовскими числовыми значениями для углекислоты (§ 25), мы получаем таким образом результаты, которые удовлетворительно сходятся с наблюдениями Андрияса; однако, согласно Тизену (Thiesen), уравнению состояния Клаузиуса все же нельзя приписать общего значения.

§ 173. Содержание уравнения (101) можно выразить проще, если вместо энтропии S , согласно § 152 а, ввести свободную энергию F , и еще проще, если воспользоваться характеристической функцией F . Здесь мы, однако, ограничимся введением свободной

¹⁾ Подробнее см. в Wied. Ann., 13, 535, 1881.

энергии. Последняя, будучи отнесена к единице массы, согласно ур. (71), равна:

$$f = u - TS. \quad (104)$$

Ур. (101) можно теперь написать так:

$$p_1 = p_2; \quad (105)$$

$$f_2 - f_1 = p_1(v_1 - v_2). \quad (106)$$

Функция f удовлетворяет следующим простым условиям: согласно (79а), мы имеем:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -S. \quad (107)$$

и

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p. \quad (108)$$

Условия равновесия при соприкосновении двух частей тела, находящихся в различных агрегатных состояниях, применимы к любому из трех возможных сочетаний агрегатных состояний по два; однако для большей определенности мы остановимся сначала на том решении этих уравнений, которое соответствует соприкосновению жидкости и пара. Мы отнесем при этом индекс 1 к пару, а индекс 2 — к жидкости, так что v_1 будет обозначать удельный объем пара, насыщенного при температуре T ; $p_1 = p_2$ — его давление и v_2 — удельный объем жидкости, находящейся с ним в соприкосновении. Все эти величины, согласно вышесказанному, являются функциями только одной температуры, как того и требует опыт.

§ 174. Для начала мы можем, дифференцируя условия равновесия по T , вывести ряд новых соотношений; так как все переменные зависят только от T , то мы будем при этом обозначать соответствующие отношения между полными дифференциалами просто через $\frac{dv_1}{dT}$, $\frac{dv_2}{dT}$, $\frac{dp_1}{dT}$, оставляя для частных производных по T при постоянном v и по v при постоянном T прежние обозначения $\frac{\partial p}{\partial T}$ и т. д.

Таким образом из ур. (105) и (106) мы находим:

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{dp_2}{dT}$$

и

$$\frac{df_2}{dT} - \frac{df_1}{dT} = (v_1 - v_2) \frac{dp_1}{dT} + p_1 \left(\frac{dv_1}{dT} - \frac{dv_2}{dT} \right).$$

Так как, с другой стороны, из ур. (107) и (108) следует, что:

$$\begin{aligned} \frac{df_2}{dT} - \frac{df_1}{dT} &= \left(\frac{\partial f_2}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial f_2}{\partial v} \right)_T \frac{dv_2}{dT} - \left(\frac{\partial f_1}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial f_1}{\partial v} \right)_T \frac{dv_1}{dT} = \\ &= -S_2 - p_2 \frac{dv_2}{dT} + S_1 + p_1 \frac{dv_1}{dT}, \end{aligned}$$

то, подставляя это соотношение в уравнение, полученное выше, получаем:

$$S_1 - S_2 = (v_1 - v_2) \frac{dp_1}{dT},$$

и, наконец, согласно ур. (101),

$$(u_1 - u_2) + p_1(v_1 - v_2) = T(v_1 - v_2) \frac{dp_1}{dT}. \quad (109)$$

Из выражающего первое начало ур. (17) следует, что левая часть ур. (109) есть не что иное, как теплота испарения жидкости r , т.-е. то количество тепла, которое должно быть сообщено извне единице массы жидкости для того, чтобы она превратилась целиком в пар при постоянной температуре и постоянном давлении, равном упругости насыщенного пара. Действительно, переход этот сопровождается изменением энергии, равным $u_1 - u_2$, в то время как величина затраченной при этом извне работы, которая отрицательна, равна

$$A = -p_1(v_1 - v_2).$$

Таким образом

$$r = u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2), \quad (110)$$

так что

$$r = T(v_1 - v_2) \frac{dp_1}{dT}. \quad (111)$$

Уравнение это, выведенное уже Клапейроном (Clapeyron) из теории Карно (§ 52) и впервые точно обоснованное Клаузиусом, позволяет вычислить при любой температуре теплоту испарения, исходя из объемов насыщенного пара и жидкости, с одной стороны, и зависимости упругости насыщенного пара

от температуры, с другой стороны. Оно было в очень многих случаях подтверждено на опыте.

§ 175. В качестве примера мы вычислим теплоту испарения воды при 100°C , т.-е. при давлении, равном одной атмосфере. В этом случае:

$$T = 273 + 100 = 373,$$

$v_1 = 1674$ по Кноблауху (Knoblauch), Линде (Linde) и Клебе (Klebe)

(объем одного грамма насыщенного водяного пара при 100°C в см^3)

$$v_2 = 1$$

объем одного грамма воды при 100°C . в см^3);

величина же $\frac{dp}{dt}$, на основании измерений давления насыщенного пара воды Гольборна (Holborn) и Геннинга (Hennings), оказывается при 100°C равной 27,12 мм ртутн на градус. Переводя на абсолютные единицы давления, мы получаем, согласно § 7:

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{27,12}{760} \cdot 1013250,$$

и отсюда искомое значение теплоты испарения в калориях, деля на механический эквивалент тепла,—

$$r = \frac{373 \cdot 1673 \cdot 27,12 \cdot 1013250}{760 \cdot 4,19 \cdot 10^7} = 539.$$

Геннинг непосредственным измерением нашел для теплоты испарения воды при 100°C значение 538,7 кал., в прекрасном согласии с результатами вычисления.

§ 176. Из ур. (110) следует, что часть теплоты испарения r идет на увеличение энергии, другая же часть—на внешнюю работу. Чтобы сравнить величины этих двух слагаемых, удобнее всего вычислить отношение внешней работы ко всей теплоте испарения:

$$\frac{p_1(v_1 - v_2)}{r} = \frac{p_1}{T \cdot \frac{dp_1}{dT}}.$$

В только что рассмотренном случае

$$p_2 = 760 \text{ мм},$$

$$T = 373,$$

$$\frac{dp_1}{dT} = 27,12 \text{ мм},$$

так что отношение это равно:

$$\frac{760}{373 \cdot 27,12} = 0,075.$$

Таким образом на внешнюю работу тратится лишь очень небольшая часть теплоты испарения.

§ 177. Ур. (111) дает опять-таки возможность вычислить абсолютную температуру T , если только теплота испарения, давление и плотность насыщенного пара и соприкасающейся с ним жидкости определены измерением в виде функций от какой-нибудь произвольной условной температурной шкалы t (§ 160). Действительно,

$$r = T(v_1 - v_2) \frac{dp}{dt} \cdot \frac{dt}{dT};$$

откуда следует, что:

$$\log T = \int \frac{v_1 - v_2}{r} \cdot \frac{dp_1}{dt} \cdot dt,$$

так что T может быть вычислено в виде функции от t , подобно тому как это уже было указано выше.

Очевидно вообще, что всякое выведенное из второго начала соотношение между измеримыми величинами может быть использовано для определения абсолютной температуры; решающим обстоятельством при выборе практического метода является степень точности соответствующих измерений в рассматриваемом температурном интервале.

§ 178. Из ур. (111) можно получить простое, но только приближенное соотношение, которое в одних случаях даст хорошие, в других, однако, посредственные результаты, пренебрегая удельным объемом жидкости v_2 по сравнению с удельным объемом пара v_1 и предполагая, что к последнему применимо уравнение состояния идеальных газов. Тогда, согласно ур. (14),

$$v_1 = \frac{R}{m} \cdot \frac{T}{p_1},$$

где R есть абсолютная газовая постоянная, а m — молекулярный вес пара, так что ур. (111) переходит в следующее:

$$r = \frac{R}{m} \cdot \frac{T^2}{p_1} \cdot \frac{dp_1}{dT}. \quad (112)$$

Так, например, для воды при 100°C мы имеем: $R = 1,985$ (в калориях, согласно ур. 34)

$$\begin{aligned} m &= H_2O = 18, \\ T &= 373, \\ p_1 &= 760 \text{ мм}, \\ \frac{dp_1}{dT} &= 27,12 \text{ мм}, \end{aligned}$$

так что из ур. (112) получается следующее, несколько слишком большое (§ 175) значение теплоты испарения (в калориях):

$$r = \frac{1,985 \cdot 373^2 \cdot 27,12}{18 \cdot 760} = 547,5.$$

Причина этого отклонения заключается в том, что объем водяного пара насыщенного при 100°C , в действительности меньше объема, вычисленного из уравнения состояния для идеального газа с молекулярным весом 18 при 100°C и атмосферном давлении. Таким образом можно, пользуясь точными измерениями теплоты испарения, сделать с помощью второго начала выводы относительно отклонения плотности пара от идеального значения.

Другое приближенное выражение, применимое с такими же ограничениями, получается, если в ур. (109) принять, что теплоемкость пара имеет значение $u_1 = c_v T + \text{const.}$, свойственное, согласно ур. (35), идеальным газам, и что удельную энергию жидкости можно считать равной $u_2 = c_2 T + \text{const.}$, полагая удельную теплоту жидкости c_2 постоянной и пренебрегая внешней работой. Из ур. (109) следует тогда, что:

$$(c_v - c_2) T + \text{const.} + \frac{RT}{m} = \frac{R}{m} \frac{T^2}{p_1} \frac{dp_1}{dT}.$$

Если помножить обе стороны этого уравнения на $\frac{dT}{T^2}$, то его можно почленно проинтегрировать; принимая во внимание ур. (33), мы получаем окончательно:

$$p_1 = ae^{-\frac{b}{T}} T^{\frac{m}{R}} (c_p - c_v),$$

Здесь a и b — положительные постоянные, а c_p и c — теплоемкости пара и жидкости при постоянном давлении. Мы получаем таким образом закон зависимости упругости насыщенного пара от температуры.

Постоянные a и b были вычислены Герцем (H. Hertzs)¹⁾ для случая ртути. Необходимо, однако, отметить, что при более низких температурах предположение о постоянстве c_2 уже более не оправдывается (ср. ниже § 284 и 288).

§ 179. Так же как и к процессу испарения, ур. (111) может быть применено и к процессам плавления и возгонки. В первом случае, если мы отнесем индекс 1 к жидкому, а индекс 2 к твердому состоянию, r будет обозначать скрытую теплоту плавления вещества, а p — давление, при котором твердое и жидкое вещество могут находиться в равновесии.

Давление это, подобно давлению, при котором происходит испарение, зависит таким образом от температуры, иначе говоря: меняя давление, мы можем изменить температуру плавления, согласно уравнению:

$$\frac{dT}{dp_1} = \frac{T(v_1 - v_2)}{r}. \quad (113)$$

Для льда при 0°C , т.-е. при атмосферном давлении мы получаем, например:

$r = 80.4, 19 \cdot 10^7$ (скрытая теплота плавления 1 г льда в абсолютных единицах С. Г. С.),

$$T = 273,$$

$$v_1 = 1,000 \text{ (объем 1 г воды при } 0^\circ \text{C в см}^3\text{)}$$

$$v_2 = 1,091 \text{ (объем 1 г льда при } 0^\circ \text{C в см}^3\text{)}.$$

Чтобы получить величину $\frac{dT}{dp_1}$ в атмосферах, нужно еще помножить все выражение на 1013250 (§ 7); мы находим таким образом из ур. (113):

$$\frac{dT}{dp_1} = \frac{273 \cdot 0,091 \cdot 1013250}{80.4, 19 \cdot 10^7} = -0,0075. \quad (114)$$

Повышая внешнее давление на 1 атмосферу, мы понизим таким образом температуру плавления льда на $0,0075^\circ \text{C}$, иначе

¹⁾ Wied. Annal. de Phys. 17, 193, 1892.

говоря: чтобы понизить температуру плавления льда на 1°C , требуется повышение давления приблизительно на 130 атмосфер, как это и было впервые подтверждено измерениями В. Томсона (лорда Кельвина). Напротив, температура плавления тех веществ, которые, в противоположность льду, расширяются при плавлении, согласно ур. (113), повышается при повышении давления. Этот вывод также был подтвержден как с качественной, так и с количественной стороны.

§ 180. Ур. (101) дает возможность установить интересные соотношения и между другими свойствами того же вещества, находящегося в различных агрегатных состояниях.

Пользуясь ур. (110), мы придадим ур. (101) такой вид:

$$\frac{r}{T} = S_1 - S_2,$$

и продифференцируем полученное соотношение по T . Мы получим тогда:

$$\frac{1}{T} \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T^2} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S_1}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{dp_1}{dT} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S_2}{\partial p} \right)_T \frac{dp_2}{dT};$$

или же, принимая во внимание ур. (84a) и (84b):

$$\frac{1}{T} \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T^2} = \frac{(c_p)_1}{T} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p \frac{dp_1}{dT} - \frac{(c_p)_2}{T} + \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p \frac{dp_2}{dT}.$$

Далее, так как, согласно ур. (111),

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{dp_2}{dT} = \frac{r}{T(v_1 - v_2)},$$

то мы получаем в окончательном виде:

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + \frac{r}{v_1 - v_2} \left\{ \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p \right\}. \quad (115)$$

Это уравнение также позволяет проверить второе начало, так как все величины, которые в него входят, могут быть измерены независимо друг от друга.

§ 181. Возьмем в качестве примера насыщенный водяной пар при 100°C , т.-е. под атмосферным давлением, и вычислим теплоемкость этого пара при постоянном давлении $(c_p)_1$. Мы имеем:

$$\begin{aligned} (c_p)_2 &= 1,01 \text{ (теплоемкость жидкой воды при } 100^\circ), \\ r &= 539 \text{ (скрытая теплота испарения воды при } 100^\circ), \\ T &= 373. \end{aligned}$$

Далее ¹⁾:

$\frac{dr}{dT} = -0,64$ (уменьшение скрытой теплоты испарения с температурой).

$v_1 = 1674$ (объем 1 г насыщенного водяного пара при 100°),
 $\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p = 4,813$ (коэффициент расширения пара при постоянном давлении).

Соответствующие величины для жидкой воды равны:

$$v_2 = 1,0, \\ \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p = 0,001.$$

Подставляя эти числа в ур. (115), мы получаем:

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = -0,54.$$

иначе говоря:

$$(c_p)_1 = (c_p)_2 - 0,54 = 1,01 - 0,54 = 0,47,$$

в полном согласии с результатами непосредственных измерений.

§ 182. Соотношение (115) значительно упрощается, делается при этом, однако, неточным, если, как и выше, пренебречь объемом v_2 жидкой воды по сравнению с объемом v_1 пара и воспользоваться для последнего уравнением состояния идеального газа. Действительно, в этом случае:

$$v_1 = \frac{R T}{m p_1}, \\ \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{m p_1},$$

так что ур. (115) получает такой вид:

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = \frac{dr}{dT}.$$

¹⁾ Сравни O. Knoblauch, R. Linde и H. Klebe—Mitteilungen über Forschungsarbeiten, herausgegeben vom Verein Deutschen Ingenieuren, т. 21. Берлин, 1905. Далее: Harvey N. Davis—Proc. of the American Academy of Arts and Sciences. 45, 265, 1910. F. Henning—Zeitschr. f. Physik, 2, 197, 1920.

В разобранным нами случае получается:

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = -0,64.$$

$$(c_p)_1 = 1,01 - 0,64 = 0,37,$$

т.-е. значение определено слишком низкое.

§ 183. Применим теперь соотношение (115) к таящему льду при 0° и атмосферном давлении, относя индекс 1 к жидкому, а индекс 2—к твердому агрегатному состоянию.

Производная от скрытой теплоты плавления льда r по температуре плавления T , кажется, еще не была непосредственно измерена; ее можно, однако, вычислить с помощью ур. (115), из которого следует, что

$$\frac{dr}{dT} = (c_p)_1 - (c_p)_2 + \frac{r}{T} - \frac{r}{v_1 - v_2} \left\{ \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p \right\}.$$

Мы исходим из следующих данных:

$$(c_p)_1 = 1,01 \text{ (теплоемкость воды при } 0^\circ),$$

$$(c_p)_2 = 0,50 \text{ (теплоемкость льда при } 0^\circ),$$

$$r = 80,$$

$$T = 273,$$

$$v_1 = 1,00,$$

$$v_2 = 1,09,$$

$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p = -0,00006 \text{ (коэффициент расширения воды при } 0^\circ),$$

$$\left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p = 0,00001 \text{ (коэффициент расширения льда при } 0^\circ).$$

Из вышеприведенного уравнения таким образом получается:

$$\frac{dr}{dT} = 0,66,$$

иначе говоря, если точка плавления льда вследствие увеличения внешнего давления понижается на 1° , то скрытая теплота плавления убывает на 0,66 калорий.

§ 184. Как мы уже неоднократно указывали выше, кроме теплоемкости при постоянном давлении и теплоемкости при постоянном объеме, можно указать еще произвольное количество других теплоемкостей, соответствующих различным внешним условиям,

при которых происходит нагревание. Во всяком случае, имеет место соотношение (23), выведенное из первого начала:

$$c = \frac{du}{dT} + p \frac{dv}{dT}.$$

В случае насыщенных паров представляется особенно интересным производить нагревание так, чтобы пар всегда оставался как раз в состоянии насыщения.

Если мы обозначим соответствующую теплоемкость пара через h_1 , — Клаузиус называл ее теплоемкостью „насыщенного пара“, — то при наших начертаниях получается:

$$h_1 = \frac{du_1}{dT} + p_1 \frac{dv_1}{dT}. \quad (116)$$

О значении величины h_1 ничего нельзя сказать заранее, даже вопрос о знаке этой величины неразрешим а priori. Действительно, если при нагревании на 1° пар должен как раз остаться насыщенным, то одновременно, очевидно, необходимо подвергнуть его сжатию, ибо удельный объем насыщенного пара при возрастании температуры убывает. Сжатие же производит тепло, и возникает вопрос, не выделяется ли последнее в таких количествах, что необходимо даже уводить его наружу, дабы избежать перегрева пара:

Таким образом наперед мыслимы два случая: 1) Тепло сжатия настолько велико, что первоначально насыщенный пар при адиабатическом сжатии перегревается. В этом случае необходимо отводить при сжатии насыщенного пара тепло наружу, чтобы сохранить состояние насыщения и при более высокой температуре, иначе говоря, величина h_1 отрицательна. 2) Тепло сжатия слишком мало чтобы сжатый пар при отсутствии притока тепла извне не сделался бы пересыщенным; h_1 тогда положительно. В промежуточном предельном случае, когда $h_1 = 0$, тепло сжатия как раз достаточно, чтобы удержать пар в состоянии насыщения, т.-е. кривая насыщенного пара совпадает с кривой адиабатического сжатия. Ватт (Watt) принимал, что этот предельный случай имеет место в случае водяного пара.

Нетрудно, однако, вычислить h_1 на основании вышеприведенного уравнения. Оставим сначала аналогичное выражение для теплоемкости жидкости, находящейся в равновесии с насыщенным паром:

$$h_2 = \frac{du_2}{dT} + p_2 \frac{dv_2}{dT}. \quad (117)$$

h_2 есть таким образом теплоемкость жидкости, которая всегда находится под давлением своего насыщенного пара. Однако, так как внешнее давление, поскольку оно не измеряется многими атмосферами, не оказывает заметного влияния на состояние жидкости, то величина h_2 практически не отличается от величины теплоемкости жидкости при постоянном давлении, иначе говоря,

$$h_2 = (c_p)_2. \quad (118)$$

Вычитая теперь ур. (117) из ур. (116), мы получаем:

$$h_1 - h_2 = \frac{d(u_1 - u_2)}{dT} + p_1 \frac{d(v_1 - v_2)}{dT},$$

а так как дифференцирование ур. (110) по T дает

$$\frac{dr}{dT} = \frac{d(u_1 - u_2)}{dT} + p_1 \frac{d(v_1 - v_2)}{dT} + (v_1 - v_2) \frac{dp_1}{dT},$$

то

$$h_1 - h_2 = \frac{dr}{dT} - (v_1 - v_2) \frac{dp_1}{dT},$$

или же, согласно ур. (118) и (111),

$$h_1 = (c_p)_2 + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}.$$

В случае насыщенного водяного пара при 100° мы имеем, как и выше:

$$\begin{aligned} (c_p)_2 &= 1,01, \\ \frac{dr}{dT} &= -0,64, \\ r &= 539, \\ T &= 373. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$h_1 = 1,01 - 0,64 - 1,44 = -1,07.$$

Водяной пар при 100°C является таким образом примером для первой из разобранных выше возможностей, иначе говоря, насыщенный водяной пар при 100° , подвергнутый адиабатическому сжатию, перегревается, и наоборот: насыщенный водяной пар при 100° , подвергнутый адиабатическому расширению, делается пересыщенным, так как влияние теплоты сжатия (или расширения)

значительно превышает влияние увеличения (или уменьшения) плотности. С другими парами наблюдается и обратный случай.

§ 185. Значения величины v_1 и v_2 , которые вполне определяются ур. (101), при некотором значении температуры T могут оказаться между собою равными; при этой температуре агрегатное состояние тела в обеих соприкасающихся частях будет вообще тождественным. Такая температура T называется критической температурой (§ 28) соответствующего вещества. С чисто математической точки зрения нужно принять, что у всякого вещества каждой из трех возможных комбинаций агрегатных состояний по два соответствует определенная критическая температура, которая, однако, не всегда будет реальной. Критической температурой T и критическим объемом $v_1 = v_2$ вполне определяется все критическое состояние. Вычисление выполняется с помощью ур. (101), к которым нужно еще присоединить условие $v_1 - v_2 = 0$.

Если мы примем, что величина $v_1 - v_2$ очень мала, то для всякого объема v , лежащего между пределами v_1 и v_2 , согласно теореме Тейлора, будет иметь место следующее соотношение

$$p = p_2 + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_2 (v - v_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_2 (v - v_2)^2. \quad (119)$$

Первое из ур. (101) переходит тогда в следующее:

$$p_2 + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_2 (v_1 - v_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_2 (v_1 - v_2)^2 = p_2,$$

а из ур. (102) мы получаем, интегрируя ур. (119) по v :

$$p_2(v_1 - v_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_2 (v_1 - v_2)^2 + \frac{1}{2 \cdot 3} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_2 (v_1 - v_2)^3 = p_2(v_1 - v_2).$$

Из двух последних уравнений следует, что в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_2 = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_2 = 0.$$

Условие это совпадает с соотношением, выведенным в § 30 для случая критического состояния пара и наглядно выражается приведенным на стр. 21 рисунком изотермы. В критическом состоянии сжимаемость бесконечно велика, коэффициент расширения при постоянном давлении бесконечно велик, теплоемкость при по-

стоянном давлении бесконечно велика и скрытая теплота испарения равна нулю.

При температурах, отличающихся от критической величины, v_1 и v_2 уже не будут равны между собою; по одну сторону от критической температуры они будут действительными, а по другую мнимыми; в последнем случае рассматриваемое здесь решение уравнений равновесия теряет физический смысл.

§ 186. Третье решение. Если мы положим, наконец, во внутренних условиях равновесия (98)

$$v_1 \neq v_2 \neq v_3,$$

то мы имеем без всяких упрощений:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_2 = p_3, \\ S_1 - S_2 &= \frac{u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2)}{T}, \\ S_2 - S_3 &= \frac{u_2 - u_3 + p_1(v_2 - v_3)}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (120)$$

Этому случаю соответствует состояние, при котором в системе существуют одновременно все три формы. Четыре ур. (120) содержат четыре неизвестные T , v_1 , v_2 , v_3 , которые таким образом могут иметь только вполне определенные значения. Иначе говоря, все три агрегатные состояния тела могут быть между собой в равновесии только при совершенно определенной температуре и плотностях, а следовательно, и при совершенно определенном давлении. Температуру эту мы назовем „фундаментальной температурой“, а соответствующее давление — фундаментальным давлением вещества. Согласно ур. (120), фундаментальная температура определяется тем условием, что при этой температуре давление пара, насыщенного жидкостью, равно давлению, при котором происходит плавление. Складывая последние два уравнения, мы убеждаемся, что давление это должно быть также равно давлению возгонки, при котором твердое вещество находится в равновесии с газообразным.

Если фундаментальные значения найдены, то из внешних условий § 166:

$$\left. \begin{aligned} M_1 + M_2 + M_3 &= M, \\ M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3 &= V, \\ M_1 u_1 + M_2 u_2 + M_3 u_3 &= U \end{aligned} \right\} \quad (121)$$

можно совершенно однозначно определить массы M_1 , M_2 и M_3 частей системы, находящихся в различных агрегатных состояниях. Решение это имеет, однако, физический смысл только тогда, когда все величины M_1 , M_2 и M_3 положительны.

§ 187. Определим для примера фундаментальное состояние воды. Так как при 0° C давление пара, насыщенного жидкой водой, равно 4,58 мм, давление же, при котором происходит плавление льда, 760 мм, то 0° не является фундаментальной температурой воды. При повышении температуры давление, при котором происходит плавление, убывает, в то время как давление пара, насыщенного жидкой водой, растет; давления эти должны, следовательно, совпасть при температуре несколько превышающей 0° . Согласно ур. (114), температура плавления льда растет при уменьшении давления с 760 мм до 4,58 мм приблизительно на $0,0075^\circ$. Температура $0,0075^\circ \text{ C}$ будет таким образом с большим приближением фундаментальной температурой воды, так как при этой температуре давление пара, насыщенного жидкой водой, приблизительно равно давлению, при котором происходит плавление льда, а следовательно — и давлению пара, насыщенного льдом. Отсюда получаются следующие значения удельного объема воды в газообразном, жидком и твердом фундаментальных состояниях:

$$v_1 = 206000, \quad v_2 = 1,00, \quad v_3 = 1,09.$$

При температурах, отличных от фундаментальной, значения давлений, при которых происходит испарение, плавление и возгонка, будут между собою различны.

§ 188. Сопоставим теперь еще один раз всю совокупность внутренних условий равновесия (101) для трех возможных случаев соприкосновения частей некоторого вещества, находящихся в двух различных агрегатных состояниях. В каждом из этих случаев как давление p , так и удельные объемы находящихся в соприкосновении частей зависят только от температуры и определяются ур. (101). При этом нужно, однако, различать, находится ли, например, насыщенный пар в соприкосновении с жидким или твердым с веществом, так как в каждом из этих случаев мы будем иметь совершенно другую зависимость между давлением и удельным объемом насыщенного пара, с одной стороны, и температурой, с другой стороны. Для того, чтобы состояние насыщенного пара

было вполне определено, кроме температуры, нужно еще указать, с каким агрегатным состоянием пар соприкасается; то же относится и к двум другим агрегатным состояниям. Таким образом, если мы будем пользоваться впрямь цифрами 1, 2, 3 по порядку для обозначения соответственно газообразного, жидкого и твердого состояний, то для обозначения части тела, находящейся в состоянии насыщения, нужно взять два индекса, из коих первый относится к агрегатному состоянию той части тела, которую мы рассматриваем, второй же указывает то агрегатное состояние, с которым рассматриваемая часть тела находится в соприкосновении. Так, например, удельный объем насыщенного пара мы будем обозначать через v_{12} , если пар находится над водой, и через v_{13} , если пар находится над твердым веществом. Подобным же образом получаются обозначения v_{23} и v_{21} , v_{31} и v_{32} для удельных объемов жидкого и твердого вещества в состоянии насыщения; каждая из этих шести величин зависит еще только от температуры. Соответственно, мы имеем три давления:

давление при испарении: $p_{12} = p_{21}$,

давление при плавлении: $p_{23} = p_{32}$,

давление при возгонке: $p_{31} = p_{13}$,

которые также являются функциями исключительно температуры. Значения двух давлений делаются равными между собою только при фундаментальной температуре, при чем в этом случае они равны значению третьего давления.

Таким образом, если мы возьмем температуру в качестве абсциссы, а давление в качестве ординаты и представим три давления в зависимости от температуры в виде трех кривых, то эти кривые будут пересекаться все в одной точке. Это и есть фундаментальная точка, называемая также тройной. Нетрудно также вычислить и углы, под которыми кривые пересекаются в фундаментальной точке. Действительно, наклон кривых относительно оси абсцисс выражается производными:

$$\frac{dp_{12}}{dT}, \quad \frac{dp_{23}}{dT}, \quad \frac{dp_{31}}{dT}.$$

Из ур. (111), пользуясь теперешними обозначениями, имеем:

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{r_{12}}{T(v_1 - v_2)}.$$

Подобным же образом

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{r_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

и

$$\frac{dp_{21}}{dT} = \frac{r_{21}}{T(v_1 - v_2)}.$$

Величины v относятся здесь к фундаментальному состоянию и снабжены поэтому только одним единственным индексом. Из этих уравнений можно определить теперь направление каждой кривой в фундаментальной точке, если только известна скрытая теплота испарения, плавления и возгонки.

Сравним для примера кривую давления испарения p_{12} с кривой давления возгонки p_{13} для воды вблизи фундаментальной температуры $0,0075^\circ\text{C}$. Все значения должны быть переведены для этого в абсолютную меру; мы получим их, помножая числа, выраженные в калориях, на механический эквивалент тепла:

$$r_{12} = 600 \cdot 4,19 \cdot 10^7$$

(теплота испарения воды при $0,0075^\circ$),

$$r_{13} = -r_{31} = (80 + 600) \cdot 4,19 \cdot 10^7$$

(теплота возгонки льда при $0,0075^\circ$),

$$v_1 = 206\,000, \quad v_2 = 1,00, \quad v_3 = 1,09, \quad (\S\ 187)$$

$$T = 273.$$

Чтобы выразить результаты в миллиметрах ртутного столба, нужно еще помножить полученные абсолютные значения на $\frac{760}{1013250}$, так что:

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{600 \cdot 4,19 \cdot 10^7 \cdot 760}{273 \cdot 206\,000 \cdot 1013250} = 0,335,$$

$$\frac{dp_{21}}{dT} = \frac{dp_{13}}{dT} = \frac{680 \cdot 4,19 \cdot 10^7 \cdot 760}{273 \cdot 206\,000 \cdot 1013250} = 0,380.$$

Таким образом кривая давления возгонки p_{13} поднимается в фундаментальной точке тем круче, чем кривая давления испарения p_{12} , иначе говоря: при температурах выше фундаментальной

температуры $p_{13} > p_{12}$, при температурах ниже этой температуры $p_{13} < p_{12}$. Разница между угловыми коэффициентами равна

$$\frac{dp_{13}}{dT} - \frac{dp_{12}}{dT} = \frac{d(p_{13} - p_{12})}{dT} = 0,045.$$

Таким образом, если мерить упругость водяного пара выше фундаментальной точки над водой, а ниже ее — над льдом, то кривая упругости пара будет иметь в фундаментальной точке излом, величина которого определяется только что нами найденным скачком первой производной. При $-1^\circ (dT = -1)$ $p_{13} - p_{12}$ следовательно, приблизительно равно $-0,04$, т.-е. давление насыщенного водяного пара над льдом при 1°C на $0,04$ мм меньше давления над водой, что и было подтверждено опытным путем¹⁾. Однако существование резкого излома указанной величины можно доказать только теоретически.

§ 189. Мы ограничили до сего времени наше исследование рассмотрением разнообразных отдельных решений тех уравнений, которые выражают внутренние условия равновесия системы, и определяли, исходя из этих решений, важнейшие свойства соответствующих равновесных состояний. Теперь мы пойдем дальше и займемся вопросом о том, какое из различных возможных решений в каждом данном случае заслуживает предпочтение, т.-е. соответствует наиболее устойчивому состоянию равновесия. Чтобы ответить на этот вопрос, мы вернемся к первоначальной, данной в § 165 постановке нашей проблемы, которую вкратце можно формулировать следующим образом. Заданы: общая масса M , общий объем V и общая энергия U системы (вместо V и U часто будет удобнее пользоваться величинами $\frac{V}{M}$ — средний удельный объем системы — и $\frac{U}{M}$ — средняя удельная энергия системы).

Требуется найти наиболее устойчивое состояние равновесия, т.-е. состояние, которое соответствует абсолютному максимуму общей энтропии S .

Выше мы нашли, что условия равновесия, вообще говоря, допускают решения трех различных видов, смотря по числу агрегатных состояний, представленных в системе. Рассматривая вопрос о предпочтительности того или иного решения в каждом отдель-

¹⁾ L. Holborn, K. Scheel und F. Henning—Wärmetafel n. Braunschweig, 1919, стр. 61.

ном случае, нужно, во-первых, принять во внимание, что второе и третье решения имеют физический смысл только в том случае, если все значения, получающиеся для масс из ур. (103) и (121), положительны. Этим условием ограничивается область применимости этих двух решений. Мы выясним сначала границы этой области и докажем затем, что внутри ее третьему решению нужно всегда отдать предпочтение перед первыми двумя, а второму — перед первым. Для облегчения ориентировки мы воспользуемся наглядным геометрическим изображением. С этой целью представим графически наперед заданные значения $v = \frac{V}{M}$ и $u = \frac{U}{M}$ (абсолютная величина M при этом безразлична) в виде прямоугольных координат точки на плоскости (плоскость чертежа в рис. 4); каждой точке плоскости будет тогда соответствовать определенная пара значений этих величин. Задача наша сводится теперь к тому, чтобы выяснить для любой произвольно заданной точки этой плоскости, какого рода устойчивое равновесие соответствует данным значениям v и u .

§ 190. Рассмотрим теперь область применимости третьего решения. Из ур. (121) получаются следующие значения для масс M_1 , M_2 , M_3 :

$$M_1 : M_2 : M_3 : M =$$

$$= \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_2 & v_3 \\ u & u_2 & u_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_3 & v_1 \\ u & u_3 & u_1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_1 & v_2 \\ u & u_1 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v_1 & v_2 & v_3 \\ u_1 & u_2 & u_3 \end{vmatrix} \quad (121a)$$

при чем здесь, как и ниже, мы будем пользоваться обозначениями v_1 , v_2 , v_3 , u_1 , u_2 , u_3 специально для фундаментальных значений величин v и u .

Отсюда очевидно, что M_1 , M_2 , M_3 только в том случае могут быть одновременно положительны, если точка, соответствующая паре значений (v, u) , лежит внутри треугольника, образованного точками с координатами (v_1, u_1) , (v_2, u_2) , (v_3, u_3) . Область применимости третьего решения изображается таким образом этим треугольником, который мы можем назвать фундаментальным треугольником вещества; на рис. 4 она обозначена буквами (123). Рисунок соответствует веществу, у которого, как у воды, $v_1 > v_3 > v_2$ и $u_1 > u_2 > u_3$.

§ 191. Перейдем теперь к рассмотрению области применимости второго решения, которому соответствуют ур. (101) и (103). Из этих уравнений получаются три системы значений, соответственно трем возможным сочетаниям агрегатных состояний по

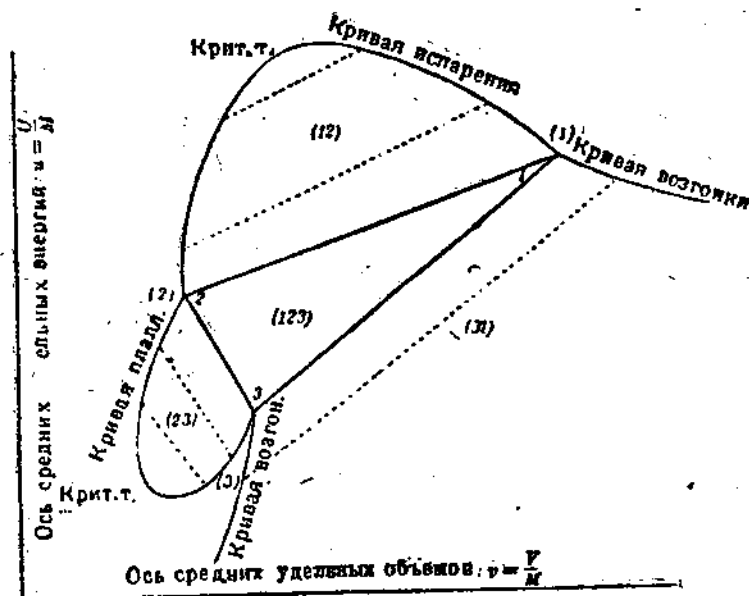


Рис. 4.

два, каждое из которых наперед является совершенно равноправным с двумя остальными. Рассмотрим сначала сочетание газообразного и жидкого состояний. Уравнения эти, согласно введенным теперь обозначениям, приобретают в данном случае такой вид:

$$\left. \begin{aligned} T_{12} &= T_{21}, \quad p_{12} = p_{21}, \\ S_{12} - S_{21} &= \frac{U_{12} - U_{21} + p_{12}(v_{12} - v_{21})}{T_{12}}, \end{aligned} \right\} (122)$$

$$\left. \begin{aligned} M_{12} + M_{21} &= M, \\ M_{12}v_{21} + M_{21}v_{21} &= V = Mv, \\ M_{12}u_{12} + M_{21}u_{21} &= U = Mu. \end{aligned} \right\} (123)$$

Чтобы определить область, внутри которой должна лежать точка с координатами v , u для того, чтобы массы M_{12} и M_{21} были положительны, мы будем искать границы этой области, т.-е. кривые, которые выражаются условиями $M_{12}=0$ и $M_{21}=0$; начнем с кривой $M_{21}=0$ (масса жидкости равна нулю). Если ввести это условие в ур. (123), мы получаем: $M_{12}=M$ и

$$v=v_{12}, \quad u=u_{12}. \quad (124)$$

Так как v_{12} и u_{12} суть функции только одной переменной, то этими двумя уравнениями налагается на величины v и u определенное условие, которое и определяет искомую кривую, т.-е. одну из границ изучаемой области. Кривая эта проходит через угловую точку 1 фундаментального треугольника, ибо при фундаментальной температуре $v_{12}=v_1$ и $u_{12}=u_1$. Чтобы определить дальнейшее течение этой кривой, мы вычислим величину производной $\frac{du_{12}}{dv_{12}}$. Очевидно, что

$$\frac{du_{12}}{dv_{12}} = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{12} + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{12} \frac{dT_{12}}{dv_{12}},$$

при чем обозначенные здесь знаком ∂ частные производные относятся к независимым переменным T и v . Пользуясь ур. (80) и (24), мы получаем:

$$\frac{du_{12}}{dv_{12}} = T_{12} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{12} - p_{12} + (c_v)_{12} \frac{dT_{12}}{dv_{12}}.$$

С помощью этого уравнения можно проследить течение кривой (124) опытным путем, выбирая в качестве независимого параметра T_{12} или v_{12} или другую подходящую величину.

Подобным же образом из условия $M_{12}=0$ (масса пара равна нулю) получается другая граница искомой области в виде кривой:

$$v=v_{21}, \quad u=u_{21},$$

которая проходит через угловую точку 2 фундаментального треугольника и удовлетворяет уравнению:

$$\frac{du_{21}}{dv_{21}} = T_{12} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{21} - p_{21} + (c_v)_{21} \frac{dT_{12}}{dv_{21}}.$$

(Здесь принято во внимание, что $T_{21}=T_{12}$ и $p_{21}=p_{12}$).

Обе эти кривые являются, однако, двумя ветвями той же самой кривой, так как в критической точке, в которой $v_{21} = v_{12}$, они переходят одна в другую; рассматривая детальные значения $\frac{dv_{12}}{dv_{12}}$ и $\frac{dv_{21}}{dv_{21}}$, согласно § 185, можно убедиться, что при этом не получается ни угла, ни заострения.

Мы можем, следовательно, обозначить обе ветви кривой общим термином „кривая испарения“. Каждой точке на одной ветви (v_{12}, u_{12}) соответствует определенная точка (v_{21}, u_{21}) на другой ветви, с той же температурой $T_{12} = T_{21}$ и тем же давлением $p_{12} = p_{21}$. Это сопряжение точек на обеих ветвях по две определяется ур. (122); на рис. 4 оно иллюстрировано прямыми, проведенными между некоторыми парами таких точек. В частности, углы фундаментального треугольника (v_1, u_1) и (v_2, u_2) соответствуют друг другу. Критическая точка соответствует сама себе.

Рассмотренная нами кривая испарения является границей области применимости той части второго решения, которая относится к соприкосновению между жидкостью и паром, и, исходя из ур. (123), легко убедиться, что область применимости заключена внутри кривой. Кривая доведена только до углов 1 и 2 фундаментального треугольника, ибо, как будет показано дальше, наше решение только до этих границ соответствует устойчивому равновесию. Эту часть плоскости мы обозначим цифрами (12).

Совершенно аналогично случаю кривой испарения можно определить и ход „кривой плавления“, обе ветви которой выражаются уравнениями:

$$v = v_{23}, \quad u = u_{23},$$

и

$$v = v_{32}, \quad u = u_{23},$$

а также и „кривой возгонки“, к ветвям которой относятся уравнения:

$$v = v_{31}, \quad u = u_{31},$$

и

$$v = v_{13}, \quad u = u_{13}.$$

Первая кривая проходит через углы 2 и 3, последняя — через углы 1 и 3 фундаментального треугольника. Отграниченные этими

кривыми области применимости 2-й и 3-й части второго решения обозначены на рис. 4 цифрами (23) и (31). В остальном в этих случаях — сохраняют свою силу с соответствующей перестановкой индексов все соотношения, выведенные для кривой испарения. Между несколькими парами соответствующих точек мы и на этот раз провели соединительные прямые. Для кривой плавления мы нанесли и критическую точку.

§ 192. После того как область применимости установлена таким образом и для второго решения, очевидно, что для всех точек (v , u), которые лежат вне отграниченных нами частей плоскости, физический смысл имеет только первое решение. Отсюда следует, что для этих точек условия устойчивого равновесия выражаются во всяком случае первым решением (§ 170). Смотри по тому, с каким из трех состояний, — газообразным, жидким или твердым, мы имеем дело, мы обозначим соответствующие площади цифрами (1), (2) и (3). Если для двух агрегатных состояний существует критическая точка, то между ними нет определенной границы.

§ 193. Речь идет теперь о следующем вопросе: имеется несколько состояний равновесия, соответствующих заданной системе значений M , v , u , т.-е. определенной точке на плоскости рисунка. В каком из них энтропия имеет наибольшее значение? Каждое из трех рассмотренных нами решений вполне определяет состояние системы, таким образом при каждой заданной системе значений (M , v , u) число значений энтропии равно числу решений, которые допускаются этой системой значений. Таким образом, если мы обозначим величины энтропии, соответствующие различным решениям, по порядку через s , s' и s'' , то мы имеем:

В случае первого решения

$$S = M \cdot s. \quad (125)$$

В случае второго решения:

$$S' = M \cdot s' = M_{12}s_{12} + M_{21}s_{21} \quad (126)$$

(для одного из трех возможных сочетаний агрегатных состояний по два).

В случае третьего решения:

$$S'' = M \cdot s'' = M_1s_1 + M_2s_2 + M_3s_3. \quad (127)$$

Все эти величины сполна определяются заданными значениями M , v и u . Мы докажем теперь, что для любой системы значений (M, v, u) всегда $S'' > S' > S$, или же $s'' > s' > s$, если только все части массы положительны. Вместо самих энтропий удобнее пользоваться средними удельными энтропиями s'' , s' , s , которые не зависят совершенно от M , а только от v и u .

Чтобы иллюстрировать наблюдающиеся здесь соотношения геометрически, можно из каждой точки плоскости рисунка (v, u) восстановить перпендикуляр и нанести на нем отрезки, равные соответствующим значениям s , s' и s'' . Таким образом мы получим три поверхности энтропии s , s' и s'' .

§ 194. Мы докажем сначала, что величина $s' - s$ всегда положительна, иначе говоря, что поверхность s' всегда лежит выше поверхности s .

В то время как величина s получается непосредственно из v и u , согласно ур. (61), определяющему энтропию однородного вещества, для определения значения величины s' нужно воспользоваться ур. (126), (122) и (123). На основании этих уравнений, величина s' может быть выражена в виде функции от v и u , и таким образом может быть определена поверхность s' . Последняя распадается на три листка, соответственно 3 сочетаниям из 3 агрегатных состояний по два. В дальнейшем мы займемся сначала опять-таки системой, состоящей из пара и жидкости.

Нетрудно показать, что обе плоскости s и s' имеют общую кривую, проекцией которой на плоскость рисунка является кривая испарения. Действительно, произвольной точке кривой испарения $v = v_{12}$, $u = u_{12}$ соответствует точка первой поверхности, в которой, очевидно, $s = s_{12}$; для второй же поверхности мы находим из ур. (123):

$$M_{21} = 0, \quad M'_{12} = M \quad (128)$$

и из ур. (126): $s' = s_{12}$, что и следовало ожидать, так как в точках, лежащих на кривой испарения, первое и второе решения совпадают. Кривая пересечения поверхностей s и s' выражается уравнениями:

$$v = v_{12}, \quad u = u_{12}, \quad s = s_{12},$$

в которых v , u и s являются тремя переменными ортогональными координатами точки в пространстве. Величины v_{12} , u_{12} и s_{12} зависят от одного единственного переменного параметра, например от температуры $T_{12} = T_{21}$. Кривая проходит также через точку (v_1, u_1, s_1) , проекцией которой является обозначенная цифрой 1 угловая точка фундаментального треугольника.

Другая ветвь той же кривой пересечения определяется уравнениями:

$$v = v_{21}, \quad u = u_{21}, \quad s = s_{21}.$$

Обе ветви встречаются в точке, проекцией которой является критическая точка. Каждая точка одной ветви может быть сопряжена с определенной точкой другой ветви в том смысле, что обоим точкам соответствует одинаковая температура $T_{12} = T_{21}$ и одинаковое давление $p_{21} = p_{12}$. Такими сопряженными точками являются точка (v_1, u_1, s_1) первой ветви и точка (v_2, u_2, s_2) — второй.

Далее, можно показать, что поверхность s' состоит только из прямых и что она может быть развернута на плоскости. Для этого представим себе точку со следующими координатами:

$$v = \frac{\lambda v_{12} + \mu v_{21}}{\lambda + \mu}, \quad u = \frac{\lambda u_{12} + \mu u_{21}}{\lambda + \mu}, \quad s = \frac{\lambda s_{12} + \mu s_{21}}{\lambda + \mu},$$

где λ и μ могут принимать любые положительные значения. Точка эта будет лежать на прямолинейном отрезке, соединяющем обе сопряженные точки (v_{12}, u_{12}, s_{12}) и (v_{21}, u_{21}, s_{21}) , и, подбирая соответствующие положительные значения λ и μ , мы можем из написанных уравнений получить величины координат любой точки этого отрезка. Последний лежит, очевидно, целиком на поверхности s' , ибо, при всяком λ и μ , соответствующие значения v , u , s будут удовлетворять ур. (123) и (126), если в этих уравнениях положить $M_{12} = \lambda$ и $M_{21} = \mu$. Таким образом поверхность s' оказывается составленной из прямолинейных отрезков, соединяющих сопряженные между собой точки кривой пересечения поверхностей s и s' . К числу таких прямых относится и линия, соединяющая точки (v_1, u_1, s_1) и (v_2, u_2, s_2) , проекцией которой на плоскость рисунка является сторона фундаментального треугольника, обозначенная цифрами (12). В критической точке этот прямолинейный отрезок стягивается в одну точку, и здесь

оканчивается поверхность s' . Подобным же образом обстоит дело и с двумя другими листами поверхности: один из них начинается у прямой, соединяющей точки (v_2, u_2, s_2) и (v_3, u_3, s_3) , другой—у прямой, соединяющей точки (v_3, u_3, s_3) и (v_1, u_1, s_1) .

При доказательстве того, что поверхность s' может быть развернута, проще всего исходить из уравнения следующей плоскости:

$$p_{12}(v - v_{12}) + (u - u_{12}) - T_{12}(s - s_{12}) = 0.$$

В этом уравнении v, u, s суть три переменные пространственные координаты, величины же $p_{12}, v_{12}, u_{12}, T_{12}, s_{12}$, согласно ур. (122), зависят от одного единственного параметра, скажем T_{12} . Плоскость эта содержит точку (v_{12}, u_{12}, s_{12}) и, согласно ур. (122), сопряженную с ней точку (v_{21}, u_{21}, s_{21}) , а следовательно—и соединяющий их отрезок; далее, согласно ур. (61), она содержит также бесконечно близкие к этим точкам сопряженные точки с координатами:

$$v_{12} + dv_{12}, \quad u_{12} + du_{12}, \quad s_{12} + ds_{12},$$

и

$$v_{21} + dv_{21}, \quad u_{21} + du_{21}, \quad s_{21} + ds_{21},$$

а следовательно—и соединяющий их отрезок. Таким образом две бесконечно близкие образующие поверхности лежат в одной плоскости, и поверхность принадлежит к числу развертывающихся.

Для того, чтобы определить значение разности $s' - s$, мы исследуем изменение этой разности при переходе от произвольной точки плоскости рисунка (v, u) к какой угодно к ней бесконечно близкой точке $(v + \delta v, u + \delta u)$. При этом мы будем считать величину $M = M_{12} + M_{21}$ постоянной, что не является ограничительным условием, так как величины s и s' зависят только от v и u . Варируя ур. (126), мы получаем:

$$M \delta s' = M_{12} \delta s_{12} + M_{21} \delta s_{21} + s_{12} \delta M_{12} + s_{21} \delta M_{21}.$$

С другой стороны, согласно ур. (61),

$$\delta s = \frac{\partial u + p \delta v}{T}.$$

Далее, из ур. (123) следует, что:

$$\left. \begin{aligned} \delta M_{12} + \delta M_{21} &= 0, \\ M_{12} \delta v_{12} + M_{21} \delta v_{21} + v_{12} \delta M_{12} + v_{21} \delta M_{21} &= M \delta v \\ M_{12} \delta u_{12} + M_{21} \delta u_{21} + u_{12} \delta M_{12} + u_{21} \delta M_{21} &= M \delta u. \end{aligned} \right\} \quad (129)$$

Из этих уравнений, принимая во внимание ур. (122), мы получаем:

$$\delta s' = \frac{\delta u + p_{12} \delta v}{T'}; \quad (130)$$

откуда

$$\delta(s' - s) = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \delta u + \left(\frac{p_{12}}{T'} - \frac{p}{T} \right) \delta v. \quad (131)$$

Исходя из ур. (131), легко показать, что поверхности s' и s соприкасаются вдоль всей своей общей кривой. Действительно, для любой точки, скажем, кривой испарения с координатами $v = v_{12}$, $u = u_{12}$, которой соответствует, согласно (128), общая точка обеих поверхностей, мы, очевидно, имеем:

$$T = T_{12}, \quad p = p_{12}, \quad (132)$$

и следовательно

$$\delta(s' - s) = 0.$$

Чтобы выяснить точнее расположение обеих поверхностей в точках соприкосновения, мы проварируем еще раз ур. (131) в его общем виде и применим его затем опять-таки к тем же точкам.

Мы получаем сначала следующее общее выражение:

$$\begin{aligned} \delta^2(s' - s) &= \delta u \left(\frac{\delta T}{T^2} - \frac{\delta T_{12}}{T_{12}^2} \right) + \delta v \left(\frac{\delta p_{12}}{T_{12}} - \frac{\delta p}{T} - \frac{p_{12} \delta T_{12}}{T_{12}^2} + \frac{p \delta T}{T^2} \right) + \\ &+ \delta^2 u \left(\frac{1}{T_{12}} - \frac{1}{T} \right) + \delta^2 v \left(\frac{p_{12}}{T_{12}} - \frac{p}{T} \right). \end{aligned}$$

Для точек соприкосновения обеих поверхностей, принимая во внимание ур. (132), следует, что

$$T^2 \delta^2(s' - s) = \delta u (\delta T - \delta T_{12}) + \delta v (T \delta p_{12} - T \delta p - p \delta T_{12} + p \delta T)$$

или, упрощая с помощью ур. (61),—

$$T\delta^2(s' - s) = (\delta T - \delta T_{12})\delta s + (\delta p_{12} - \delta p)\delta v. \quad (133)$$

Теперь мы выразим все вариации, встречающиеся в этом уравнении, через вариации δT и δv , принимая во внимание, что

$$\delta s = \frac{c_v}{T} \delta T + \frac{\partial p}{\partial T} \delta v,$$

согласно ур. (81); далее, что

$$\delta p = \frac{\partial p}{\partial T} \delta T + \frac{\partial p}{\partial v} \delta v$$

и

$$\delta p_{12} = \frac{\partial p_{12}}{\partial T_{12}} \delta T_{12}.$$

Необходимо еще выразить вариацию δT_{12} через δT и δv . С этой целью мы воспользуемся ур. (129), из которых, принимая во внимание ур. (128), получается условие:

$$\frac{\delta u_{12} - \delta u}{u_{12} - u_{21}} = \frac{\delta v_{12} - \delta v}{v_{12} - v_{21}}.$$

Если здесь сделать следующие подстановки:

$$\begin{aligned} \delta u_{12} &= \frac{\partial u_{12}}{\partial T_{12}} \delta T_{12}, & \delta v_{12} &= \frac{\partial v_{12}}{\partial T_{12}} \delta T_{12}, \\ \delta u &= c_v \delta T + \frac{\partial u}{\partial v} \delta v, \end{aligned} \quad (134)$$

то мы получаем:

$$\delta T_{12} = \frac{c_v \delta T + \left(\frac{\partial u}{\partial v} - \frac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}} \right) \delta v}{\frac{\partial u_{12}}{\partial T_{12}} - \frac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}} \cdot \frac{\partial v_{12}}{\partial T_{12}}}.$$

Выражение это можно еще упростить. Действительно, если мы примем во внимание, что согласно ур. (109):

$$\begin{aligned} \frac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}} &= T_{12} \frac{\partial p_{12}}{\partial T_{12}} - p_{12} = \\ &= T \frac{\partial p_{12}}{\partial T_{12}} - p \end{aligned} \quad (135)$$

и что, согласно ур. (80):

$$\frac{\partial u}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p,$$

далее, что

$$\frac{du_{12}}{dT_{12}} + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{12} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{12} \cdot \frac{dv_{12}}{dT_{12}} = c_v + \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) \cdot \frac{dv_{12}}{dT_{12}} \quad (136)$$

и

$$\frac{dp_{12}}{dT_{12}} = \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{dv_{12}}{dT_{12}},$$

то мы получим:

$$\delta T_{12} = \frac{c_v \delta T - T \frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{dv_{12}}{dT_{12}} \delta v}{c_v - T \frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{dv_{12}}{dT_{12}}\right)^2}.$$

Подставляя найденные таким образом значения вариаций в ур. (133), мы находим в конце концов, что искомая вариация равна:

$$\delta^2(s' - s) = -\frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{c_v}{T} \cdot \frac{\left(\frac{dv_{12}}{dT_{12}} \delta T - \delta v\right)^2}{c_v - T \frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{dv_{12}}{dT_{12}}\right)^2}.$$

Выражение это всегда положительно, так как величина c_v по своему физическому значению всегда положительна, а величина $\frac{\partial p}{\partial v}$, согласно § 169, при всяком состоянии равновесия, — отрицательна. Пределом является тот случай, когда

$$\frac{dv_{12}}{dT_{12}} \delta T - \delta v = 0$$

и, следовательно, $\delta^2(s' - s) = 0$. В этом случае смещение $(\delta T, \delta v)$ происходит в направлении кривой соприкосновения (T'_{12}, v'_{12}) обеих поверхностей; очевидно, что при этом s' должно оставаться равным s .

Отсюда следует, что поверхность s' вблизи всех своих точек соприкосновения с поверхностью s подымается над последней, иначе говоря, что $s' - s$ всегда больше нуля; таким образом второе решение условий равновесия в тех случаях, когда оно применимо, т.е. в пределах областей (12), (23), (31) рис. 4, всегда соответствует устойчивому равновесию.

§ 195. Подобным же образом можно показать, что третьему решению уравнений равновесия должно быть оказано предпочтение перед вторым в пределах его области применимости. Если заданы величины v и u , то соответствующее этому решению значение

средней удельной энтропии s'' может быть однозначно определено из ур. (127) и (128). Величины $v_1, v_2, v_3, u_1, u_2, u_3$, а следовательно — и s_1, s_2, s_3 имеют совершенно определенные числовые значения, которые могут быть найдены из ур. (120).

Очевидно, во-первых, что поверхность s'' тождественна с плоским треугольником, образованным точками (v_1, u_1, s_1) , (v_2, u_2, s_2) и (v_3, u_3, s_3) , проекциями которых на плоскость рисунка являются вершины фундаментального треугольника.

Действительно, каждая точка с координатами, выражаемыми соответственно:

$$v = \frac{\lambda v_1 + \mu v_2 + \nu v_3}{\lambda + \mu + \nu}, \quad u = \frac{\lambda u_1 + \mu u_2 + \nu u_3}{\lambda + \mu + \nu}, \quad s = \frac{\lambda s_1 + \mu s_2 + \nu s_3}{\lambda + \mu + \nu},$$

где λ, μ, ν могут иметь произвольные положительные значения, удовлетворяют уравнениям (121) и (127), если в последних принять, что $M_1 = \lambda, M_2 = \mu, M_3 = \nu$. У этой плоскости s'' имеются три общие прямолинейные отрезка с тремя листками разветвляющейся поверхности s' , соединяющие точки (v_1, u_1, s_1) , (v_2, u_2, s_2) и (v_3, u_3, s_3) . Действительно, если в выражениях для v, u и s принять, что, скажем, ν равно нулю, то из ур. (121) следует, что $M_3 = 0$, и третье решение делается тождественным со вторым, так как тогда:

$$\left. \begin{aligned} M_1 = M_{12} & \quad M_2 = M_{12} & v_1 = v_{12} & \quad u_1 = u_{12} \\ v_2 = v_{21} & \quad T_1 = T_{12} \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (137)$$

Если принять, кроме того, и μ равным нулю, то окажется, что $M_2 = 0, v_1 = v, u_1 = u$, так что все три поверхности s'', s' совпадают.

Для того, чтобы определить значение разности $s'' - s'$, мы составим опять выражение вариации $\delta(s'' - s')$, в ее зависимости от вариации δu и δv . Из ур. (127) мы получаем, что

$$M \delta s'' = s_1 \delta M_1 + s_2 \delta M_2 + s_3 \delta M_3, \quad (138)$$

при чем, согласно ур. (121), имеют место следующие условия:

$$\begin{aligned} \delta M_1 + \delta M_2 + \delta M_3 &= 0, \\ v_1 \delta M_1 + v_2 \delta M_2 + v_3 \delta M_3 &= M \delta v, \\ u_1 \delta M_1 + u_2 \delta M_2 + u_3 \delta M_3 &= M \delta u. \end{aligned}$$

Для того, чтобы в ур. (138) выразить все вариации через независимые вариации δu и δv , удобнее всего помножить последнее уравнение на $\frac{1}{T}$, предпоследнее на $\frac{p_1}{T_1}$ и прибавить полученные выражения к ур. (138). Тогда, принимая во внимание ур. (120), мы получим:

$$\delta s'' = \frac{\delta u + p_1 \delta v}{T_1}.$$

Комбинируя это уравнение с ур. (120), мы находим выражение искомой вариации:

$$\delta(s'' - s') = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{12}} \right) \delta u + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_{12}}{T_{12}} \right) \delta v, \quad (139)$$

конечно, поскольку речь идет о листке (12) поверхности s' .

Из этого уравнения следует, что плоскость s'' соприкасается с соответствующим листком поверхности s' вдоль той прямой, которая является для них общей. Действительно, в любой точке этой прямой, согласно ур. (137), $T_1 = T_{12}$, $p_1 = p_{12}$, так что величина $\delta(s'' - s')$ делается равной нулю. Таким образом плоскость s'' является общей касательной плоскостью ко всем трем листкам поверхности, s' , и кривые соприкосновения суть три прямые, ограничивающие плоский треугольник s'' .

Варируя выражение (139) вторично, мы получаем для любой из точек соприкосновения, принимая во внимание, что T_1 и p_1 суть абсолютные постоянные,

$$\delta^2(s'' - s') = \frac{\delta T_{12}}{T_1^2} \delta u + \left(\frac{p_1 \delta T_{12}}{T_1^2} - \frac{\delta p_{12}}{T_{12}} \right) \delta v;$$

иначе говоря:

$$T_1^2 \delta^2(s'' - s') = \left[\delta u - \left(T_1 \frac{\delta p_{12}}{\delta T_{12}} - p_1 \right) \delta v \right] \delta T_{12}. \quad (140)$$

Исключая δM_{12} и δM_{21} из ур. (129), мы находим, что

$$\frac{M_{12} \delta v_{12} + M_{21} \delta v_{21} - M \delta v}{v_{12} - v_{21}} = \frac{M_{12} \delta u_{12} + M_{21} \delta u_{21} - M \delta u}{u_{12} - u_{21}},$$

или же, принимая во внимание ур. (135) и (134), что

$$M \left[\delta u - \left(T_{12} \frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p_1 \right) \delta v \right] = \\ = \delta T_{12} \left[M_{12} \frac{du_{12}}{dT_{12}} + M_{21} \frac{du_{12}}{dT_{12}} - \left(T_{12} \frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p_1 \right) \left(M_{12} \frac{dv_{12}}{dT_{12}} + M_{21} \frac{dv_{21}}{dT_{12}} \right) \right].$$

Подставляя это выражение в ур. (140) и замещая величину $\frac{du_{12}}{dT_{12}}$ ее значением, полученным из ур. (136), а величину $\frac{dv_{21}}{dT_{12}}$ аналогично составленным выражением, мы получаем в окончательном виде:

$$\delta^2(s'' - s') = \frac{\delta T_{12}^2}{M T_{12}} \left[M_{12} \left((c_v)_{12} - T_{12} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{12} \left(\frac{dv_{12}}{dT_{12}} \right)^2 \right) + \right. \\ \left. + M_{21} \left((c_v)_{21} - T_{12} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{21} \left(\frac{dv_{21}}{dT_{12}} \right)^2 \right) \right].$$

Величина эта всегда больше нуля, так как величины M_{12} , M_{21} и c_v положительны, величина же $\frac{\partial p}{\partial v}$ всегда отрицательна. Предельный случай $\delta^2(s'' - s') = 0$ получается, если $\delta T_{12} = 0$, иначе говоря, если мы двигаемся вдоль линии соприкосновения поверхности s'' и s' , как это и должно быть. Отсюда следует, что все точки части плоскости s'' расположены выше поверхности s' , иначе говоря, что величина $s'' - s'$ никогда не бывает отрицательной, и что третье решение уравнений равновесия действительно дает условия устойчивого равновесия в тех пределах, в которых оно применимо, т. е. внутри фундаментального треугольника вещества (123).

§ 196. Мы можем теперь дать в общем виде ответ на поставленный в § 165 вопрос относительно условий устойчивого равновесия. Если заданы общая масса M , общий объем V и общая энергия U системы, то характер соответствующего устойчивого состояния равновесия вполне определяется положением точки с координатами $v = \frac{V}{M}$ и $u = \frac{U}{M}$ на плоскости чертежа в рис. 4.

Здесь возможны три случая. В первом случае, когда точка находится в одной из областей (1), (2), (3), вся система однородна, при чем она может быть в газообразном, жидком, или твердом агрегатных состояниях. Во втором случае, когда точка попадает в одну из областей (12), (23), (31), система распадается

на две части, находящиеся в различных агрегатных состояниях, характер которых указывается индексами соответствующей области.

При этом как общая температура, так и массы обеих гетерогенных частей системы вполне определены, ибо, согласно ур. (123), точка (v, u) лежит на прямолинейном отрезке, соединяющем две сопряженные (§ 191) точки кривой, ограничивающей соответствующую область; таким образом для решения задачи нужно провести через заданную точку (v, u) ту прямую, которая пересекает обе ветви ограничивающей область кривой в двух сопряженных точках. Обе эти точки дадут нам возможность определить свойства обеих агрегатных форм, на которые распадается система; температура и давление в этих точках, очевидно, одинаковые. Сами массы частей системы можно также получить из ур. (123); величины их относятся, как отрезки, на которые точка (v, u) рассекает прямую, соединяющую обе сопряженные точки.

В третьем случае, когда заданная точка находится в середине фундаментального треугольника (123), устойчивое равновесие получается при распаде системы на три части, находящиеся в трех различных агрегатных состояниях, при фундаментальной температуре и под фундаментальным давлением. В этом случае остается еще только определить массы различных гетерогенных частей системы, пользуясь ур. (121a), из коих следует, что массы этих частей относятся, как площади трех треугольников, образуемых точкой (v, u) соответственно с тремя сторонами фундаментального треугольника.

Таким образом в каждом отдельном случае можно определить все данные, определяющие устойчивое равновесие, предполагая, что фундаментальный треугольник вещества, а также его кривые испарения, плавления и возгонки начертаны раз навсегда. Для большей легкости ориентировки можно было бы нанести на чертеж еще кривые, соединяющие точки с равной температурой или с равным давлением. В областях (12), (23) и (31) изотермы и изобары совпадают между собой и с прямолинейными отрезками, соединяющими сопряженные по две точки пограничных кривых, область же (123) сама является изотермой и изобарой особого рода. Таким образом мы приходим, например, в случае воды к следующим выводам: лед никогда не может быть получен в усло-

виях устойчивого равновесия при температуре превышающей фундаментальную температуру ($0,0075^{\circ}\text{C.}$), как бы ни было низко давление, жидкую же воду можно, применяя подходящее давление, довести до сколь угодно высокой или низкой температуры без того, чтобы она испарилась или замерзла¹⁾.

Далее, можно также прямо ответить на вопрос о том, через какие состояния проходит тело, которое подвергается ряду последовательных внешних воздействий. Так, например, рассматривая прямую $v = \frac{V}{M}$, параллельную оси ординат, мы можем выяснить, как ведет себя тело с массой M , которое при постоянном объеме V подвергается охлаждению или нагреванию, ибо области, пересекаемые прямой, указывают изменения состояния, проделываемые телом, будь то плавление, испарение или непосредственная возгонка.

¹⁾ Относительно соотношений, фактически наблюдающихся в случае воды, смотри у G. Тампана — Göttinger Nachrichten. 1913. S. 99.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

СИСТЕМА, СОСТОЯЩАЯ ИЗ ПРОИЗВОЛЬНОГО ЧИСЛА НЕЗАВИСИМЫХ ВЕЩЕСТВ (КОМПОНЕНТОВ).

§ 197. Теперь мы займемся совершенно общим случаем системы, состоящей из нескольких пространственно друг к другу прилегающих частей, и содержащей, в противоположность системам, о которых шла речь в предыдущих параграфах, произвольное число независимых веществ (§ 198). Мы будем считать каждую из этих разнообразных прилегающих друг к другу в пространстве частей системы—физически однородной (§ 67) и будем называть их, по Гиббсу (Gibbs), фазами системы¹⁾. Так, например, некоторое количество воды, находящееся частью в газообразном, частью в жидком, частью в твердом состоянии, образует систему из трех фаз. Мы будем пока считать, что число фаз и их агрегатное состояние совершенно произвольны. Очевидно, однако, что в системе, находящейся в равновесии, может быть сколько угодно твердых и жидких фаз, но только одна газообразная; ибо два свободно между собою соприкасающиеся газа никогда не могут быть в термодинамическом равновесии.

§ 198. Кроме числа фаз, для системы характерно еще число входящих в ее состав „независимых веществ“, называемых часто также „компонентами“, так как этим числом обуславливается характер равновесия. Мы определяем число независимых веществ следующим образом. Необходимо сначала найти число всех имеющих в системе простых тел (элементов) и исключать затем из этой совокупности в качестве зависимых компонентов те тела, количество которых в каждой фазе вполне определяется содержанием остальных тел; число тел, остающихся после этого, и будет

¹⁾ По поводу применения понятия „фазы“ к обеим энантиоморфным формам оптически-деятельных веществ см. подробное исследование А. Вук'а—*Zeitschr. f. physik. Chemie*, 45, 465, 1903.

числом независимых веществ системы¹⁾. При этом совершенно безразлично, какие входящие в состав системы вещества мы будем считать независимыми, и какие зависимыми компонентами, ибо значение имеет только число, но не природа независимых веществ.

Вопрос о числе независимых компонентов не имеет также никакого отношения к вопросу о химическом строении отдельных веществ в различных фазах системы.

Так, например, некоторое количество воды в любом агрегатном состоянии будет всегда только одним компонентом, какие бы ни происходили ассоциации или диссоциации молекул H_2O , будь то на гремучий газ или на ионы, так как масса кислорода в каждой фазе вполне определяется массой водорода, и обратно. Последнее обстоятельство, точнее говоря, нужно, однако, установить особым исследованием. Если мы примем, например, во внимание, что водяной пар при всякой температуре частично диссоциирует с образованием гремучего газа, и что образующийся кислород сильнее поглощается жидкой водой, чем образующийся водород, то в различных фазах системы (вода—водяной пар) окажутся различные весовые отношения между обоими элементами H и O , несмотря на то, что для построения системы были использованы только целные молекулы H_2O , и в системе будет не один, а два компонента. Столько же компонентов будет, конечно, и в том случае, если кислород или водород с самого начала были прибавлены в избытке.

Водный раствор серной кислоты образует систему, состоящую из трех химически простых тел: S , H , O , но только из двух компонентов, так как содержание кислорода в каждой фазе (напр., в жидком растворе, паре, льде) вполне определяется содержанием S и H , в то время как содержания S и H друг от друга независимы. При этом для числа независимых компонентов совершенно безразлично, диссоциирует ли молекула H_2SO_4 каким-нибудь образом в растворе и образуются ли комплексные молекулы и гидраты.

§ 199. Если мы обозначим через α число независимых веществ системы, то из самого определения этого числа следует,

¹⁾ Это определение „независимых веществ“ системы достаточно во всех случаях, в которых речь идет о настоящем состоянии равновесия, т.-е. о таком состоянии, при котором ур. (76) удовлетворяются при всех мыслимых изменениях системы.

что состояние каждой фазы системы, находящейся в равновесии, вполне определяется массами содержащихся в ней α независимых веществ и, кроме того, температурой T , и давлением p . При этом мы примем для однообразия, что каждое из α независимых веществ содержится в некотором количестве во всех фазах системы; в отдельных случаях эти количества могут быть сколь угодно малыми. Так как мы теперь возьмем в качестве независимых переменных температуру и давление, то уравнения, которые мы получим, будут несколько отличаться по своей форме от уравнений предыдущей главы, где в качестве независимых переменных мы пользовались на ряду с температурой удельным объемом. В данном случае, однако, удобнее ввести давление, так как последнее в состоянии равновесия одинаково для всех соприкасающихся между собою фаз системы и потому, вообще говоря, легче доступно измерению.

§ 200. Представим себе теперь, что заданы полные массы α компонентов, из которых построена вся система: $M_1, M_2, \dots M_\alpha$ и поставим вопрос об условиях термодинамического равновесия. Из числа различных форм уравнений равновесия, установленных выше для произвольной системы, нам будет удобнее всего воспользоваться ур. (79):

$$\delta F = 0, \quad (141)$$

которое применимо при всяком изменении состояния, совместимом с заданными условиями, если только температура и давление остаются постоянными. При этом функция F , согласно ур. (75), следующим образом определяется энтропией системы S , ее энергией U и объемом V :

$$F = S - \frac{U + pV}{T}.$$

§ 201. Обозначим теперь число фаз системы через β , тогда функции S , U и V , а следовательно и F , будут состоять из суммы β членов, каждый из которых относится к одной единственной фазе, т.-е. к физически однородному телу, если мы будем отмечать различные фазы значками, то мы можем написать:

$$F = F' + F'' + \dots + F^\beta. \quad (142)$$

Величина F' при этом определяется следующим ур.:

$$F' = S' - \frac{U' + pV'}{T}, \quad (143)$$

при чем S' , U' , V' и F' суть функции только от T, p и от масс $M'_1, M'_2, \dots, M'_\alpha$ независимых компонентов фазы. Относительно природы зависимости от отдельных масс можно с самого начала сказать только следующее: если все массы будут увеличены в определенном отношении, например удвоены, то в том же отношении изменятся и вышеприведенные функции. Действительно, при таком изменении внутренние свойства фазы остаются постоянными, меняется только ее общая масса, и пропорционально этой общей массе растут энтропия, энергия и объем, а следовательно — и функция F' . Иначе говоря, F' есть однородная функция первой степени от масс $M'_1, M'_2, \dots, M'_\alpha$, которая, конечно, не должна быть, вообще говоря, линейной функцией. (В качестве примера нелинейной однородной функции первой степени можно привести следующую функцию:

$$F' = V \sqrt{M_1'^2 + M_2'^2 + \dots + M_\alpha'^2}.)$$

Чтобы выразить это аналитически, мы увеличим все массы в отношении $1 + \epsilon$, где ϵ есть очень маленькое число. Все изменения будут тогда очень малы, и для соответствующего изменения F' мы получаем:

$$\begin{aligned} \Delta F' &= \frac{\partial F'}{\partial M'_1} \Delta M'_1 + \frac{\partial F'}{\partial M'_2} \Delta M'_2 + \dots = \\ &= \frac{\partial F'}{\partial M'_1} \epsilon M'_1 + \frac{\partial F'}{\partial M'_2} \epsilon M'_2 + \dots \end{aligned}$$

Так как, с другой стороны, согласно нашему предположению

$$\Delta F' = \epsilon F',$$

то

$$F' = \frac{\partial F'}{\partial M'_1} M'_1 + \frac{\partial F'}{\partial M'_2} M'_2 + \dots + \frac{\partial F'}{\partial M'_\alpha} M'_\alpha. \quad (144)$$

Это уравнение есть не что иное, как выражение теоремы Эйлера (Euler); с помощью дифференцирования ему можно придать и другую форму. Фигурирующие в этом уравнении производные $\frac{\partial F'}{\partial M'_1}, \frac{\partial F'}{\partial M'_2}, \dots$ зависят, очевидно, только от внутренних свойств фазы, но не от ее общей массы, так как их знаменатель и числитель изменяются в том же отношении при равномерном увеличении всех масс.

Совершенно те же рассуждения применимы и к другим фазам.

Отсюда вытекает условие, необходимое и достаточное для обращения в нуль левой части уравнения (146):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial F''}{\partial M} &= \frac{\partial F''}{\partial M_1'} = \dots = \frac{\partial F''}{\partial M_1^\beta} \\ \frac{\partial F''}{\partial M_2'} &= \frac{\partial F''}{\partial M_2'} = \dots = \frac{\partial F''}{\partial M_2^\beta} \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{\partial F''}{\partial M_\alpha'} &= \frac{\partial F''}{\partial M_\alpha''} = \dots = \frac{\partial F''}{\partial M_\alpha^\beta} \end{aligned} \right\} \quad (149)$$

Итак, для каждого компонента мы имеем $(\beta - 1)$ уравнений, которые должны удовлетворяться в состоянии равновесия; для всех же α компонентов число таких уравнений будет $\alpha (\beta - 1)$. Каждое из этих уравнений относится к переходу одного какого-либо компонента из одной фазы в другую, и дает условие равновесия относительно именно этого перехода; удовлетворение этого условия означает невозможность такого перехода в действительности. Как и должно быть, условия эти зависят только от внутренних свойств фаз, а не от их масс.

Так как уравнения, находящиеся в одном и том же ряду и относящиеся к одному и тому же компоненту, могут быть произвольно переставляемы, то мы легко получаем следующую теорему. Если одна из фаз по отношению к некоторому определенному компоненту находится в равновесии с двумя другими фазами, то и эти две фазы относительно того же компонента находятся в равновесии между собой. Если мы вспомним еще, что какая угодно система в состоянии равновесия не может иметь больше одной газобразной фазы, то получим следующий общий вывод: две сосуществующие фазы, например две жидкости, образующие два отдельных слоя, могут давать только один и тот же пар. Действительно, одна из фаз, по предположению, сосуществует с другой относительно каждого из входящих в нее компонентов. Та же фаза, очевидно, находится в равновесии со своим собственным паром; следовательно, и другая фаза должна сосуществовать с тем же паром. Этим положением можно воспользоваться для доказательства возможности сосуществования твердых и жидких фаз, при помощи сравнения их паров.

§ 203. Теперь легко видеть, каким образом можно определить состояние равновесия системы при помощи заданных внешних условий (147) и условий равновесия (149). Число первых есть α , число вторых $\alpha(\beta - 1)$, следовательно, всего имеем $\alpha\beta$ уравнений. С другой стороны, состояние системы из β фаз зависит от $\alpha\beta + 2$ переменных: $\alpha\beta$ масс $M'_1 \dots M'_\alpha$, температуры T и давления p . Таким образом после того как все условия удовлетворены, остаются еще две неопределенных переменных, и мы можем, вообще говоря, произвольно выбрать как температуру, так и давление; однако, существуют частные случаи, в которых температура и давление уже более не произвольны; тогда остаются неопределенными две каких-либо других переменных, например общий объем и общая энергия системы. После того как их значения будут произвольно выбраны, состояние равновесия системы становится вполне определенным.

§ 204. Разделим теперь все $\alpha\beta + 2$ переменных, определяющих состояние системы, на такие, от которых зависят только внутренние свойства фаз (внутренние переменные) и на такие, которыми определяются массы фаз (внешние переменные). Число первых равно $(\alpha - 1)\beta + 2$, так как каждая из β фаз, кроме температуры и давления, характеризуется еще $(\alpha - 1)$ отношениями масс α входящих в нее компонентов. Число внешних переменных равно β (массы всех фаз). Общее число переменных равно:

$$(\alpha - 1)\beta + 2 + \beta = \alpha\beta + 2.$$

Так как $\alpha(\beta - 1)$ ур. (149) содержат, как уже было сказано раньше, только внутренние переменные, то после удовлетворения этих уравнений из общего числа внутренних переменных остаются неопределенными:

$$[(\alpha - 1)\beta + 2] - [\alpha(\beta - 1)] = \alpha - \beta + 2.$$

Это число не может быть отрицательным, так как тогда внутренних переменных было бы недостаточно для удовлетворения всех уравнений (149); следовательно, должно быть:

$$\beta \leq \alpha + 2,$$

т.-е. число фаз не может превышать число компонентов системы более, чем на 2, или: система из α компонентов не может образовывать более, чем $\alpha + 2$ фаз. В предельном случае $\beta = \alpha + 2$ число внутренних переменных как раз достаточно для удовлетворения всех внутренних условий равновесия; значения всех внутренних переменных в таком случае определяются вполне и совершенно не зависят от заданных внешних условий. Каждый раз, как одна из фаз системы исчезает, число остающихся неопределенными внутренних переменных возрастает на единицу.

Это предложение впервые было сформулировано Гиббсом, и обыкновенно называется „правилом фаз“. Благодаря исследованиям Розебума ¹⁾ (Bakhuys Roozeboom), оно получило всестороннее экспериментальное подтверждение.

§ 205. Прежде всего рассмотрим предельный случай:

$$\beta = \alpha + 2.$$

В этом случае все внутренние переменные определены вполне и образуют „ $(\alpha + 2)$ -кратную точку“. Изменение внешних условий, например нагревание, сжатие, прибавление новых количеств компонентов, изменяет только общие массы фаз, но не меняет их внутренних свойств, включая температуру и давление. Это продолжается до тех пор пока масса какой-нибудь из фаз не обратится в нуль, и эта фаза таким образом исчезнет из системы.

Для $\alpha = 1$ имеем в нашем случае $\beta = 3$, т.-е. один компонент может существовать не более, чем в трех фазах, образуя тройную точку.

Примером может служить вещество, находящееся одновременно в трех агрегатных состояниях,—случай, подробно разобранный в предыдущей главе. Например для воды, как это было показано в § 187, в тройной точке $T = 0,0075^\circ\text{C}$, $p = 4,58$ мм ртутного столба. Но эти три фазы не должны непременно принадлежать к трем различным агрегатным состояниям; так, есть вещества (например сера), которые могут давать несколько модификаций в твердом состоянии. Тогда каждая из модификаций представляет собой отдельную фазу, и сосуществование двух модификаций вещества с какой-либо его третьей фазой, например с его

¹⁾ См. книгу B. Roozeboom'a—Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1904.

паром, возможно только при вполне определенном значении температуры и давления.

Для $\alpha = 2$ получаем четверную точку. Так, два компонента SO_2 (сернистый газ) и H_2O образуют четыре сосуществующих фазы: твердую $SO_2 \cdot 7H_2O$, жидкий раствор SO_2 в H_2O , сжиженный SO_2 , газообразный SO_2 ; при этом $T = 12,1^\circ$, $p = 1773$ мм ртутного столба. Вопрос о том, образует ли SO_2 в водном растворе гидрат, по разъяснению, данному в § 198, не имеет никакого отношения к правилу фаз. Другим примером двух компонентов в четверной точке может служить водный раствор поваренной соли в соприкосновении с твердой солью, льдом и водяным паром.

Далее, три компонента ($\alpha = 3$) как, например, Na_2SO_4 , $MgSO_4$, H_2O , дают пятёрную точку при $T = 21,5^\circ C$, $p = 10$ мм ртутного столба; в этой точке сосуществуют следующие пять фаз: двойная соль $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (астраханит), двепростых соли в кристаллах, водный раствор и водяной пар.

§ 206. Исследуем далее случай:

$$\beta = \alpha + 1,$$

когда α компонентов образуют $\alpha + 1$ фаз. В этом случае одной независимой переменной, например температуры или давления, достаточно для определения внутренних свойств всех фаз. Этот случай обычно называется случаем „полного гетерогенного равновесия“.

Для $\alpha = 1$ мы получаем $\beta = 2$, т.-е. один компонент в двух фазах, например в виде жидкости и пара. Как давления, так и плотности жидкости и пара зависят только от температуры, как это уже было показано в предыдущей главе. К этому случаю относится и испарение, сопровождающееся химическим разложением, если система состоит только из одного компонента; в качестве примера можно привести испарение твердого нашатыря— NH_4Cl . До тех пор пока нет в избытке ни хлористого водорода, ни аммиака, каждому значению температуры T соответствует вполне определенное давление диссоциации p .

Для $\alpha = 2$ получается $\beta = 3$, например в том случае, когда соляной раствор сосуществует одновременно со своим паром и с твердой солью, или когда две несмешивающиеся между собой во

всех отношениях жидкости (эфир и вода) сосуществуют с их общим паром. В таком случае давление пара, плотность и концентрация каждой фазы представляют собой функции одной температуры.

§ 207. За переменную, определяющую внутренние свойства всех фаз системы при полном гетерогенном равновесии, кроме температуры, принимается часто и давление. Это особенно удобно в случае систем, не содержащих газообразных фаз (так называемые „конденсированные“ системы). Для таких систем влияние давления на состояние всех фаз в обычных условиях настолько мало, что без заметной ошибки можно принять давление неизменно равным приблизительно одной атмосфере. Применяя правило фаз к этому случаю, получаем, что конденсированная система из α компонентов может состоять не более, чем из $(\alpha + 1)$ фаз, и в этом предельном случае ее внутренние свойства, включая и температуру, определены вполне. Примером для $\alpha = 1$, $\beta = 2$ служит точка плавления какого-либо вещества, или точка превращения, в которой вещество может существовать в двух аллотропических модификациях. Для $\alpha = 2$, $\beta = 3$ примером может служить точка выделения криогидрата (лед и твердая соль) из соляного раствора или, как для бромистого мышьяка и воды, точка, в которой из двух соприкасающихся жидких слоев начинает выпадать твердый осадок; для $\alpha = 3$, $\beta = 4$ — случай раствора двух солей, способных образовать двойную соль, сосуществующего с обеими солями и с двойной солью и т. д.

§ 208. Если далее:

$$\beta = \alpha,$$

то α компонентов образуют α фаз. В этом случае внутренние свойства всех фаз зависят от двух переменных, например от температуры и давления.

Примером для $\alpha = 1$ служит всякое вещество в однородном состоянии; для $\alpha = 2$ — жидкий раствор соли, соприкасающийся со своим паром. Температура и давление определяют концентрацию как в растворе, так и в паре. Вместо температуры и давления за независимые переменные часто принимается концентрация раствора вместе с температурой или вместе с давлением. В первом случае говорится, что раствор произвольной концентрации при произвольной температуре может образовать пар только

определенного состава и определенной упругости; во втором случае, что раствор произвольной концентрации при произвольном давлении обладает определенной точкою кипения, при которой перегоняется пар определенного состава. Вполне аналогичные закономерности получаются и в том случае, когда вторая фаза не парообразна, а тверда (соль, лед) или жидка, как, например, для двух жидкостей, смешивающихся не во всех отношениях. В последнем случае внутренние свойства обеих фаз, а следовательно, и концентрации обоих слоев раствора всегда зависят от двух переменных, например от давления и температуры. В частном случае, если концентрации равны между собою, получается явление, вполне аналогичное критической точке однородного вещества (критическая температура растворения двух жидкостей).

§ 209. Рассмотрим, наконец, вкратце случай:

$$\beta = \alpha - 1.$$

Здесь число фаз на единицу меньше числа компонентов, и внутренние свойства всех фаз зависят, следовательно, кроме температуры и давления, еще от третьей переменной, которая может быть выбрана произвольно. Так, например, $\alpha = 3$, $\beta = 2$ для водного раствора двух изоморфных веществ (хлорнокалиевой и хлорнатриевой соли), соприкасающегося со смешанными кристаллами. При атмосферном давлении и определенной температуре концентрация раствора различна в зависимости от состава смешанного кристалла; о насыщенном растворе определенного состава обоих веществ при этом не может быть и речи. Только когда из раствора выделится еще вторая твердая фаза, например смешанные кристаллы другого состава, внутренние свойства системы снова определяются только температурой и давлением. Экспериментальное исследование состояний равновесия подобных систем может служить и для обратной цели: решить на основании правила фаз, образует ли твердый осадок, полученный из водного раствора двух веществ, только одну фазу, например смешанный кристалл изменяющейся концентрации, или же следует принять, что оба вещества находятся в двух соприкасающихся фазах. Очевидно, что справедливо или второе предположение, или первое, в зависимости от того, представляется ли концентрация раствора при определенной температуре и давлении совершенно определенной, или нет.

§ 210. Если выражения функции F' , F'' ... известны для каждой отдельной фазы, то из ур. (149) можно непосредственно вывести все подробности состояния равновесия системы. Выполнить это, однако, до сих пор еще не удалось; по крайней мере, о зависимости этих функций от масс компонентов, входящих в отдельные фазы, можно сказать только то, что уже было приведено выше (§ 201), именно, что эти функции однородны и первого порядка. Наоборот, что касается зависимости их от температуры и давления, то она известна в том отношении, что, как мы видели из уравнения (79b) § 152a, производные характеристической функции F по T и по p сводятся к величинам, измеримым непосредственно; это обстоятельство позволяет сделать дальнейшие заключения относительно зависимости равновесия от температуры и давления (§ 211).

Если, пользуясь данными измерений, потребуется представить характеристическую функцию F в функции от всех независимых переменных, то удобно исходить из зависимости между F , энтропией S и тепловой функцией Гиббса $W = U + pV$; зависимость эта дается ур. (75) § 100, в таком виде:

$$F = S - \frac{W}{T}. \quad (150)$$

В этом уравнении W и S могут быть определены при помощи калориметрических измерений; действительно, если через C_p мы обозначим теплоемкость при постоянном давлении, то по ур. (26):

$$C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p, \quad (150a)$$

с другой стороны, по ур. (84a):

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad (150b)$$

следовательно, вместо ур. (150) мы сможем написать:

$$F = \int \frac{C_p}{T} dt - \frac{1}{T} \int C_p dt. \quad (150c)$$

Оба интегрирования должны быть произведены при постоянном давлении. Нахождение характеристической функции F , а следо-

вательно и определение всех термодинамических свойств рассматриваемой системы сведено, по (150с), к измерению теплоемкости системы c_p для всех значений T и p . Следует принять во внимание и получающиеся при интегрировании аддитивные константы; они могут зависеть от p и от химического состава системы. Зависимость от p определяется по ур. (79b) при помощи измерений объема V , зависимость же от химического состава может быть выведена в общем случае лишь при помощи таких процессов, которые связаны с химическими изменениями состояния.

В конце концов в выражении F все же остается совершенно неопределенным аддитивный член вида $a + \frac{b}{T}$. (Сравни. выше § 152b.)

§ 211. Воспользуемся теперь выраженной в ур. (79b) зависимостью характеристической функции F от T и p для вывода общего закона влияния температуры и давления на термодинамическое равновесие.

При этом выводе мы будем различать два бесконечно-малых изменения состояния. Значек δ будет, как и прежде, относиться к любому возможному, совместимому с внешними условиями бесконечно-малому процессу, заключающемуся в изменениях масс $M'_1, M''_1, M''_2, \dots, M''_\alpha$, удовлетворяющих условиям (148), при чем температура и давление остаются постоянными, т.-е. $\delta T = 0$ и $\delta p = 0$. При таком изменении конечное состояние не должно удовлетворять условиям равновесия (149). Значком же d мы будем обозначать изменение, происходящее в действительности, при чем начальное и конечное состояния представляют два бесконечно близких состояния равновесия. Все внешние условия, включая температуру и давление, могут изменяться произвольным образом во время процесса.

Нам надо установить условия равновесия для второго (конечного) состояния и сравнить их с условиями, выведенными для начального состояния, для которого мы имеем:

$$\delta\Phi = 0.$$

Для второго состояния должно быть:

$$\delta(\Phi + dF) = 0,$$

откуда получаем:

$$\delta d\Phi = 0. \quad (151)$$

Согласно первому началу термодинамики, $\delta U + p\delta V$ означает количество теплоты Q , поглощенное системой извне при возможном изменении состояния δ . Следовательно, ур. (152) может быть написано и в таком виде:

$$\frac{Q}{T}dT - \frac{\partial V}{T}dp + \sum^{\beta} dM'_i \delta \frac{\partial \Phi'}{\partial M'_i} + dM'_2 \delta \frac{\partial \Phi}{\partial M'_2} + \dots = 0. \quad (153)$$

Это уравнение выражает зависимость равновесия от температуры, давления и масс входящих в систему компонентов. Из него видно, что влияние температуры на равновесие существенно зависит от теплового эффекта, соответствующего возможному изотермически-изобарному изменению состояния.

Если этот эффект равен нулю, то член dT выпадает, и изменение температуры не производит смещения равновесия; если Q меняет свой знак, то влияние температуры на равновесие тоже меняет свое направление. Совершенно аналогичные рассуждения можно высказать и относительно влияния давления, которое определяется изменением объема, соответствующим возможному изотермически-изобарному изменению состояния.

§ 212. Теперь мы должны применить ур. (153) к частным случаям, и прежде всего к случаю полного гетерогенного равновесия, которое по § 206 характеризуется условием:

$$\beta = \alpha + 1.$$

Внутренние свойства всех фаз, включая и давление, определяются в этом случае одной температурой; так что, например, бесконечно-медленное изотермическое сжатие системы изменяет только общие массы фаз, не влияя ни на их состав, ни на давление. Подобное изменение, ведущее в этом частном случае к новому состоянию равновесия, мы выберем за возможное изменение состояния δ . Тогда, кроме температуры и давления, остаются неизменными и внутренние свойства всех фаз, а следовательно вариации зависящих только от них функций $\frac{\partial \Phi'}{\partial M'_i}$, $\frac{\partial \Phi}{\partial M'_2}$, ... будут равны нулю.

Таким образом ур. (153) переходит в:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T \cdot \partial V}, \quad (154)$$

т.-е. частное от деления теплового эффекта, соответствующего возможному изменению состояния, при котором внутренние свойства фаз остаются неизменными, на соответственное изменение объема системы и на абсолютную температуру, дает зависимость давления равновесия от температуры. Если, как при испарении, поглощение тепла извне связано с увеличением объема системы, то давление равновесия возрастает с температурой, в противном случае, например при таянии льда, с возрастанием температуры оно уменьшается.

§ 213. Для одного только компонента ($\alpha = 1$ и $\beta = 2$) последнее уравнение дает законы испарения, плавления и возгонки, изученные в предыдущей главе.

Например, если первая фаза—жидкость, а вторая—пар, то, обозначив через r скрытую теплоту испарения единицы массы, мы получаем:

$$Q = r \delta M'',$$

$$\delta V = (v'' - v') \delta M'',$$

где v' и v'' —удельные объемы жидкости и пара, а $\delta M''$ —количество пара, образующееся при возможном изотермически-изобарном изменении состояния.

Вместе с тем из ур. (154) мы имеем:

$$r = T \frac{dp}{dT} (v'' - v')$$

совершенно аналогично ур. (111).

Само собой понятно, что сюда относятся и случаи химических превращений, при условии, что система состоит из одного компонента в двух фазах. Примером может служить исследованное Горстманном (Horstmann) испарение напатыря, при котором происходит разложение его на хлористый водород и аммиак (§ 206), или испарение карбаминовокислого аммония, разлагающегося на аммиак и углекислый газ. Тогда r в последнем уравнении обозначает теплоту диссоциации, а p —упругость диссоциации, зависящую только от температуры.

§ 214. Рассмотрим полное гетерогенное равновесие еще и для случая двух компонентов:

$$\alpha = 2, \quad \beta = 3,$$

например вода (1) и какая-либо соль (2), в трех фазах, из которых одна представляет собой жидкий раствор (с массой воды— M_1' , соли— M_2'), вторая—водяной пар (масса M_2'') и третья—твердую соль (масса M_2''').

Тогда для возможного изменения состояния мы имеем:

$$\delta M_1' + \delta M_1'' = 0 \text{ и } \delta M_2' + \delta M_2'' + \delta M_2''' = 0.$$

Согласно правилу фаз, концентрация раствора:

$$\frac{M_2'}{M_1'} = c,$$

как и давление пара p суть функции одной температуры T , а по ур. (154) мы получаем для количества теплоты, поглощенной извне в течение бесконечно-малого возможного изменения состояния, при котором T , p и c —постоянны:

$$Q = T \cdot \frac{dp}{dT} \cdot \delta V. \quad (155)$$

Пусть теперь возможное изменение состояния состоит в испарении из раствора бесконечно-малого количества воды:

$$\delta M_1'' = -\delta M_1'.$$

Тогда так как кроме T и p , концентрация c также остается неизменной, из раствора одновременно выпадает количество соли, равное:

$$\delta M_2''' = -\delta M_2' = -c \delta M_1' = c \delta M_1'';$$

таким образом вариации всех масс приведены к $\delta M_1''$.

Общим объемом системы будет:

$$V = v' (M_2' + M_2'') + v'' M_1' + v''' M_2''',$$

где v' , v'' и v''' —удельные объемы трех фаз. При рассматриваемом изменении общий объем увеличивается на:

$$\begin{aligned} \delta V &= v' (\delta M_1' + \delta M_2') + v'' \delta M_1' + v''' \delta M_2'''; \\ \delta V &= [(v'' + cv''') - (1 + c)v'] \delta M_1'. \end{aligned} \quad (156)$$

Обозначим через r то количество теплоты, которое надо сообщить системе извне, чтобы при постоянных T , p и c из раствора испарилась единица массы воды и одновременно выделилось бы соответствующее количество соли; тогда в ур. (155) надо положить:

$$Q = r \delta M_1'',$$

и мы получаем:

$$r = T \frac{dp}{dT} [v'' + c' v''' - (1 + c) v'].$$

Во многих случаях полезная приближенная формула получается, если мы пренебрежем удельными объемами раствора v' и твердой соли v''' , сравнительно с объемом пара v'' , и, кроме того, к последнему применим законы идеальных газов; тогда, по ур. (14):

$$v'' = \frac{R}{m} \frac{T}{p}$$

(R —газовая постоянная, m —молекулярный вес пара)

и для r получается:

$$r = \frac{R}{m} T^2 \frac{d \log p}{dT}. \quad (157)$$

§ 215. Величину r можно интерпретировать и как количество тепла, отданное системой внешнему пространству при образовании насыщенного раствора из единицы массы водяного пара и соответствующего количества соли (при постоянных T и p).

Непосредственное образование раствора можно заменить сгущением единицы водяного пара в воду и затем растворением в ней твердой соли. По первому началу термодинамики, если начальное и конечное состояния системы в обоих случаях одинаковы, то суммы количеств теплоты и работы, отданных системой в течение всего процесса, в обоих случаях равны; отсюда мы можем вычислить теплоту растворения соли следующим образом.

В первом случае (непосредственное образование раствора) теплота, отданная системой при сгущении, есть r , совершенная системой работа — $p \frac{\partial V}{\partial M_1''}$; для их суммы находим, согласно ур. (157) и (156) и пользуясь прежними приближениями:

$$\frac{R}{m} T^2 \frac{d \log p}{dT} - p v''. \quad (158)$$

Вычислим ту же сумму и для второго случая; прежде всего надо заметить, что водяной пар над раствором имеет не то же давление, что и над чистой водой при той же температуре; давление пара над раствором всегда меньше, чем над чистой водой, так как в противном случае пар над раствором был бы пересыщенным; итак, если мы обозначим давление водяного пара над чистой водой при температуре T через p_0 , то $p < p_0$.

Переведем посредством изотермического сжатия единицу массы водяного пара от давления p и удельного объема v'' к давлению p_0 и объему v_0'' , и приведем пар таким образом в насыщенное состояние. При этом системой отдается положительная теплота и совершается отрицательная работа. Сумма этих двух величин, определяющая уменьшение энергии пара, равна нулю, если мы вновь примем, что пар следует законам идеальных газов, т.-е. что его энергия не изменяется при постоянной температуре. Сгустим теперь водяной пар с объемом v_0'' при постоянной температуре T и постоянном давлении p_0 — в чистую воду. Сумма отданной при этом теплоты и произведенной системой работы, согласно ур. (112), равна:

$$\frac{R}{m} T^2 \frac{d \log p_0}{dT} - p_0 v_0'' . \quad (159)$$

Далее, чтобы привести воду, находящуюся под давлением p_0 , снова к давлению p , не требуется никаких внешних воздействий.

Наконец, растворим в полученной таким образом единице массы жидкой воды, при постоянной температуре T и постоянном давлении p , количество соли, необходимое для насыщения раствора; сумма выделенной при этом теплоты и произведенной системой работы будет просто равна теплоте растворения:

$$\lambda , \quad (160)$$

так как величиной внешней работы можно пренебречь. Согласно первому началу термодинамики, сумма выражений (159) и (160) равна выражению (158). Итак, мы имеем:

$$\frac{R}{m} T^2 \frac{d \log p_0}{dT} - p_0 v_0'' + \lambda = \frac{R}{m} T^2 \frac{d \log p}{dT} - p v'' ,$$

или же, пользуясь законом Бойля-Мариотта

$$p_0 v_0'' = p v'' ,$$

получаем:

$$\lambda = \frac{R}{m} T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p}{p_0}. \quad (161)$$

Эта формула, установленная впервые Кирхгофом (Kirchhoff), выражает тепловой эффект (количество тепла, отданное системой) при растворении в 1 г чистой воды такого количества соли, которое необходимо для образования насыщенного раствора.

Чтобы выразить λ в калориях, надо разделить газовую постоянную R на механический эквивалент тепла, т.-е., по (34), подставить, вместо значения R , 1,985. Это дает при $m = 18$,

$$\lambda = 0,11 T^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p}{p_0} \text{ кал.}$$

Особенное внимание следует обратить на то, что p — упругость насыщенного пара над насыщенным раствором — есть функция одной температуры вследствие того, что и концентрация s насыщенного раствора меняется определенным образом с изменением температуры.

В случае, если наши вычисления, благодаря сделанным допущениям, окажутся недостаточно точными, в них легко могут быть введены соответствующие поправки.

§ 216. Перейдем к исследованию того важного случая, когда два компонента (1) и (2) находятся в двух фазах:

$$\alpha = 2, \quad \beta = 2.$$

Прежде всего рассмотрим условия равновесия в том самом общем предположении, что оба компонента содержатся в значительных количествах в обеих фазах. Пусть их массы в первой фазе будут равны M'_1 и M'_2 , а во второй — M''_1 и M''_2 .

Внутренними переменными для данной системы, кроме температуры и давления, явятся концентрации второго компонента в обеих фазах:

$$c' = \frac{M'_2}{M'_1} \quad \text{и} \quad c'' = \frac{M''_2}{M''_1}. \quad (162)$$

По правилу фаз, из четырех переменных — T , p , c' , c'' — две произвольны, остальные же определяются посредством двух первых.

Для любого изменения, совместимого с внешними условиями, получаем из ур. (153) следующий закон смещения равновесия:

$$\begin{aligned} \frac{Q}{T^2} dT - \frac{v}{T} dp + dM'_1 \delta \frac{\Phi \partial'}{\partial M'_1} + dM'_2 \delta \frac{\Phi \partial'}{\partial M'_2} + \\ + dM''_1 \delta \frac{\partial \Phi''}{\partial M''_1} + dM''_2 \delta \frac{\partial \Phi''}{\partial M''_2} = 0. \end{aligned} \quad (163)$$

Здесь мы имеем для первой фазы:

$$\left. \begin{aligned} \delta \frac{\partial \Phi'}{\partial M'_1} &= \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'^2_1} \delta M'_1 + \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'_1 \partial M'_2} \delta M'_2 \\ \delta \frac{\partial \Phi'}{\partial M'_2} &= \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'_1 \partial M'_2} \delta M'_1 + \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'^2_2} \delta M'_2 \end{aligned} \right\} \quad (164)$$

Между производными Φ' по M'_1 и по M'_2 существуют известные простые соотношения; действительно, так как по ур. (144):

$$\Phi' = M'_1 \frac{\partial \Phi'}{\partial M'_1} + M'_2 \frac{\partial \Phi'}{\partial M'_2}$$

то, дифференцируя по M'_1 и по M'_2 , мы находим:

$$\begin{aligned} 0 &= M'_1 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'^2_1} + M'_2 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'_1 \partial M'_2} \\ 0 &= M'_1 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'_1 \partial M'_2} + M'_2 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'^2_2}. \end{aligned}$$

Если мы положим для сокращения:

$$M'_1 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'_1 \partial M'_2} = \varphi', \quad (165)$$

то φ' будет зависеть только от внутренних свойств первой фазы, т.-е. от T , p и c , но не от масс M'_1 и M'_2 в отдельности. Итак, мы получаем:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'_1 \partial M'_2} &= \frac{\varphi'}{M'_1} \\ \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'^2_1} &= -\frac{M'_2}{M'^2_1} \varphi' \\ \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'^2_2} &= -\frac{\varphi'}{M'_2} \end{aligned} \right\} \quad (166)$$

те же самые уравнения получаются и для второй фазы, если мы введем величину:

$$\Phi'' = M_1'' \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1'' \partial M_2''}.$$

§ 217. Что касается обеих величин Φ' и Φ'' , то пока мы можем сделать некоторые заключения только об их знаке. Действительно, по § 147, в случае процессов, происходящих при постоянных температуре и давлении, устойчивому равновесию должен соответствовать максимум Φ , т.-е.:

$$\delta^2 \Phi < 0$$

но

$$\Phi = \Phi' + \Phi'', \quad (167)$$

и следовательно:

$$\delta \Phi = \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} \delta M_1' + \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} \delta M_2' + \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} \delta M_1'' + \frac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} \delta M_2'';$$

варируя вторично, когда $\delta \Phi = 0$, мы находим:

$$\begin{aligned} \delta^2 \Phi = & \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'^2} \delta M_1'^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'} \delta M_1' \delta M_2' + \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_2'^2} \delta M_2'^2 + \\ & + \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1''^2} \delta M_1''^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1'' \partial M_2''} \delta M_1'' \delta M_2'' + \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_2''^2} \delta M_2''^2. \end{aligned}$$

Введя сюда, при помощи равенств (165), величины Φ' и Φ'' , мы получаем:

$$\delta^2 \Phi = -M_1' \Phi' \left(\frac{\delta M_1'}{M_1'} - \frac{\delta M_2'}{M_2'} \right)^2 - M_2'' \Phi'' \left(\frac{\delta M_1''}{M_2''} - \frac{\delta M_2''}{M_2''} \right)^2;$$

это соотношение показывает, что неравенство (167) удовлетворяется тогда и только тогда, когда величины Φ' и Φ'' обе положительны.

§ 218. В общем, в рассматриваемой системе возможны два рода виртуальных изобарно-изотермических изменений состояния, в зависимости от того, переходит ли из первой фазы во вторую первый или второй компонент. Для изменений первого рода мы имеем:

$$\delta M_1' = -\delta M_1'', \quad \delta M_2' = \delta M_2'' = 0, \quad (168)$$

а для изменений второго рода:

$$\delta M_1' = \delta M_1'' = 0, \quad \delta M_2' = -\delta M_2''.$$

Поглощенные системой количества тепла Q и изменения объема системы δV в первом и во втором случае мы будем различать указателями (1) и (2); закон смещения равновесия для первого случая, комбинируя ур. (163), (164), (168), (166) и (162), можно привести тогда к такому виду:

$$\frac{Q_1}{T} dT - \frac{\delta_1 V}{T} dp - \delta M_1'' (\varphi' dc' - \varphi'' dc'') = 0.$$

Если для сокращения мы введем еще определенные конечные величины:

$$r_1 = \frac{Q_1}{\delta M_1''}, \quad v_1 = \frac{\delta_1 V}{\delta M_1''}, \quad (169)$$

т.-е. отношения поглощенного извне количества тепла и изменения объема системы к массе первого компонента, перешедшей при этом из первой фазы во вторую, то окончательно мы получим:

$$\frac{r_1}{T} dT - \frac{v_1}{T} dp - \varphi' dc' + \varphi'' dc'' = 0; \quad (170)$$

совершенно тем же способом, для перехода второго компонента из первой фазы во вторую, при соответственных обозначениях, получается:

$$\frac{r_2}{T} dT - \frac{v_2}{T} dp + \varphi' \frac{dc'}{c'} - \varphi'' \frac{dc''}{c''} = 0. \quad (171)$$

Четыре дифференциала: dT , dp , dc' и dc'' при каком угодно смещении равновесия, согласно правилу фаз, связаны этими двумя уравнениями.

§ 219. Чтобы дать пример применения этих законов, рассмотрим систему, состоящую из смеси двух компонентов (например воды и алкоголя), в двух фазах: жидкой (1) и парообразной (2). Тогда, по правилу фаз, из четырех переменных T , p , c' и c'' две определяются посредством двух других.

Дадим жидкой смеси, надлежащим притоком тепла извне, бесконечно медленно испаряться при постоянном давлении ($dp=0$); тогда для каждой температуры концентрации обеих фаз вполне определены; при продолжающемся притоке тепла и связанном с ним повышением температуры ($dT>0$), концентрации c и c' изменяются следующим образом:

$$\frac{dc'}{c'} = \frac{r_1 + c'' r_2}{c' - c''} \cdot \frac{dT}{T^2 \varphi'}; \quad (172)$$

$$\frac{dc''}{c''} = \frac{r_1 + c' r_2}{c' - c''} \cdot \frac{dT}{T^2 \varphi''}; \quad (173)$$

отсюда прежде всего следует, что концентрации c' и c'' всегда изменяются в одинаковом направлении, так как не только φ' и φ'' , но и r_1 и r_2 — теплоты испарения обоих компонентов — существенно положительны.

Примем далее, что $c'' > c'$; это можно сделать, не нарушая общности, так как указатель (1) всегда можно отнести к тому компоненту (например к воде), который входит в фазу (1) (жидкость) с большим процентным содержанием, чем в фазу (2) (пар), а указатель (2) — к тому компоненту (например к алкоголю), который в фазу (2) входит с большим процентным содержанием, чем в фазу (1), и который мы можем назвать летучим компонентом. Тогда последние уравнения показывают, что с повышением температуры концентрация более летучего компонента в обеих фазах одновременно понижается, так что, например, при продолжающейся перегонке смеси воды и алкоголя, содержание последнего как в перегоне, так и в остатке становится меньше с повышением температуры. Обстоятельство это объясняется тем, что отношение испаряющегося в какой-либо момент количества алкоголя к испаряющемуся одновременно количеству воды всегда больше c' , но меньше c'' , вследствие чего как жидкость ($dc' < 0$), так и пар ($dc'' < 0$) должны становиться беднее алкоголем.

При таком изобарном процессе испарения следует различать два случая, в зависимости от того, стремится ли концентрация c' , лежащая между 0 и c'' , в конце перегонки к 0 или к c'' . В первом случае, для $c' = 0$, все количество летучего компонента целиком переходит во вторую фазу, и в первой фазе остается менее летучий компонент, который можно довести до какой угодно степени чистоты. Это происходит, например, в случае воды и алкоголя. Во втором случае мы получаем при некоторой определенной температуре $c' = c''$. После этого, температура кипения не меняется с концентрацией, как мы это видим из двух последних уравнений; дальнейшее испарение происходит без повышения температуры, и при постоянном кипении смеси перегон и остаток все время имеют одинаковый процентный состав, например в случае воды и муравьиной кислоты они содержат около 80% кислоты (состав немного изменяется с изменением давления).

Итак, указанному составу смеси соответствует максимальное значение температуры кипения T :

$$\frac{dT}{dc'} = 0.$$

При перегонке любого раствора муравьиной кислоты в воде состав его всегда приближается с повышением температуры к этому пределу, все равно, исходим ли мы из раствора с большим или с меньшим содержанием кислоты (c') в жидкой фазе.

Так как концентрации в обеих фазах меняются в одинаковом направлении, то концентрации эти будут одновременно соответствовать содержанию кислоты большему или меньшему, чем 80%. В первом случае концентрация кислоты при перегонке в обеих фазах уменьшается, во втором—увеличивается. Далее, по ур. (172) и (173), в первом случае кислота является наиболее летучим компонентом, ($c'' > c'$), т.е. пар богаче кислотой чем жидкость, а во втором случае наоборот, более летучей является вода ($c' > c''$), т.е. жидкая фаза содержит больше кислоты, чем пар; с повышением температуры обе фазы обогащаются кислотой, пока ее содержание не достигнет 80%.

Уравнение $\frac{dT}{dc'} = 0$ удовлетворяется и в том случае, когда температура кипения, как функция концентраций, имеет минимум, как это наблюдается, например, для смеси воды и пропилового алкоголя. По ур. (172), и в этом случае $c' = c''$, так что такая смесь опять-таки обладает постоянной точкой кипения. Такой состав смеси, однако, в известном смысле неустойчив, а именно небольшого изменения концентраций в ту или другую сторону достаточно для того, чтобы при дальнейшей перегонке различие между концентрациями обеих фаз все увеличивалось, так как с перегонкой связано повышение температуры, и температура кипения в этом случае будет, следовательно, все удаляться от своего минимального значения, концентрации же—от состава постоянно кипящей смеси.

§ 219а. Если мы вызовем теперь испарение рассматриваемой жидкой смеси постепенным увеличением объема при постоянной температуре ($dT = 0$), то с уменьшением давления ($dp < 0$) концентрации будут меняться, согласно ур. (170) и (171), следующим образом:

$$\frac{dc'}{c'} = \frac{v_1 + c'' v_2}{c'' - c'} \cdot \frac{dp}{T\varphi'};$$

$$\frac{dc''}{c''} = \frac{v_1 + c' v_2}{c'' - c'} \cdot \frac{dp}{T\varphi''};$$

и здесь концентрации c' и c'' всегда изменяются одновременно в одном направлении, так как величины φ' и φ'' , как и изменения объема при испарении каждого из компонентов v_1 и v_2 , существенно положительны. Если мы положим вновь, как и раньше, $c'' > c'$, то при перегонке, связанной с понижением давления, обе фазы, как жидкость так и пар, становятся беднее наиболее летучим веществом, и это происходит до тех пор пока оно или совсем исчезнет из жидкой фазы ($c' = 0$), или пока состав обеих фаз не станет одинаковым ($c' = c''$), при чем дальнейшая перегонка уже не будет сопровождаться ни изменениями давления, ни изменениями концентрации. Все это вполне соответствует тому, что происходит при перегонке под постоянным давлением.

§ 219b. Ур. (172) и (173), очевидно, могут быть сохранены и для случая жидкой или твердой второй фазы, например для точки отвердевания какого-либо металлического сплава (скажем: висмута и свинца).

В этом случае температура затвердевания жидкого сплава повышается, когда жидкий сплав (первая фаза) обогащается легче затвердевающим компонентом (2); действительно, принимая, что $c'' > c'$, так как величины r_1 и r_2 обе отрицательны, мы получаем $\frac{dT}{dc'} > 0$. По тем же причинам температура замерзания соляного раствора, из которого вымерзает чистый лед, повышается, когда мы разбавляем раствор водой. В предельном случае, когда температура замерзания больше уже не изменяется с концентрацией ($\frac{dT}{dc'} = 0$), $c'' = c'$, т. е. сплав застывает без изменения своего состава (эвтектический сплав).

§ 220. Рассматривая дальнейшие приложения, остановимся на том частном случае, когда второй компонент содержится только в первой фазе:

$$c'' = 0,$$

а следовательно—и

$$dc'' = 0. \quad (174)$$

Первую составную часть, которая в первой фазе смешана со второй, а во второй фазе содержится в чистом виде, примем за растворитель, а вторую—за растворенное вещество (ср. далее

§ 249). В этом случае ур. (171) отпадает вовсе, а ур. (170) остается в таком виде:

$$\frac{r}{T^2} dT - \frac{v}{T} dp - \varphi dc = 0, \quad (175)$$

если мы для простоты отбросим указатели у r_1 , v_1 , φ' и c' . Рассмотрим сначала, раствор какой-либо нелетучей соли, находящийся в соприкосновении с паром чистого растворителя. Применим ур. (175) к трем частным случаям, соответствующим постоянству одной из трех следующих переменных: концентрации раствора c , температуры T и давления p , и будем исследовать в каждом случае зависимость остальных двух величин друг от друга.

§ 221. Постоянная концентрация. $dc = 0$.

Для зависимости давления пара от температуры мы имеем по ур. (175):

$$\left(\frac{\partial p}{T \partial}\right)_c = \frac{r}{T \cdot v}. \quad (176)$$

Здесь r можно назвать теплотой испарения раствора.

Если мы не хотим представлять ее себе в виде отношения двух бесконечно-малых величин, как это следует по ур. (169), а отнесем ее прямо к единице массы растворителя, то общее количество раствора надо представить себе настолько большим, чтобы удаление единицы массы растворителя не оказывало заметного влияния на его концентрацию. Величина v обычно может быть принята равной объему единицы массы пара. Если допустить, кроме того, для пара справедливость закона Бойля-Гей-Люссака, то получается:

$$v = \frac{R}{m} \frac{T}{p}, \quad (177)$$

и из последнего уравнения мы имеем:

$$r = \frac{R}{m} T^2 \left(\frac{\partial \log}{\partial T} \right)_c.$$

Величина r есть в то же время и то количество теплоты, которое отдается системой внешнему пространству, когда единица массы растворителя переходит из парообразного состояния, при постоянных T и p , в большое количество раствора концентрации c .

Вместо того, чтобы прямо переводить растворитель из парообразного состояния в раствор, можно сначала сгустить единицу массы пара в чистый жидкий растворитель, и затем разбавить им раствор.

Если в обоих случаях начальное и конечное состояния системы одинаковы, то по первому началу термодинамики сумма всей отданной системой теплоты и произведенной работы в обоих случаях одна и та же. Руководствуясь этими соображениями, мы можем найти „теплоту разведения“ раствора таким путем:

В первом случае для суммы отданной системой теплоты и произведенной работы, мы имеем:

$$r - pv = \frac{R}{m} T^2 \left(\frac{\partial \log p}{\partial T} \right)_c - pv.$$

Во втором случае, действуя точно так же, как описано в § 215, для суммы теплоты, отданной системой при сгущении и последующем разведении, и произведенной работы, мы получаем:

$$\frac{R}{m} T^2 \frac{d \log p_0}{dT} - p_0 v_0 + \Delta,$$

где p_0 — давление, а v_0 — удельный объем пара, находящегося при температуре T над чистым растворителем; Δ обозначает теплоту разведения раствора, т. е. тот тепловой эффект (отданное системой тепло), который соответствует прибавлению единицы массы растворителя к большому количеству раствора данной концентрации c . Но так как по первому началу термодинамики оба эти выражения равны, то применяя закон Бойля, мы получаем:

$$\Delta = \frac{R}{m} T^2 \left(\frac{\partial \log \frac{p}{p_0}}{\partial T} \right)_c. \quad (178)$$

Это — формула Кирхгофа для теплоты разведения.

Все неточности, допущенные при вычислении и происходящие от того, что пар рассматривался как идеальный газ, и что удельный объем его принимался очень большим сравнительно с удельным объемом воды, в случае надобности легко могут быть исправлены.

Сходство между выражением для теплоты разведения Δ и прежде приведенной формулой (161) для теплоты насыщения λ

единицы массы растворителя твердой солью—только внешнее; действительно, в первом случае мы имеем раствор совершенно произвольной концентрации, а потому и дифференцирование по температуре должно быть произведено при постоянном c , тогда как во втором случае концентрация насыщенного солью раствора с изменением температуры меняется вполне определенным образом.

§ 222. Так как при малых значениях c (разведенный раствор) теплота разведения Δ мала (§ 97), то, по ур. (178), для слабого раствора определенной концентрации отношение давления пара p к давлению пара над чистым растворителем p_0 почти не зависит от температуры (закон Бабо (Babo)).

§ 223. Постоянная температура. $dT = 0$.

По ур. (175), зависимость давления пара p от концентрации c раствора определяется соотношением:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = -\frac{Tp\varphi}{v}. \quad (179)$$

Пренебрегая удельным объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара и рассматривая пар как идеальный газ, молекулярный вес которого равен m , из ур. (177) мы получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = -\frac{mp\varphi}{R},$$

или

$$\left(\frac{\partial \log p}{\partial c}\right)_T = -\frac{m}{R}\varphi.$$

Но так как, согласно § 217, φ всегда положительно, то давление пара раствора всегда уменьшается с увеличением его концентрации; закон этот дает средство для решения вопроса о том, представляет ли данная жидкость раствор, или только эмульсию одного из компонентов в другом. В последнем случае число взвешенных в жидкости частиц не имеет никакого влияния на давление пара.

До тех пор пока не будет известна величина φ , нельзя придать зависимости давления пара от концентрации более явной формы.

§ 224. Для $c = 0$ (чистый растворитель) вновь пусть будет $p = p_0$. Для весьма малого значения c , p будет мало отличаться от p_0 , и можно положить:

$$\frac{\partial p}{\partial c} = \frac{p - p_0}{c - 0} = \frac{p - p_0}{c},$$

следовательно, по ур. (179):

$$p_0 - p = \frac{cT\varphi}{v}; \quad (180)$$

заменяем, как и раньше, v — объемом пара, принимаемого за идеальный газ (из ур. 177); тогда получается:

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{cT\varphi}{R}, \quad (181)$$

т.-е. относительное понижение давления пара пропорционально концентрации (слабого) раствора (закон Вюльнера (Wulffner)), более подробно см. § 270).

§ 225. Постоянное давление. $dp = 0$.

Зависимость температуры кипения от концентрации, по ур. (175), получается в таком виде:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_p = \frac{T\varphi}{r}. \quad (182)$$

Так как φ положительно, то температура кипения всегда повышается с увеличением концентрации.

Сравнивая это выражение с формулой (179) для понижения давления пара, для раствора произвольной концентрации мы получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_p : \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = -\frac{T\varphi}{r},$$

т.-е. при бесконечно-малом увеличении концентрации повышение температуры кипения (при постоянном давлении) так относится к понижению давления пара (при постоянной температуре), как произведение абсолютной температуры и удельного объема пара к скрытой теплоте испарения раствора.

Пользуясь тождеством, вполне аналогичным ур. (6),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_p : \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_c,$$

снова приходим непосредственно к ур. (176).

§ 226. Пусть для $c = 0$, $T = T_0$ (температура кипения чистого растворителя); тогда для малых c T очень близко к T_0 , и мы можем положить:

$$\frac{\partial T}{\partial c} = \frac{T - T_0}{c - 0} = \frac{T - T_0}{c}.$$

В этом случае ур. (182) перейдет в следующее:

$$T - T_o = \frac{cT_o\varphi}{r}, \quad (183)$$

таким образом повышение температуры кипения пропорционально концентрации раствора. (Подробнее см. § 269.)

§ 227. Рассмотрим тот случай, когда вторая фаза представляет собой чистый растворитель не в парообразном, а в твердом агрегатном состоянии, как это бывает, например, при замораживании водяного раствора соли, или при выпадении соли из насыщенного раствора. (В последнем случае мы должны, по определениям § 220, считать соль растворителем—1-й компонент, а воду—растворенным веществом—2-й компонент). Тогда можно вновь применить ур. (175), и снова могут быть исследованы три частных случая, в зависимости от того, исследуется ли изменение точки замерзания (насыщения) раствора определенной концентрации ($dc=0$) с изменением давления, или изменение давления, необходимое для того, чтобы раствор переменной концентрации замерзал (насыщался) при одной и той же постоянной температуре ($dT=0$), или наконец, перемещение точки замерзания (насыщения) раствора с концентрацией (при постоянном давлении $dp=0$). Для последнего случая, самого важного, обозначая температуру замерзания (насыщения) в отличие от температуры кипения через T' , мы получаем из ур. (175):

$$\left(\frac{\partial T'}{\partial c}\right)_p = \frac{T'\varphi}{r'}, \quad (184)$$

где r' обозначает количество тепла, поглощающееся извне при выпадении единицы массы растворителя (лед, соль) из большого количества раствора концентрации c . Обычно теплота замерзания раствора (r') отрицательна; поэтому точка замерзания всегда понижается с возрастающим содержанием соли.

Далее, если теплота выпадения соли из раствора (r') отрицательна, то температура насыщения раствора (T') падает с возрастанием содержания воды в растворе c , т.-е. повышается с увеличением концентрации соли. В противном случае температура насыщения падает с увеличением содержания соли. Если мы для насыщенного солью раствора хотим через c обозначить содержание

не воды, а соли в растворе, то, согласно определению s в выражении (162) и φ в выражении (165), s в последней формуле следует заменить через $\frac{1}{c}$, и вместо φ написать $s\varphi$, после чего получается:

$$\left(\frac{\partial T'}{\partial c}\right)_p = -\frac{T'^0 \varphi}{cr'} \quad (185)$$

Здесь s и φ имеют то же значение, что и в формуле (184), относящейся к точке замерзания раствора.

§ 228. Для $c=0$ имеем $T' = T'_0$ (температура замерзания чистого растворителя); для малых c , T' мало отличается от T'_0 , и мы можем написать:

$$\frac{\partial T'}{\partial c} = \frac{T' - T'_0}{c - 0} = \frac{T' - T'_0}{c},$$

так что ур. (184) переходит в следующее:

$$T' - T'_0 = \frac{c T'^0 \varphi}{r'}, \quad (186)$$

т. е. изменение температуры замерзания пропорционально концентрации раствора. Подробнее см. § 269.

§ 229. Постоянно встречающаяся в наших формулах положительная величина φ имеет для раствора при данных c , T и p вполне определенное значение, независящее, что особенно важно, от свойств второй фазы. Благодаря этому обстоятельству последние выведенные нами формулы связывают между собою, в самом общем виде, законы понижения давления пара, повышения точки кипения, понижения точки замерзания и изменения температуры насыщения растворов. Таким образом для данного раствора достаточно произвести ряд измерений, применительно к одному из этих законов, и вычислить значение φ , чтобы можно было вывести и все остальные законы.

Рассмотрим еще один случай, в котором та же величина φ имеет опять-таки решающее значение, а именно, исследуем состояние равновесия жидкого раствора, находящегося рядом с чистым растворителем, но не в твердом или газообразном, а также в жидком состоянии. Раствор и чистый растворитель свободно не соприкасаются, так как в этом случае равновесие было бы невоз-

можно; они разделены перегородкой, проницаемой только для растворителя, но непроницаемой для растворенного вещества. Такая „полупроницаемая“ перегородка не может быть осуществлена с абсолютным совершенством ни для какого раствора, как это следует из теоретических соображений, изложенных далее в § 259; оказывается, что растворенное вещество всегда диффундирует через вещество перегородки с конечной скоростью, хотя в известных случаях скорость эта чрезвычайно мала. Но само собой разумеется, что, не нарушая законов термодинамики, мы можем принять скорость диффузии растворенного вещества сквозь перегородку сколь угодно малой сравнительно со скоростью диффузии растворителя; это допущение оправдывается тем, что для многих веществ свойство полупроницаемости осуществлено практически с весьма большим приближением. Поэтому и ошибка, происходящая от того, что скорость диффузии растворенного вещества через перегородку прямо принимается равной нулю, падает ниже всякого доступного измерению предела так же, как и совершенно подобная же ошибка, заключающаяся в сделанном нами допущении, что соль совсем не испаряется и совсем не вымерзает из раствора; действительно, строго говоря, и это предположение непозволительно (§ 259).

Условие равновесия двух фаз, разделенных полупроницаемой перегородкой, легко получается из общего условия термодинамического равновесия. Так же, как и в ур. (145), мы имеем:

$$\delta\Phi' + \delta\Phi'' = 0, \quad (187)$$

это условие должно быть справедливо для всякого возможного изменения состояния, при котором температура и давление каждой фазы остаются неизменными. Единственное отличие от случая свободных поверхностей соприкосновения заключается здесь в том, что вследствие существования перегородки, давление во второй фазе p'' может отличаться от давления в первой фазе p' ; под давлением мы будем подразумевать, как всегда, обычное гидростатическое давление, измеряемое манометром.

Приведенное выше условие равновесия получается непосредственно из общего ур. (76), если для внешней работы мы поставим в последнее, вместо выражения (78), значение:

$$A = -p'\delta V' - p''\delta V''.$$

Остальные следствия, получаемые из ур. (187), совпадают с выведенными ранее для свободных поверхностей раздела. Прежде всего, в соответствии с ур. (163), имеем для какого угодно смещения равновесия:

$$\frac{\varphi}{T} dT - \frac{\delta V'}{T} dp' - \frac{\delta V''}{T} dp'' + dM'_1 \delta \frac{\partial \Phi'}{\partial M'_1} + dM'_2 \delta \frac{\partial \Phi'}{\partial M'_2} + \dots = 0.$$

Далее, принимая во внимание, что второй компонент находится только в первой фазе, вместо ур. (175) получаем следующее:

$$\frac{r}{T} dT - \frac{v'}{T} dp' - \frac{v''}{T} dp'' - \varphi dc = 0. \quad (188)$$

Здесь, как и в § 221, r есть „теплота выделения“ растворителя из раствора, т.е. то количество тепла, которое должно быть поглощено извне, чтобы при постоянных T , p' и p'' единица массы растворителя могла перейти из большого количества раствора сквозь полупроницаемую перегородку к чистому растворителю. Далее, v' — есть изменение объема раствора (отрицательное), а v'' — соответствующее тому же процессу изменение объема соприкасающегося с ним растворителя (положительное). Итак, в условии равновесия (188) из четырех переменных T , p' , p'' и c , три произвольны, и только четвертая определяется посредством первых трех.

Пусть давление p'' в чистом растворителе будет задано неизменным, и равным, например, давлению одной атмосферы, тогда мы имеем $dp'' = 0$. Положим далее $dT = 0$, а dc примем отличным от нуля, т.е. будем рассматривать растворы разной концентрации при постоянной температуре и постоянном давлении в соприкасающемся с ними чистом растворителе. Тогда из ур. (188) получаем:

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial c} \right)_T = - \frac{T\varphi}{v'}.$$

Так как φ всегда > 0 , а $v' < 0$, то давление внутри раствора p' возрастает с увеличением его концентрации.

Назовем разность давлений в обеих фазах

$$p' - p'' = P$$

осмотическим давлением" раствора. Так как p'' принято постоянным, мы можем написать:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial c}\right)_T = -\frac{F\varphi}{v'}. \quad (189)$$

Отсюда мы видим, что осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации, и так как разность $p' - p''$ должна обратиться в нуль при $c = 0$, то осмотическое давление всегда положительно.

Для малых значений c мы имеем:

$$\frac{\partial P}{\partial c} = \frac{P-0}{c-0} = \frac{P}{c},$$

и v' приближенно равно удельному объему раствора. Отсюда, по ур. (189), мы получаем:

$$P = \frac{cF\varphi}{v}, \quad (190)$$

где v есть удельный объем раствора. Подробнее см. § 272.

Таким образом и законы осмотического давления сведены к той же величине φ , которая входит и в законы понижения давления пара, повышения точки кипения и т. д. Иными словами, мы можем сказать, что все указанные законы сводятся к законам осмотического давления; чтобы убедиться в этом, достаточно исключить φ из ур. (189) и любого из предыдущих уравнений. Особенного внимания заслуживает то обстоятельство, что все эти законности совершенно независимы от каких бы то ни было молекулярно-кинетических предположений и допущений, хотя они и сыграли важную роль в истории развития теории растворов.

§ 230. Законы равновесия для различных систем, удовлетворяющих условиям § 220, нами сведены к одной только величине φ , характерной для термодинамических свойств раствора. Не составит трудности вывести соответствующие теоремы и для случая, когда растворенное вещество находится также и во второй фазе. В этом случае, основываясь на двух ур. (170) и (171), мы найдем, что отдельные зависимости определяются двумя величинами φ' и φ'' . Для того, чтобы ближе подойти к определению величин φ , надо распространить на жидкое состояние понятие молекулярного веса, применявшееся нами пока только

к газообразному агрегатному состоянию. Это и сделано в обеих последующих главах, при чем оказывается, что такой путь намечается всей предыдущей системой термодинамики.

§ 231. Таким же точно способом, каким условия равновесия (170) и (171) получены для случая двух компонентов в двух фазах из общего ур. (153), может быть выведено и условие равновесия для самого общего случая. В заключение мы приведем здесь вкратце результат, относящийся к общему случаю системы из α компонентов в β фазах.

Обозначим, как и в ур. (162), концентрации компонентов в отдельных фазах, отнесенные к некоторому определенному компоненту (1), через:

$$\begin{aligned} \frac{M_2'}{M_1'} &= c_2', & \frac{M_3'}{M_1'} &= c_3', & \frac{M_4'}{M_1'} &= c_4', & \dots \\ \frac{M_2''}{M_1''} &= c_2'', & \frac{M_3''}{M_1''} &= c_3'', & \frac{M_4''}{M_1''} &= c_4'', & \dots \end{aligned}$$

Тогда, при бесконечно-малом изменении состояния системы dT , dp , dc_2' , dc_3' , dc_4' ... dc_2'' , dc_3'' ... условие равновесия по отношению к переходу компонента (1) из фазы (') в фазу (") выразится в таком виде:

$$\frac{r_1}{T} dT - \frac{V_1}{T} dp + (\varphi_2'' dc_2'' - \varphi_2' dc_2') + (\varphi_3'' dc_3'' - \varphi_3' dc_3') + \dots = 0,$$

где, аналогично ур. (165):

$$\begin{aligned} \varphi_2' &= M_1' \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'}, & \varphi_3' &= M_1' \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1' \partial M_3'}, & \dots \\ \varphi_2'' &= M_1'' \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1'' \partial M_2''}, & \varphi_3'' &= M_1'' \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1'' \partial M_3''}, & \dots \end{aligned}$$

а r_1 и V_1 обозначают количества поглощенного тепла и изменение объема системы при изобарно-изотермическом переходе единицы массы компонента (1) из большого количества фазы (') в большое количество фазы (") (сравни. § 221).

Таким образом для каждого возможного перехода любого компонента из одной фазы в другую всегда может быть установлено соответствующее условие равновесия.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

ГАЗООБРАЗНАЯ СИСТЕМА.

§ 232. Соотношения между различными величинами при термодинамическом равновесии, выведенные выше из общего условия (79), по существу основаны на зависимости от температуры и давления некоторой функции Φ , которая является характеристической для равновесия при данных T и p ; зависимость эта выражена в уравнениях (79 b). Однако полный ответ на все вопросы, касающиеся равновесия, становится возможным только тогда, когда известна зависимость функции Φ и от масс компонентов находящихся в отдельных фазах; для этого необходимо, однако, ввести понятие о молекулярном весе. Так как при изучении свойств идеальных газов мы уже определили, пользуясь законом Авогадро, молекулярный вес химически-однородного газа и число грамм-молекул газовой смеси, то здесь мы начнем с исследования системы, представляющей только одну газообразную фазу.

Задача будет вполне решена, если мы выразим Φ в функции от всех независимых переменных, т.-е. от температуры T , давления p , и чисел всех разнородных молекул, входящих в смесь: $n_1, n_2, \dots$

Так как, согласно ур. (75), мы имеем всегда:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T},$$

то задача сводится к нахождению энтропии газовой смеси S , энергии U и объема V — в функции указанных переменных. Она разрешима в самом общем виде, если допустить, что к смеси применимы законы идеальных газов; во многих случаях это не ведет к значительным ошибкам; чтобы освободиться от этого ограничения, надо определить посредством особых измерений значения величин S , U и V . Здесь мы сохраним допущение применимости законов идеальных газов.

§ 233. Прежде всего объем смеси V определяется законом Бойля-Гей-Люссака-Дальтона, так как, по ур. (16):

$$V = \frac{RT}{p} (n_1 + n_2 + \dots) = \frac{RT}{p} \sum n_i. \quad (191)$$

Далее, энергия газовой смеси U получается из энергий отдельных газов при помощи первого начала термодинамики; по первому началу, если на систему не производится внешнего воздействия, энергия ее остается неизменной, какие бы внутренние изменения при этом ни происходили. Но если мы предоставим произвольному числу газов, находящихся при одинаковой температуре T и под одинаковым давлением p , диффундировать друг в друга при постоянных T и p , то опыт показывает, что в системе не происходит ни изменения общего объема, ни поглощения тепла извне. Следовательно, механический эквивалент внешних действий равен при этом нулю, и энергия системы сохраняет свое начальное значение неизменным до полного окончания процесса диффузии. Итак, энергия смеси идеальных газов равна сумме энергий отдельных газов, взятых при той же температуре и том же давлении. Но энергия одного идеального газа с числом n_i грамм-молекул зависит только от температуры, и, по ур. (35):

$$U_i = n_i (Cv_i T + b_i), \quad (192)$$

где Cv_i — молекулярная теплоемкость газа при постоянном объеме, а b_i — некоторая постоянная. Следовательно, общая энергия смеси определяется уравнением:

$$U = \sum n_i (Cv_i T + b_i). \quad (193)$$

§ 234. Надо определить еще энтропию S газовой смеси, в функции T , p и чисел грамм-молекул $n_1, n_2, \dots$. Зависимость S от T и p может быть найдена по ур. (60), исходя из U и V :

$$dS = \frac{dU + p dV}{T},$$

при чем дифференциалы относятся только к изменениям T и p , но не к изменению числа грамм-молекул.

По уравнению (193):

$$dU = \sum n_i Cv_i dT,$$

а по ур. (191):

$$dV = R \sum n_i d\left(\frac{T}{p}\right);$$

следовательно, подставляя, получаем для dS выражение:

$$dS = \sum n_i \left(C_{v_i} \frac{dT}{T} + R \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \right),$$

или, так как по ур. (33),

$$C_{v_i} + R = C_{p_i},$$

$$dS = \sum n_i \left(C_{p_i} \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \right),$$

то, интегрируя это выражение по T и p , мы получаем окончательно:

$$S = \sum n_i (C_{p_i} \log T - R \log p + k_i) + C. \quad (194)$$

В это уравнение, кроме постоянных интегрирования $k_1, k_2, k_3 \dots$, зависящих от природы отдельных газов и от единиц измерения, выбранных для T и p , входит еще отдельно постоянная интегрирования C . Действительно, постоянные $k_1, k_2 \dots$ дают для энтропии линейную зависимость от чисел грамм-молекул $n_1, n_2 \dots$, в то время как постоянная C находится в более сложной зависимости от состава смеси; определение этой зависимости и составляет важнейшую часть нашей задачи.

Значение C может быть найдено применением второго начала термодинамики к какому-либо известному обратимому процессу, производящему изменение состава смеси. Мы будем производить этот процесс так, чтобы он не сопровождался никакими внешними воздействиями, — ни затратой работы, ни поглощением тепла; тогда энтропия системы остается во время всего процесса постоянной.

Однако процесс диффузии, которым мы уже пользовались для определения энергии U газовой смеси, не может быть применен для этого случая, так как уже теперь легко предвидеть, что он необратим (как это будет показано в § 238), и что, следовательно, энтропия системы при диффузии будет увеличиваться. Обратимый же процесс, изменяющий состав газовой смеси, можно

произвести, пользуясь полупроницаемой перегородкой; применение такой перегородки уже описано и оправдано нами в § 229.

§ 235. Чтобы применить обратимый процесс, осуществляющийся при помощи полупроницаемой перегородки, надо прежде всего знать условия термодинамического равновесия по обеим сторонам перегородки для газа, способного через нее проникать. Понятно, что для всякого другого газа в этом случае вообще нет никакого особого условия равновесия, так как для него перегородка ничем не отличается от обыкновенной стенки.

Опытным путем получается следующий простой закон: газ, проникающий через перегородку, находится с обеих сторон в равновесии тогда, когда парциальные давления его по обеим сторонам равны: равновесие совершенно не зависит от присутствия по обеим сторонам каких угодно других газов. Понятно, что этот закон не вытекает из предыдущего, как необходимое следствие, но он очевиден непосредственно по своей простоте, и подтверждается во всех, впрочем, немногочисленных случаях, допускающих непосредственную его проверку.

Эта проверка приводит к поразительным результатам и может быть сделана, например, таким способом. Раскаленный платиновый листок проницаем для водорода и непроницаем для воздуха; следовательно, если мы под давлением, близким к атмосферному, наполним чистым водородом сосуд, в стенку которого вделан платиновый листок, и, закрыв его герметически, накалим платину, то находящийся в сосуде водород будет диффундировать против атмосферного давления во внешний воздух; это будет происходить до тех пор пока весь водород не выйдет из сосуда; но так как, с другой стороны, воздух не может проникнуть в сосуд, то в нем должна вскоре оказаться полная пустота¹⁾.

¹⁾ Этот вывод был проверен мной в физическом институте Мюнхенского Университета зимой 1882—1883 г., и подтвердился настолько, насколько этого можно было ожидать при неизбежных отступлениях от идеальных допущений. Так как это исследование не было еще нигде опубликовано, то мы можем привести здесь краткое его описание. Прямоугольная стеклянная трубка с внутренним диаметром около 5 мм, со стеклянным крапом на конце, выдутая посередине в небольшой шарик, была скреплена сургутом с платиновой трубкой, около 10 см длиной, закрытой с одного конца. Воздух из трубки был выкачен через кран посредством ртутного насоса, после чего трубка была наполнена водородом при обыкновенном давлении; кран был закрыт, и платиновая трубка накалялась на Бунзеновской горелке; для того, чтобы от нагревания не размягчался сургут в месте соединения платиновой трубки со стеклянной, это место покрывалось струей воды из водопровода. Приблизительно после четы-

§ 236. Указанным свойством полупроницаемых перегородок можно воспользоваться для того, чтобы самым простым, обратимым способом отделить друг от друга компоненты газовой смеси. Рассмотрим следующий случай.

В цилиндрическом сосуде находятся 4 поршня: два из них A и A' неподвижны, а два других B и B' могут передвигаться,

но только так, что расстояние BB' всегда равно расстоянию AA' , что обозначено на рис. 5 двумя скобками. A' и B — дно и крышка всего сосуда — непроницаемы для всех веществ; A и B' полупроницаемы, при чем A пропускает только газ (1), а B' — только газ (2). В пространстве над B — пустота.

В начале процесса поршень B прижат к A , а B' — к A' , а в промежуточном пространстве находится смесь обоих газов (1) и (2). Пусть теперь поршень B и вместе с ним B' бесконечно медленно

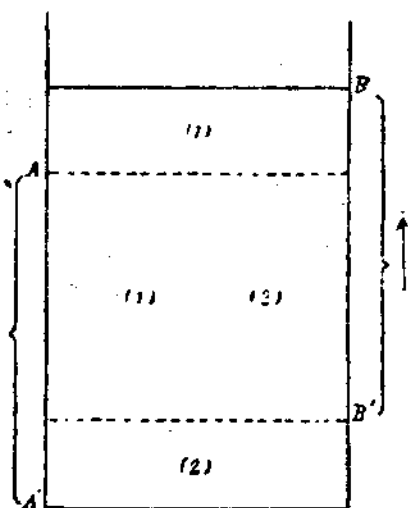


Рис. 5.

поднимаются; тогда газ (1) проникает в пространство, образуемое между B и A , а газ (2) — в пространство между B' и A' . Когда B' дойдет до A , оба газа окажутся вполне разделенными.

Вычислим теперь внешнюю работу, совершенную во время процесса. Так как наружное пространство пусто, то на подвижной поршень B действует только давление газа (1) (вверх); на второй подвижной поршень B' действует вниз парциальное давление газа (1) в смеси. Но по предыдущему параграфу первое давление при равновесии равно последнему, и так как оба поршня B и B' проходят одинаковые пути, вся работа, совершенная над

реш часов накалывания, трубка была снята, охлаждена до комнатной температуры и кран был открыт под ртутью, ртуть быстро поднялась и заполнила почти всю трубку, — доказательство того, что газ в трубке до известной степени разрежился.

поршнями, равна нулю. Если мы предположим далее, что поглощения тепла извне не происходит, то, по первому началу термодинамики, энергия системы остается постоянной; но по уравнению (193) энергия как отдельных газов, так и их смеси зависит только от температуры; следовательно, и температура системы остается во всех ее частях постоянной.

Процесс, произведенный бесконечно медленно, обратим, и при отсутствии всякого внешнего воздействия, энтропия в начальном состоянии равна энтропии в конечном состоянии, т. - е. энтропия смеси равна сумме энтропий отдельных газов, когда каждый из них при той же температуре занимает объем всей смеси. В таком обобщенном виде, для случая смеси произвольного числа отдельных газов, эта теорема была впервые установлена Гиббсом.

§ 237. Для энтропии химически однородного газа с массой M и молекулярным весом m мы уже нашли выражение (52):

$$M \left(\frac{C_v}{m} \log T + \frac{R}{m} \log v + \text{const} \right),$$

если, как и прежде, через C_v мы будем обозначать молекулярную теплоемкость. По законам идеальных газов, для объема v единицы массы мы получаем:

$$v = \frac{R}{m} \frac{T}{p},$$

так что энтропия, при числе грамм-молекул равном $n = \frac{M}{m}$, будет равна:

$$\left(C_v \log T - R \log \frac{T}{p} + k \right) = n (C_p \log T - R \log p + k),$$

где член $C \log \frac{R}{m}$ включен в постоянную k . Теорема Гиббса дает для энтропии всей смеси выражение

$$S = \sum n_i (C_p \log T - R \log p_i + k_i);$$

здесь p_i — давление газа (1), которое он производил бы, если бы один занимал объем всей смеси, т. - е. его парциальное давление в смеси.

Но, по ур. (8), сумма всех парциальных давлений $p_1 + p_2 + \dots$ представляет общее давление смеси p , и так

как, по § 40, парциальные давления относятся друг к другу, как числа грамм-молекул соответствующих компонентов смеси,

$$p_1 : p_2 : \dots = n_1 : n_2 : \dots$$

то

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots} \cdot p;$$

$$p_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots} \cdot p;$$

или же, если мы для простоты введем концентрацию отдельных компонентов в смеси,

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots}, \quad (196)$$

то мы получим:

$$p_1 = c_1 p, \quad p_2 = c_2 p \dots$$

Итак, окончательно, энтропия смеси выражается в функции T , p , и чисел грамм-молекул n следующим уравнением:

$$S = \sum n_i [C_{pi} \log T - R \log (c_i p) + k_i]. \quad (197)$$

Сравнивая это уравнение с выражением (194), полученным для энтропии смеси, мы находим для постоянной интегрирования, остававшейся раньше неопределенной, выражение:

$$C = -R \sum n_i \log c_i. \quad (198)$$

§ 238. После того как установлено выражение для энтропии газовой смеси, является возможность определить, насколько увеличивается энтропия системы газов при их диффузии. В простейшем случае диффундируют два газа с числами грамм-молекул n_1 и n_2 , и с одинаковыми T и p , при чем температура и давление во время процесса остаются постоянными. До начала диффузии, энтропия системы равна сумме энтропий отдельных газов, т.-е., по ур. (195):

$$n_1(C_{p1} \log T - R \log p + k_1) + n_2(C_{p2} \log T - R \log p + k_2);$$

по окончании процесса диффузии, для энтропии смеси, по ур. (197), мы получаем:

$$n_1[C_{p1}\log T - R\log(c_1p) + k_1] + n_2[C_{p2}\log T - R\log(c_2p) + k_2],$$

следовательно, изменение энтропии системы равно:

$$-n_1R\log c_1 - n_2R\log c_2.$$

Принимая во внимание ур. (196), мы видим, что эта величина существенно положительна; отсюда следует, что процесс диффузии всегда необратим.

Заметим, что увеличение энтропии, происходящее при диффузии, зависит только от числа грамм-молекул диффундирующих газов, но не от их природы, например от их молекулярного веса. Следовательно, увеличение энтропии при диффузии совершенно не зависит от большего или меньшего химического „сходства“ обоих газов. Но если мы возьмем оба газа совершенно тождественными, то увеличение энтропии будет, очевидно, равняться нулю, так как в этом случае никакого изменения состояния системы вообще не произойдет. Отсюда следует, что химическое различие двух газов, или вообще двух веществ, не может быть представлено непрерывно изменяющейся величиной, но что в данном случае можно говорить об отношениях, изменяющихся скачками: о равенстве, или неравенстве. В этом обстоятельстве и заключается коренное различие между химическими и физическими свойствами, так как последние всегда должны рассматриваться, как изменяющиеся непрерывно. (Ср. примечание к § 35.)

§ 239. С помощью найденных выражений энтропии газовой смеси S (197), ее энергии U (193) и объема V (191), получается искомая функция Φ из ур. (175):

$$\Phi = \sum n_i [C_{p1}\log T - R\log(c_1p) + k_1 - Cv_1 - \frac{b_1}{T} - R].$$

Если для сокращения мы положим:

$$k_1 - Cv_1 - R = k_1 - C_{p1} = a_1, \quad (198a)$$

а величину, зависящую только от T и p , но не от числа грамм-молекул, обозначим через φ_1

$$C_{p1}\log T - \frac{b_1}{T} - R\log p + a_1 = \varphi_1, \quad (199)$$

то мы получим

$$\Phi = \sum n_i(\varphi_i - R \log c_i). \quad (199a)$$

§ 240. Теперь мы можем перейти к выводу условий равновесия. Если в газовой смеси возможен химический процесс, при котором все числа $n_1, n_2, \dots$ одновременно изменяются на $\delta n_1, \delta n_2, \dots$, то равновесие для этого процесса будет иметь место в том случае, когда при $\delta T = 0$ и $\delta p = 0$

$$\delta \Phi = 0,$$

или когда:

$$\sum (\varphi_i - R \log c_i) \delta n_i + \sum n_i \delta (\varphi_i - R \log c_i) = 0. \quad (200)$$

Так как величины $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ зависят только от T и p , то $\delta \varphi_1 = \delta \varphi_2 = \dots = 0$. Далее мы имеем:

$$n_1 \delta \log c_1 + n_2 \delta \log c_2 + \dots = \frac{n_1}{c_1} \delta c_1 + \frac{n_2}{c_2} \delta c_2 + \dots$$

или, по ур. (196),

$$= (n_1 + n_2 + \dots) (\delta c_1 + \delta c_2 + \dots) = 0,$$

так как

$$c_1 + c_2 + \dots = 1.$$

Поэтому, условие равновесия получается в таком виде:

$$\sum (\varphi_i - R \log c_i) \delta n_i = 0.$$

Так как в это уравнение входят не абсолютные значения бесконечно-малых вариаций δn_i , а только их отношения, то мы положим:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \dots = \nu_1 : \nu_2 : \dots \quad (201)$$

и под $\nu_1, \nu_2, \dots$ будем понимать числа грамм-молекул, одновременно принимающие участие в исследуемом химическом процессе; это суть простые целые числа, положительные или отрицательные, в зависимости от того, образуется ли или разрушается при реакции рассматриваемое вещество. Для условия равновесия получается таким образом уравнение:

$$\sum (\varphi_i - R \log c_i) \nu_i = 0,$$

или

$$\nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \dots = \frac{\nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \dots}{R} = \log K;$$

$\log K$, член, стоящий с правой стороны уравнения, зависит только от температуры и давления; таким образом условие равновесия при постоянных T и p сводится к определенному соотношению между концентрациями различных компонентов.

§ 241. Введем в наши равенства значения величин $\varphi_1, \varphi_2, \dots$. Для сокращения воспользуемся следующими обозначениями постоянных:

$$\nu_1 + \nu_2 + \dots = \nu, \quad (201a)$$

$$\frac{\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \dots}{R} = \log A, \quad (201b)$$

$$\frac{\nu_1 b_1 + \nu_2 b_2 + \dots}{R} = B, \quad (202)$$

$$\frac{\nu_1 C_{p1} + \nu_2 C_{p2} + \dots}{R} = C, \quad (203)$$

Принимая во внимание ур. (199), мы получаем условие равновесия в следующем виде:

$$\nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \dots = \log A + C \log T - \frac{B}{T} - \nu \log p = \log K,$$

или, окончательно,—

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots = A e^{-\frac{B}{T}} T^C p^{-\nu} = K. \quad (203a)$$

§ 242. Уравнение это может быть еще упрощено, исходя из этого экспериментального положения, по которому атомная теплоемкость какого-либо химического элемента одинакова во всех разнообразных его соединениях. Действительно, согласно ур. (203), RC выражает изменение суммы молекулярных теплоемкостей при постоянном давлении или теплоемкости всей системы ($\nu_1 C_{p1} + \nu_2 C_{p2} + \dots$), соответствующее данному химическому процессу. Но так как молекулярная теплоемкость при постоянном объеме всегда равна сумме атомных теплоемкостей, то теплоемкость при постоянном объеме всей системы, как сумма всех атомных теплоемкостей, должна оставаться неизменной, и

$$\nu_1 C_{v1} + \nu_2 C_{v2} + \dots = 0;$$

следовательно:

$$C = \nu_1 + \nu_2 + \dots = \nu.$$

Однако допущение это не будет принято нами в дальнейшем, так как, вообще говоря, оно не оправдывается с достаточной точностью.

§ 243. На основании ур. (203а), влияние давления на состояние равновесия зависит только от числа $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots$, показывающего в какой степени изменяется общее число молекул смеси, а следовательно, и объем ее, при исследуемом химическом превращении; если объем не изменяется при реакции, как в разобранный далее примере диссоциации молекулярного водорода, то равновесие не зависит от давления.

Влияние температуры обуславливается двумя константами B и C ; обе они находятся в тесной связи с величиной теплового эффекта реакции. Действительно, по первому началу термодинамики, количество тепла, полученное системой извне при бесконечно-малом изменении состояния, выразится равенством:

$$Q = \delta U + p \delta V,$$

но так как p и T постоянны, то, по ур. (193) и (191), мы имеем:

$$Q = \sum (CvT + b_1 + RT) \delta n_1 = \sum (Cp_1T + b_1) \delta n_1.$$

Отнесем тепловой эффект реакции не к бесконечно-малым δn_1 , а, согласно соотношениям (201), к простым целым числам ν . Мы получим тогда для поглощенного системой извне конечного количества тепла следующее выражение:

$$r = \sum (Cp_1T + b_1) \nu_1$$

или, по ур. (202) и (203),

$$r = R(B + CT),$$

а в калориях, по (34),

$$r = 1,985 \cdot (B + CT) \text{ кал.}$$

Таким образом тепловой эффект химической реакции в системе, сплошь газообразной до и после химического превращения, совершенно не зависит от давления, и линейно изменяется с температурой.

§ 244. Прежде чем приложить условия равновесия к нескольким частным случаям, сопоставим еще раз основные уравнения для более удобного их обзора.

Пусть в газообразной системе:

$$n_1 m_1, n_2 m_2, n_3 m_3 \dots$$

(n —числа грамм-молекул, m —молекулярные веса) будет возможен какой-либо химический процесс, характеризующийся одновременными изменениями молярных чисел:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \dots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \dots$$

(ν —простые целые, положительные или отрицательные числа), далее пусть:

$$\nu_1 + \nu_2 + \dots = \nu.$$

По ур. (203а), для равновесия необходимо, чтобы концентрации:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots}, c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots} \dots$$

удовлетворяли условию:

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \dots = A e^{-\frac{B}{T}} T^C p^{-\nu}. \quad (204)$$

При постоянных температуре и давлении количество тепла, поглощенное извне в данном процессе при изменении числа грамм-молекул на ν , будет:

$$r = 1,985(B + CT) \text{ кал.}, \quad (205)$$

а для происходящего при этом изменении объема, мы имеем:

$$v = R\nu \frac{T}{p}. \quad (206)$$

§ 245. Диссоциация иодистого водорода. Так как иодистый водород всегда до известной степени разлагается на водород и пары иода, то рассматриваемая система состоит из трех родов молекул:

$$n_1 HJ, n_2 H_2, n_3 J_2,$$

с концентрациями:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3}, \quad c_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}.$$

Химическое изменение заключается в том, что две молекулы HJ переходят в одну молекулу H_2 и одну молекулу J_2 ; следовательно,

$$\nu_1 = -2, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 0.$$

По ур. (204), в состоянии равновесия мы имеем:

$$C_1^{-2} C_2^1 C_3^1 = A e^{-\frac{B}{T}} T^C$$

или

$$\frac{c_2 c_3}{c_1^2} = \frac{n_2 n_3}{n_1^2} + A e^{-\frac{B}{T}} T^C. \quad (207)$$

Так как число атомов водорода ($n_1 + 2n_2$) и число атомов иода ($n_1 + 2n_3$), заключающихся во всей системе, предполагается известным, одно ур. (207) достаточно для определения при данной температуре всех трех величин n_1 , n_2 и n_3 . Давление в этом случае не оказывает никакого влияния на равновесие, что подтверждается новейшими исследованиями Боденштейна (M. Bodenstein).

Для вычисления постоянных A , B и C могут служить измерения степени диссоциации при трех различных температурах; тогда для какой угодно смеси иодистого водорода, водорода и паров иода, даже и в том случае, когда водород и иод находятся не в эквивалентных количествах, ур. (207) будет численно определять состояние равновесия при всякой температуре. Уравнение же (205) даст для каждой температуры теплоту диссоциации при разложении двух молекул иодистого водорода на одну молекулу водорода и одну — иода.

§ 246. Диссоциация паров воды. При высоких температурах пары воды заметно разлагаются; в данном случае получается система, состоящая из двух родов молекул:

$$n_1 J_2, \quad n_2 J,$$

с концентрациями:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

химическое изменение состоит в разложении молекулы J_2 на две молекулы J ; следовательно

$$\nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 2, \quad \nu = \nu_1 + \nu_2 = 1,$$

и, по ур. (204), для состояния равновесия мы имеем:

$$C_1^{-1} C_2^2 = \frac{n_2^2}{n_1(n_1 + n_2)} = A' e^{-\frac{B}{T}} \frac{G'}{p}. \quad (208)$$

§ 247. Так как, по ур. (208), концентрация одноатомных молекул воды не становится равной нулю даже и при низких температурах, но всегда сохраняет конечное, хотя бы и малое значение, то, строго говоря, диссоциация паров воды должна быть принята во внимание и в уже разобранном случае диссоциации водистого водорода (§ 245). Практического значения это иметь не будет, однако, вследствие принципиального интереса этой задачи, мы приведем здесь ее более строгое теоретическое решение.

Система состоит из четырех родов молекул:

$$n_1 HJ, \quad n_2 H_2, \quad n_3 J_2, \quad n_4 J,$$

концентрации которых равны:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4},$$

$$c_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}, \quad c_4 = \frac{n_4}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}.$$

В этом случае возможны два химических процесса, а именно:

$$1. \quad \nu_1 = -2, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 0, \quad \nu = 0,$$

$$2. \quad \nu'_1 = 0, \quad \nu'_2 = 0, \quad \nu'_3 = -1, \quad \nu'_4 = 2, \quad \nu' = 1.$$

Для каждого из этих процессов, равновесие устанавливается, когда, согласно ур. (204),

$$1. \ c_1^{v_1} c_2^{v_2} c_3^{v_3} c_4^{v_4} = \frac{c_1 c_2}{c_1^2} = \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = A e^{-\frac{B}{T} T^C};$$

$$2. \ c_1^{v_1'} c_2^{v_2'} c_3^{v_3'} c_4^{v_4'} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_1}{n_2(n_1+n_2+n_3+n_4)} = A' e^{-\frac{T^C}{p}}.$$

Если мы предположим известным общее число водородных $(n_1 + 2n_2)$ и родных $(n_1 + 2n_3 + n_4)$ атомов, заключающихся в системе, то в общем имеется четыре уравнения для однозначного определения четырех величин n_1, n_2, n_3, n_4 .

§ 248. Из общего условия равновесия (204) видно, что при конечной температуре и конечном давлении ни одна из концентраций c не может стать равной нулю, или, иначе говоря, диссоциация не может стать полной, но и никогда не может исчезнуть совершенно. В системе всегда находятся молекулы всех возможных родов, в конечных, хотя бы и весьма малых количествах. Так, например, в водяном паре при всякой температуре должно содержаться некоторое, хотя бы ничтожно малое количество гремучего газа (ср. ниже § 259). Однако при многих явлениях это обстоятельство, очевидно, не играет никакой роли.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

РАЗВЕДЕННЫЕ РАСТВОРЫ.

§ 249. Чтобы определить характерную для термодинамического равновесия функцию Φ в зависимости от температуры T , давления p и числа всех грамм-молекул n системы, содержащей любое число компонентов в любом числе фаз, можно идти тем же самым путем, который в предыдущей главе уже привел нас к цели при исследовании одной газообразной фазы.

Сначала соответствующими измерениями определяется объем V и энергия U одной из фаз, а затем по ур. (60) вычисляется энтропия этой фазы; таким образом оказываются найденными все величины, из которых по ур. (75) составлена функция Φ . В заключение функция Φ для всей системы получается простым суммированием, распространенным на все фазы.

Ввиду недостаточной полноты произведенных до сих пор измерений, это вычисление может быть выполнено, кроме случая одной газообразной фазы, еще только для случая разведенного раствора, т.-е. для случая фазы, в которой число молекул одного определенного рода значительно превышает число всех других родов молекул, входящих в фазу. Вещество, отличающееся этим свойством, мы будем называть растворителем (ср. § 220), а остальные вещества — растворенными. Следовательно, если n_0 обозначает число грамм-молекул растворителя, а $n_1, n_2, n_3 \dots$ числа грамм-молекул растворенных веществ, то раствор должен считаться разведенным в том случае, когда n_0 велико в сравнении с каждым из чисел $n_1, n_2, n_3, \dots$. Агрегатное состояние раствора совершенно безразлично: он может быть твердым, жидким или газообразным.

§ 250. Вычислим теперь, сообразуясь с намеченным планом, сначала энергию разведенного раствора U и его объем V . Важное упрощение, которое следует из только что приведенного опреде-

ления разведенного раствора, основывается на следующей математической теореме: если функция нескольких переменных, как и ее производные, конечна и непрерывна, то при очень малых значениях этих переменных она будет непременно линейной функцией. Этой теоремой заранее определяется характер зависимости величин U и V от $n_0, n_1, n_2, \dots$. С физической точки зрения это означает, что свойства разведенного раствора определяются взаимодействием молекул растворителя между собой и взаимодействием молекул растворителя с молекулами растворенных веществ, но отнюдь не взаимодействием между молекулами растворенных веществ, потому что соответствующие величины являются бесконечно-малыми высшего порядка, по сравнению с величинами, которые относятся к молекулам растворителя.

§ 251. Рассмотрим прежде всего энергию раствора U и составим частное от деления U на n_0 —число грамм-молекул растворителя. Так как по общей теореме, установленной в § 201, U представляет собою однородную функцию первого порядка от числа грамм-молекул, то частное $\frac{U}{n_0}$ остается неизменным, когда все числа грамм-молекул $n_0, n_1, n_2, \dots$ меняются в одинаковых отношениях, т.-е. это частное есть функция отношений $\frac{n_1}{n_0}, \frac{n_2}{n_0}, \dots$.

Но все эти отношения суть малые числа, следовательно эта функция, предполагаемая дифференцирующей, — линейна, а потому она должна иметь следующий вид:

$$\frac{U}{n_0} = u_0 + u_1 \frac{n_1}{n_0} + u_2 \frac{n_2}{n_0} + \dots, \quad (208a)$$

где величины $u_0, u_1, u_2, \dots$ не зависят от числа грамм-молекул, а зависят только от температуры T , давления p и свойств молекул, находящихся в растворе, а именно: u_0 зависит только от свойств растворителя (потому что для $n_1 = n_2 = \dots = 0$ энергия сводится к $n_0 u_0$), далее u_1 зависит только от свойств первого растворенного вещества и свойств растворителя, u_2 — только от свойств второго растворенного вещества и растворителя, и т. д. Таким образом величины u_0 определяется взаимодействием молекул растворителя между собой, u_1 — взаимодействием между растворителем и растворенными молекулами первого рода, u_2 — между рас-

творителем и растворенными молекулами второго рода, и т. д. Этим опровергается возражение, которое неоднократно высказывалось против новейшей теории разведенных растворов и заключающееся в том, что эта теория рассматривает разведенные растворы просто как газообразные системы, не принимая во внимание влияния растворителя.

§ 252. Когда разведение раствора недостаточно велико, необходимо изменить простую форму функции U ; коэффициенты ряда $u_1, u_2, \dots$ нельзя более считать независимыми от чисел грамм-молекул; их следует рассматривать как функции отношений $\frac{n_1}{n_0}, \frac{n_2}{n_0}, \dots$. Таким образом вводятся новые постоянные, определяющиеся взаимодействием молекул разведенных веществ. Этим открывается возможный путь для построения рациональной термодинамической теории растворов произвольной концентрации ¹⁾.

При помощи таких представлений могут быть разъяснены и аномальные явления, наблюдающиеся в растворах сильных электролитов (сравни далее § 273).

§ 253. Пока что, мы все же остановимся на простейшей форме и напомним:

$$\left. \begin{aligned} U &= n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots \\ V &= n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (209)$$

точно так же:

Насколько эти равенства отвечают действительности, будет видно из следствий, к которым они приводят; одно из этих следствий должно быть здесь разобрано подробнее. Если развести раствор еще более, прибавив к нему одну грамм-молекулу растворителя, находящегося в том же агрегатном состоянии, что и раствор, и поддерживать при этом постоянными давление p и температуру T , то можно с помощью последних уравнений вычислить происходящие при этом изменения объема и тепловой эффект.

Грамм-молекула чистого растворителя, взятая при той же температуре и том же давлении, что и раствор, обладает объемом v_0 и энергией u_0 . По окончании разведения объем раствора становится равным:

$$V' = (n_0 + 1) v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots$$

¹⁾ См. H. Jahn—Zeitschrift. physik. Chemie, 41, 257, 1902.

энергия же

$$U' = (n_0 + 1)u_0 + n_1u_1 + n_2u_2 + \dots$$

Пронсшедшее при разведении раствора увеличение объема получается, если вычесть сумму первоначального объема раствора V и объема грамм-молекулы чистого растворителя v_0 из окончательного объема V' :

$$V' - (V + v_0),$$

объемное расширение равно, следовательно, нулю. Количество теплоты, поглощенной извне,

$$U' - (U + u_0) + p V' - (V + v_0),$$

точно так же обращается в нуль.

При этих заключениях мы предполагаем, что разведение раствора не связано с изменением числа грамм-молекул растворенных веществ, т.-е. что процесс разведения не вызывает никаких химических изменений (например изменений степени диссоциации). В последнем случае числа грамм-молекул растворенных веществ в уравнениях для U' и V' имели бы другие значения, чем в уравнениях для U и V , а потому при вычитании не выпадали бы; из этого вытекает следующая теорема: разведенный раствор обладает тем свойством, что дальнейшее разведение его, протекающее без химического изменения растворенных веществ, уже более не вызывает ни заметного изменения объема, ни заметного теплового эффекта, иными словами: всякое изменение объема или всякий тепловой эффект, испытываемые разведенным раствором при дальнейшем разведении, должны быть приписаны химическому превращению молекул растворенного вещества (ср. § 97).

§ 254. Перейдем теперь к вычислению энтропии S разведенного раствора. По ур. (60), при постоянных числах грамм-молекул $n_0, n_1, n_2 \dots$ должно быть:

$$dS = \frac{dU + p dV}{T},$$

и, по ур. (209):

$$dS = n_0 \frac{du_0 + p dv_0}{T} + n_1 \frac{du_1 + p dv_1}{T} + n_2 \frac{du_2 + p dv_2}{T} + \dots$$

Но так как величины u и v зависят от T и p , но не от n , то каждый из коэффициентов при n_0 , n_1 , n_2 должен быть полным дифференциалом, т. е. должны существовать некоторые величины s , зависящие только от T и p и удовлетворяющие соотношениям:

$$\left. \begin{aligned} ds_0 &= \frac{du_0 + p dv_0}{T}, \\ ds_1 &= \frac{du_1 + p dv_1}{T}, \\ ds_2 &= \frac{du_2 + p dv_2}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (210)$$

Отсюда мы получаем:

$$S = n_0 s_0 + n_1 s_1 + n_2 s_2 + \dots C, \quad (211)$$

при чем постоянная интегрирования C не зависит от T и p , но может зависеть от числа грамм-молекул.

Поэтому, если известно значение C для какого-нибудь частного значения температуры и частного значения давления в зависимости от числа грамм-молекул n_0 , n_1 , n_2 , то это же значение должно быть и общим выражением C для любых температур и давлений.

Мы вычислим теперь для того частного случая, когда температура высока, а давление мало, C как функцию n . При надлежащем повышении температуры и понижении давления, в каком бы агрегатном состоянии раствор ни находился, он во всяком случае сплошь обращается в смесь газов.

В действительности, одновременно с этим будут происходить химические процессы, изменяющие числа грамм-молекул, частичное испарение и т. д., так как в природе осуществимы только состояния, достаточно близкие к состояниям устойчивого равновесия. Мы предположим, однако, что в течение процесса все числа грамм-молекул n остаются неизменными, и что вся система все время образует только одну фазу, так как только при таких условиях C сохраняет свое значение. Предположение это вполне законно, так как числа n являются, вместе с T и p , независимыми переменными, определяющими состояние данной системы.

Подобный процесс имеет, конечно, только идеальное значение, ибо он проходит через неустойчивые состояния; однако, его применению здесь ничто не препятствует, так как приведенное выше выражение для S справедливо не только для состояний устойчивого равновесия, но и для всех состояний, характеризующихся совершенно произвольными значениями переменных T , p , n_0 , n_1 , $n_2 \dots$. Состояние устойчивого равновесия получается из этих состояний только как частный случай, при дальнейшем условии, которое будет установлено ниже.

Так как каждая газообразная система, при достаточно повышенной температуре и пониженном давлении, приобретает столь малую плотность, что ее можно рассматривать как смесь идеальных газов (§ 21 и § 43), то, по ур. (194), принимая во внимание, что первый компонент обозначен здесь указателем 0, мы найдем для этого случая такое соотношение:

$$\left. \begin{aligned} S = n_0(C_{p0} \log T - R \log p + k_0) + \\ + n_1(C_{p1} \log T - R \log p + k_1) + \dots + C. \end{aligned} \right\} \quad (212)$$

Величина C не зависит от T и p и имеет значение, определяемое ур. (198). Из сравнения с ур. (211) явствует, что выражение для S только в том случае может перейти из ур. (211) в ур. (212) одним только изменением температуры и давления, когда величина C в обоих выражениях тождественна, т.-е. когда, по ур. (198),

$$C = -R(n_0 \log c_0 + n_1 \log c_1 + \dots).$$

При этом концентрации будут равны:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots}.$$

Итак, из ур. (211) мы получаем энтропию разведенного раствора при произвольной температуре и произвольном давлении:

$$S = n_0(s_0 - R \log c_0) + n_1(s_1 - R \log c_1) + \dots \quad (213)$$

Обозначим для сокращения величины, зависящие только от T и p , но не от числа грамм-молекул n , через:

$$\left. \begin{aligned} s_0 - \frac{u_0 + pv_0}{T} &= \varphi_0 \\ s_1 - \frac{u_1 + pv_1}{T} &= \varphi_1 \\ s_2 - \frac{u_2 + pv_2}{T} &= \varphi_2 \end{aligned} \right\} \quad (214)$$

тогда из ур. (75), (213) и (209) получаем:

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= n_0(\varphi_0 - R \log c_0) + n_1(\varphi_1 - R \log c_1) + \\ &+ n_2(\varphi_2 - R \log c_2) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (215)$$

Этим и определяются термодинамические свойства разведенного раствора. Вид характеристической функции в этом случае совершенно тот же, что и для случая газовой смеси в ур. (199a). Единственное различие заключается в том, что здесь все величины φ зависят от природы растворителя.

§ 255. Мы можем перейти теперь к определению условий равновесия системы, состоящей из различных фаз. Что касается обозначений, то мы будем различать, как и раньше, компоненты одной и той же фазы численными указателями, различные же фазы будем обозначать, как в третьей главе, значками ('), (') ...; при этом для простоты мы оставляем первую фазу без значка. Тогда вся система может быть представлена схематически в таком виде:

$$\left. \begin{aligned} n_0 m_0, n_1 m_1, n_2 m_2, \dots &| n'_0 m'_0, n'_1 m'_1, n'_2 m'_2, \dots \\ &| n''_0 m''_0, n''_2 m''_2, \dots | \dots \end{aligned} \right\} \quad (216)$$

n обозначают числа грамм-молекул, m — молекулярные веса, отдельные фазы разделены вертикальными чертами. В общих формулах суммирование относительно различных компонентов одной и той же фазы обозначается выписыванием всех отдельных слагаемых, суммирование же относительно различных фаз — знаком Σ .

Чтобы применить выведенные формулы, предположим, что каждая фаза представляет или смесь идеальных газов, или разведенный раствор. Последнее предположение имеет место и тогда, когда фаза состоит только из одного компонента, например когда она представляет химически однородный твердый осадок, выделившийся из жидкого раствора. Действительно, фаза, содержащая только один род молекул, представляет из себя частный случай разведенного раствора, в котором концентрации всех растворенных веществ равны нулю.

§ 256. Предположим, что в системе (216) возможно изобарно-изотермическое изменение, при котором числа молекул $n_0, n_1, n_2, \dots, n'_0, n'_1, n'_2, \dots$ одновременно изменяются на $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2, \dots, \delta n'_0, \delta n'_1, \delta n'_2, \dots$, тогда, по ур. (79), равновесие относительно этого изменения будет существовать при условии (T и p постоянны):

$$\delta\Phi = 0$$

или, по ур. (215):

$$\begin{aligned} \sum (\varphi - R \log c_0) \delta n_0 + (\varphi_1 - R \log c_1) \delta n_1 + (\varphi_2 - R \log c_2) \delta n_2 + \dots \\ \sum n_0 \delta (\varphi_0 - R \log c_0) + n_1 \delta (\varphi_1 - R \log c_1) + n_2 \delta (\varphi_2 - R \log c_2) + \dots = 0 \end{aligned}$$

(Суммирование $\sum$ распространено здесь на все фазы системы.)

Второй ряд обращается тождественно в нуль по тем же причинам, которые были разобраны при исследовании ур. (200). Далее, если мы введем вновь отношения простых целых чисел:

$$\left. \begin{aligned} \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots : \delta n'_0 : \delta n'_1 : \delta n'_2 : \dots = \\ = v_0 : v_1 : v_2 : \dots : v'_0 : v'_1 : v'_2 : \dots, \end{aligned} \right\} \quad (217)$$

то условие равновесия принимает такой вид:

$$\begin{aligned} \sum (\varphi_0 - R \log c_0) v_0 + (\varphi_1 - R \log c_1) v_1 + \\ + (\varphi_2 - R \log c_2) v_2 + \dots = 0 \end{aligned}$$

или

$$\left. \begin{aligned} \sum v_0 \log c_0 + v_1 \log c_1 + v_2 \log c_2 + \dots = \\ = \frac{1}{R} \sum v_0 \varphi_0 + v_1 \varphi_1 + \dots = \log K, \end{aligned} \right\} \quad (218)$$

Величина K не зависит от числа n , так же, как и величины $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2 \dots$.

§ 257. Зависимость величины K от T и p получается из ее определения:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{1}{R} \sum v_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial T} + v_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} + v_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} + \dots$$

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = \frac{1}{R} \sum v_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial p} + v_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + v_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} + \dots$$

Но для произвольного бесконечно-малого изменения T и p должно быть, по ур. (214),

$$d\varphi_0 = ds_0 - \frac{du_0 + p dv_0 + v_0 dp}{T} + \frac{u_0 + p v_0}{T^2} dT,$$

следовательно, по ур. (210):

$$d\varphi_0 = \frac{u_0 + p v_0}{T^2} dT - \frac{v_0 dp}{T},$$

отсюда получается:

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial T} = \frac{u_0 + p v_0}{T^2}, \quad \frac{\partial \varphi_0}{\partial p} = -\frac{v_0}{T};$$

так же точно:

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial T} = \frac{u_1 + p v_1}{T^2}, \quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} = -\frac{v_1}{T} \text{ и т. д.}$$

Следовательно, мы имеем:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \sum (v_0 u_0 + v_1 u_1 + \dots) + p (v_0 v_0 + v_1 v_1 + \dots);$$

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = -\frac{1}{RT} \sum v_0 v_0 + v_1 v_1 + \dots$$

Обозначим через v увеличение объема системы, через r — количество теплоты, которое поглощается извне, когда при постоянных температуре и давлении совершается изменение (217); в таком случае на основании значения V , приведенного в ур. (209), мы находим:

$$v = \sum v_0 v_0 + v_1 v_1 + v_2 v_2 + \dots$$

а по первому началу термодинамики, мы получаем:

$$r = \sum (\nu_0 u_0 + \nu_1 u + \dots) + p(\nu_0 v_0 + \nu_1 v + \dots),$$

следовательно:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{r}{RT^2}; \quad (219)$$

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} = - \frac{v}{RT}. \quad (220)$$

Влияние температуры на величину K , а следовательно и на условие равновесия по отношению к некоторой определенной химической реакции, определяется тепловым эффектом, происходящим при этой реакции, влияние же давления определяется соответствующим изменением объема системы.

Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то температура не имеет никакого влияния на равновесие; точно так же давление не влияет на равновесие в том случае, когда объем системы при данной реакции остается неизменным (ср. конец § 211). Исключая K из обоих последних уравнений, получаем общее соотношение между тепловым эффектом r и изменением объема при данном процессе V :

$$\frac{\partial r}{\partial p} = v - T \frac{\partial v}{\partial T}$$

в полном согласии с общим ур. (79g).

Полученные выше ур. (205) и (206) представляют собой частные случаи обоих ур. (219) и (220), что легко показать, придавая $\log K$ значение, данное в ур. (203a).

$$\log K = \log A - \frac{B}{T} + C \log T - v \log p.$$

§ 258. С помощью ур. (218) получается столько условий равновесия для изменяющейся химической системы, сколько различных видов изменений возможно в этой системе; величина K имеет, конечно, другое значение для каждого случая. Это вполне соответствует требованиям общего правила фаз, установленного Гиббсом (§ 204); необходимо только строго различать между числом различных родов молекул, существующих в системе и числом компонентов системы — ее независимых составных частей (§ 198).

Только это последнее имеет решающее значение для определения числа и вида возможных фаз, число же родов молекул не играет никакой роли в применении правила фаз. Хотя при введении нового рода молекул число переменных возрастает, но зато на столько же возрастает и число возможных химических превращений системы, число же независимых переменных остается при этом неизменным.

§ 259. Ур. (218) показывает далее, что с общей точки зрения все возможные в системе вещества должны входить в состав каждой отдельной фазы в конечном количестве, так что, например, в твердом осадке, выпавшем из водного раствора, всегда должны находиться молекулы воды, и даже при соприкосновении твердых тел происходит некоторое растворение одного в другом, если только выждать достаточно долгий срок.

Действительно, согласно соотношению (218), величина K , определяющая равновесие, обладает некоторым конечным значением для всякого возможного вообще химического процесса; поэтому, на основании ур. (218), ни одна из концентраций с не может сделаться точно равной нулю, пока температура и давление остаются конечными. Этот принцип, обоснованный термодинамически, оказался весьма полезным при решении различных вопросов, например, при объяснении того обстоятельства, что ни газ, ни жидкость, ни твердое тело никогда не удается совершенно освободить от последних следов растворенных в них веществ. Отсюда следует также, что, строго говоря, невозможны никакие полупроницаемые перегородки; во всяком случае, через некоторое время вещество перегородки насытится каждым из веществ, находящихся в соприкасающейся с ней фазе, а потому перегородка будет пропускать каждое вещество и на другую сторону (ср. § 229).

С другой стороны, указанный принцип значительно усложняет исследование термодинамических свойств раствора; действительно, чтобы поступить безошибочно, сначала приходится предположить, что все виды молекул, возможные при данных компонентах, действительно существуют в растворе, пренебречь же присутствием какого-либо вещества можно только после того, как специальным исследованием мы убедимся, что оно входит в состав раствора лишь в ничтожном количестве. Этим же обстоятельством, по всей вероятности, можно объяснить и наблюдающееся во многих случаях кажущееся несогласие теории с опытом.

§ 259а. Все соотношения, выведенные ранее, относились к конечным значениям давления и температуры. В том случае, когда температура T приближается к абсолютному нулю, а тепловой эффект рассматриваемой реакции (r) сохраняет при этом конечную величину, согласно ур. (219), $-\log K$ стремится, при $\lim T = 0$, к $\pm \infty$, в зависимости от знака величины r , указывающего направление реакции. Отсюда следует, что при абсолютном нуле температуры реакция протекает сполна в том или другом направлении, так что в конце концов концентрации распадающихся веществ становятся равными нулю.

Результат этот вполне соответствует следствию, полученному в § 144, согласно которому при низких температурах реакции идут сами собой в направлении положительного теплового эффекта. Теперь мы можем высказать таким образом общую теорему: при понижении температуры до абсолютного нуля, из раствора находящегося в термодинамическом равновесии исчезают все те вещества, разложение которых связано с положительным тепловым эффектом.

В дальнейшем мы переходим к исследованию нескольких важнейших частных случаев. Их классификация произведена в двух направлениях: по числу компонентов системы и по числу фаз, ее образующих.

§ 260. Один компонент в одной фазе. По правилу фаз внутреннее состояние фазы зависит от двух переменных, например, от температуры T и давления p . При этом в фазе может заключаться сколько угодно различных родов молекул. Так, в некотором количестве жидкой воды, кроме простых молекул H_2O , могут находиться еще двойные и вообще комплексные молекулы, далее молекулы H_2 и O_2 и H_2O_2 и заряженные ионы H^+ , HO^- и O^{--} в конечных концентрациях. Электрические заряды ионов не играют особой роли в термодинамике до тех пор, пока электрические силы не сталкиваются с термодинамическими, что происходит только в том случае, когда по условиям термодинамического равновесия распределение ионов в различных фазах системы вызвало бы, вследствие постоянства ионных зарядов, появление свободного электричества внутри одной из фаз. В этом случае законы чисто термодинамического равновесия неприменимы, так как между фазами возникает некоторая разность потенциалов. Общая теория этих электромолекулярных явлений получается, если обобщить выражение

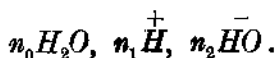
энергии системы прибавлением членов, зависящих от распределения свободных электрических зарядов. Но здесь мы ограничимся исследованием неэлектрических состояний, и поэтому не будем обращать внимание на заряды ионов, рассматривая их как простые молекулы.

В исследуемом случае, концентрации всех родов молекул таким образом определяются величинами T и p . До сих пор концентрации вычислены только для ионов $\overset{+}{H}$ и $\overset{-}{HO}$ (количеством ионов $\overset{-}{O}$ можно пренебречь), по методу измерения электропроводности раствора, зависящей только от присутствия ионов. По Кольраушу и Гейдвейлеру (Kohlrausch и Heydweiller), степень диссоциации воды, т.-е. отношение массы воды распавшейся на ионы к общей массе воды при 18°C ,

$$14,3 \cdot 10^{-10}.$$

Это число есть в то же время отношение числа диссоциированных молекул к общему числу всех молекул. Термодинамика дает возможность вычислить зависимость степени диссоциации от температуры.

Напишем условие термодинамического равновесия. Схематически наша система, по ур. (216), изображается таким образом:



Пусть общее число грамм-молекул будет $n = n_0 + n_1 + n_2$, а концентрации отдельных родов молекул соответственно:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}.$$

Происходящее химическое изменение:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2$$

состоит в диссоциации одной грамм-молекулы H_2O на $\overset{+}{H}$ и $\overset{-}{HO}$, т.-е.:

$$\nu_0 = -1 \quad \nu_1 = 1 \quad \nu_2 = 1.$$

Итак, по ур. (218), в состоянии равновесия мы имеем:

$$-\log c_0 + \log c_1 + \log c_2 = \log K$$

или, так как $c_1 = c_2$, и c_0 близко к 1,

$$2 \log c_1 = \log K.$$

Отсюда, по ур. (219), получается следующая зависимость концентрации c_1 от температуры:

$$2 \frac{\partial \log c_1}{\partial T} = \frac{1}{R} \frac{r}{T^2}; \quad (221)$$

r — здесь теплота, поглощенная извне при диссоциации на ионы одной грамм-молекулы воды; по Аррениусу (Arrhenius), r равно тепловому эффекту реакции нейтрализации сильных одноосновных кислот и щелочей в разведенных водных растворах; таким образом, пользуясь введенным в § 97 методом обозначения, мы имеем:

$$r = (\overset{+}{H}, \overset{-}{Cl}, aq) + (\overset{+}{Na}, \overset{-}{HO}, aq) - (\overset{+}{Na}, \overset{-}{Cl}, aq).$$

По новейшим измерениям Вёрмана (Wörmann):

$$r = 27857 - 48,5 T \text{ кал.};$$

отсюда следует, по ур. (221):

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial T} = \frac{1}{21,985} \left(\frac{27857}{T^2} - \frac{48,5}{T} \right);$$

или, интегрируя:

$$\log c_1 = -\frac{3047,3}{T} - 12,125 \log T + \text{const.}$$

Эта зависимость степени диссоциации от температуры хорошо согласуется с данными измерений электропроводности чистой воды при разных температурах, которые производились Кольраушем и Гейдвейлером, Нойесом (Noyes) и Лунденом (Lundén).

В соответствии с заключением, высказанным в § 259а, диссоциация совершенно исчезает при абсолютном нуле.

§ 261. Один компонент в двух фазах. Пусть система состоит из двух фаз, одной жидкой, а другой—газообразной или твердой. Схематическое изображение системы по (216) будет иметь такой вид:

$$n_0 m_0 \mid n'_0 m'_0.$$

Обе фазы содержат один и тот же компонент, но он может находиться в них в различных молекулярных состояниях; так, например, в жидкости, молекулы данного вещества могут представлять собой комплексы его газообразных молекул.

Когда одна грамм-молекула жидкости испаряется или отвердевает, то, пользуясь нашими обозначениями, мы имеем:

$$\begin{aligned} v_0 &= -1, & v'_0 &= \frac{m_0}{m'_0}, \\ c_0 &= \frac{n_0}{n_0} = 1, & c'_0 &= \frac{n'_0}{n'_0} = 1, \end{aligned}$$

следовательно, по ур. (218), условие равновесия будет:

$$0 = \log K = -\varphi_0 + \frac{m_0}{m'_0} \varphi'_0, \quad (221a)$$

так как K зависит только от T и p , то это уравнение устанавливает между p и T определенную зависимость, которая и выражает закон изменения давления пара от температуры при процессах испарения или плавления. В явной форме закон этот получается при помощи известной зависимости K от T и p . Беря полный дифференциал $\log K$ из последнего уравнения, мы получаем:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} dT + \frac{\partial \log K}{\partial p} dp = 0$$

или, по ур. (219) и (220):

$$\frac{r}{T^2} dT - \frac{v}{T} dp = 0.$$

Но так как v_0 и v'_0 обозначают молекулярные объемы обеих фаз, то изменение объема системы при рассматриваемом превращении будет равно:

$$v = \frac{m_0}{m'_0} v'_0 - v_0,$$

следовательно

$$r = T \left(\frac{m_0}{m'_0} v'_0 - v_0 \right) \frac{dp}{dT},$$

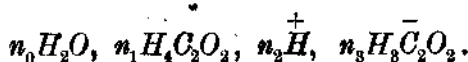
или, относя все к единице массы:

$$\frac{r}{m_0} = T \left(\frac{v'_0}{m'_0} - \frac{v_0}{m_0} \right) \cdot \frac{dp}{dT};$$

иначе говоря, мы получаем известную формулу Карно-Клапейрона (111). Дальнейшие применения общей теории к подобным случаям описаны выше, в главе II.

§ 262. Два компонента в одной фазе (раствор одного вещества в однородном растворителе).

По правилу фаз, кроме давления и температуры в этом случае может быть произвольно выбрана еще одна переменная, например, число грамм-молекул растворенного вещества, содержащееся в одном литре раствора и получаемое непосредственным измерением. Тогда концентрация каждого отдельного рода молекул является определенной, независимо от того, получились ли они вследствие диссоциации или ассоциации, образования гидрата, или гидролиза растворенных молекул. Рассмотрим сначала простой случай бинарного электролита, например, случай раствора уксусной кислоты в воде. По (216) схематическое изображение системы будет иметь такой вид:



Пусть общее число грамм-молекул (приблизительно равное n_0) равняется:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3.$$

Для концентраций мы имеем:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c_3 = \frac{n_3}{n}.$$

Единственное превращение, имеющее для нас значение и соответствующее числам:

$$v_0 : v_1 : v_2 : v_3 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3,$$

состоит в диссоциации молекулы $H_4C_2O_2$ на два иона; мы имеем, следовательно:

$$\nu_0 = 0, \nu_1 = -1, \nu_2 = 1, \nu_3 = 1.$$

Для состояния равновесия, по ур. (218), получается соотношение:

$$-\log c_1 + \log c_2 + \log c_3 = \log K$$

или, так как $c_2 = c_3$:

$$\frac{c_2}{c_1} = K. \quad (222)$$

Но сумму:

$$c_1 + c_2 = c$$

надо считать известной, ибо общее число недиссоциированных и диссоциированных грамм-молекул кислоты ($n_1 + n_2$), а также общее число молей воды n_0 , которое может быть положено равным n , измеряются непосредственно, следовательно, c_1 и c_2 могут быть вычислены из последних уравнений. Для отношения концентраций недиссоциированных и диссоциированных молекул c_1 и c_2 к общей концентрации c из этих равенств следует:

$$\frac{c_1}{c} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1 - \frac{K}{2c} \left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K}} - 1 \right),$$

$$\frac{c_2}{c} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{K}{c} \left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K}} - 1 \right).$$

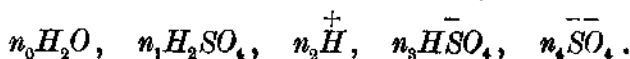
С возрастающим разведением раствора, т.-е. с уменьшением c , отношение $\frac{c_2}{c}$ увеличивается определенным образом, стремясь к 1, т.-е. к полной диссоциации; отсюда получается для электропроводности раствора данной концентрации так называемый закон разведения бинарных электролитов, впервые найденный Оствальдом (Ostwald) и подтвердившийся в многочисленных случаях на опыте (ср. § 259). Зависимость константы диссоциации от температуры получается и здесь совершенно так же, как и в § 260, если примем во внимание сопровождающий диссоциацию тепловой эффект. Обратное, из зависимости величины диссоциации от темпе-

ратуры может быть вычислена теплота диссоциации, что впервые было показано Аррениусом¹⁾.

Отклонения от Оствальдовского закона разведения, наблюдаемые у сильных электролитов, могут быть объяснены тем, что электропроводность не всегда является мерой степени диссоциации растворяемого вещества. По Гошу²⁾, сильные электролиты, как, например KCl и $NaCl$, в разведенных растворах диссоциированы почти нацело, но только определенная часть всех ионов принимает участие в переносе электричества, так как медленнее движущиеся ионы удерживаются силами притяжения соседних ионов противоположного знака. С разведением раствора силы притяжения, а следовательно и число удерживаемых ионов, — уменьшаются, так что электропроводность увеличивается с разведением по некоторому закону, который, однако, мы здесь не выводим, ибо случай движения электрических зарядов не относится к числу состояний равновесия. Закон этот отличается как от закона разведения Оствальда, так и от выведенного ниже в § 273 закона понижения точки замерзания сильных электролитов (закона их осмотического давления).

§ 263. Обыкновенно в растворе вещества возможны не одна, а большое число химических реакций; соответственно этому вся система содержит много различных родов молекул. Мы рассмотрим здесь еще случай электролита, который может распадаться на ионы различными способами, а именно водный раствор серной кислоты.

По (216)₄ система может быть представлена следующим образом:



Общее число молекул равно:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \text{ (приблизительно } n_0 \text{)}.$$

Концентрации суть:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c_3 = \frac{n_3}{n}, \quad c_4 = \frac{n_4}{n}.$$

¹⁾ Зависимость константы K от давления p тоже была проверена экспериментально в согласии с ур. (220) исследованиями Фанюнга (Fanjung).

²⁾ Inanendra Chandra Ghosh, Trans. Chem. Soc., 113, 449 (1918).

В этом случае надо рассматривать два различных процесса, определяемых значениями:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \delta n_4.$$

Во-первых, распадение молекулы H_2SO_4 на ионы $\overset{+}{H}$ и $\overset{-}{HSO}_4$:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 0,$$

и, во-вторых, распадение иона $\overset{-}{HSO}_4$ на ионы $\overset{+}{H}$ и SO_4 :

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = -1, \quad \nu_4 = 1.$$

Таким образом, по ур. (218), в состоянии равновесия имеют место два соотношения:

$$-\log c_1 + \log c_2 + \log c_3 = \log K$$

$$\log c_2 - \log c_3 + \log c_4 = \log K'$$

или же:

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = K.$$

$$\frac{c_2 c_4}{c_3} = K'.$$

Сюда присоединяется еще условие, по которому в общей массе растворенного вещества число радикалов SO_4 , равное $(n_1 + n_3 + n_4)$, вдвое меньше числа атомов водорода, т.-е. $(2n_1 + n_2 + n_3)$, потому что в противном случае система содержала бы более двух компонентов. Условие это имеет следующий вид:

$$2c_1 + c_3 = c_2.$$

Наконец, следует считать данным и общее количество растворенной серной кислоты, т.-е.:

$$c_1 + c_3 + c_4 = c.$$

Последние четыре уравнения дают определенные значения для четырех концентраций c_1, c_2, c_3, c_4 , следовательно вопрос о состоянии равновесия решен ¹⁾.

¹⁾ См. вычисления J. B. Goebel'я—Zeitchr. f. physikal. Chemie. 71, 652, (1910).

Для более точного вычисления пришлось бы во всяком случае принять во внимание и другие роды молекул, находящихся в растворе.

Каждый новый род молекул вводит новую переменную, но и новый химический процесс, следовательно, и новое условие равновесия, так что состояние равновесия остается определенным однозначно.

§ 264. Два компонента в двух фазах. По правилу фаз, в этом случае состояние равновесия определяется двумя переменными, например температурой и давлением. Для лучшего обзора относящихся к этой обширной области явлений представляется удобным различать два случая в зависимости от того, содержат одна или обе фазы оба компонента в значительных количествах.

Возьмем сначала простейший случай, когда одна фаза (первая) содержит оба компонента, вторая же — только один. По § 259, предположение это, строго говоря, никогда не выполняется; но во многих случаях вполне возможно пренебречь получающейся неизмеримо малой ошибкой. Применение к этому случаю условий равновесия дает совершенно различные результаты в зависимости от того, входит ли образующий вторую фазу компонент в первую фазу в качестве растворителя или в качестве растворенного вещества. Мы сделаем соответствующее подразделение и исследуем каждый частный случай в отдельности.

§ 265. Компонент, образующий вторую фазу, является в первой фазе растворенным веществом.

Примером этого случая может служить поглощение какого-нибудь газа, например угольного ангидрида, — жидкостью, обладающей весьма малой упругостью пара (напр., водой при не очень высокой температуре).

Схематическим обозначением нашей двухфазной системы, по (216), будет следующее выражение:



Здесь мы примем, что молекулярный вес CO_2 одинаков в газообразном и растворенном состоянии. Более общий случай будет разобран далее, в § 274. Концентрации отдельных веществ в обеих фазах системы будут равны:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}, \quad c'_0 = \frac{n'_0}{n'_0} = 1.$$

Исследуемое превращение, определяемое величинами:

$$v_0 : v_1 : v'_0 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n'_0,$$

состоит в испарении одного моля углекислоты из раствора, следовательно,

$$v_0 = 0, \quad v_1 = -1, \quad v'_0 = 1.$$

Условие равновесия (218):

$$v_0 \log c_0 + v_1 \log c_1 + v'_0 \log c'_0 = \log K$$

принимает для нашего случая такой вид:

$$-\log c_1 = \log K,$$

иначе говоря, концентрация c_1 газа в растворе вполне определяется температурой и давлением. Зависимость концентрации от T и p получается подстановкой последнего уравнения в ур. (219) и (220). Отсюда следует, что:

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial p} = \frac{1}{R} \frac{v}{T} \quad (224)$$

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{r}{T^2} \quad (225)$$

где v есть увеличение объема системы при изобарно-изотермическом испарении одного моля CO_2 , а r — соответственное количество тепла, полученное извне. Однако, так как v приближенно представляет собой объем занимаемый одной грамм-молекулой CO_2 в газообразном состоянии, то мы можем, по ур. (16), с некоторой погрешностью принять, что

$$v = \frac{RT}{p}.$$

Ур. (224) дает, следовательно,

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial p} = \frac{1}{p}.$$

Интегрируя его, мы получаем:

$$\log c_1 = \log p + \text{const.}$$

или же

$$c_1 = C \cdot p; \quad (226)$$

иначе говоря, концентрация растворенного газа пропорциональна давлению свободного газа над раствором [закон Генри (Henry)]. Коэффициент пропорциональности C , служащий мерой растворимости газа, зависит от температуры; зависимость эта из ур. (225) и (226) получается в таком виде:

$$\frac{\partial \log C}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{r}{T^2}.$$

Таким образом, когда испарение газа из раствора сопровождается притоком тепла извне, r положительно, и растворимость газа уменьшается с возрастанием температуры. Обратно, зная зависимость C от температуры, мы можем вычислить тепловой эффект, сопровождающий поглощение газа; действительно, из последнего уравнения получается:

$$r = -\frac{RT^2}{C} \cdot \frac{\partial C}{\partial T}.$$

По исследованиям Наккари (Naccari) и Палиани (Pagliani), растворимость углекислого газа в воде при 20°C ($T = 293$), выраженная в некоторых особых единицах, равна 0,8928, а ее температурный коэффициент: 0,02483; таким образом, принимая во внимание равенство (34), мы получаем:

$$r = \frac{1,985 \cdot 293^2 \cdot 0,02483}{0,8928} = 4700 \text{ кал.}$$

Томсон нашел для теплового эффекта поглощения одного моля углекислого газа в воде 5888 кал.; по Нернсту, расхождение объясняется, вероятно, несовершенством измерений растворимости газа.

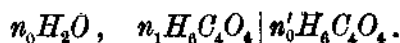
Из общего теплового эффекта, часть, равная

$$RT \text{ или } 1,985 \cdot 293 = 590 \text{ кал.,}$$

приходится, по ур. (48), на внешнюю работу.

§ 266. Другой, сюда же относящийся случай, это — насыщение жидкого растворителя трудно растворимым веществом, напр., насыщение воды янтарной кислотой.

Если пренебречь незначительной диссоциацией кислоты в растворе, то, по (216), символическое выражение этой системы будет иметь такой вид:



Вычисление состояния равновесия дает при тех же обозначениях, что и в ур. (223)

$$-\log c_1 = \log K.$$

Равновесие определяется, следовательно, температурой и давлением, далее, по ур. (219):

$$r = -RT^2 \frac{\partial \log c_1}{\partial T}. \quad (227)$$

С помощью этого уравнения вант-Гоффа (vant-Hoff) впервые вычислил r по растворимости янтарной кислоты при $0^\circ (2,88)$ и при $8,5^\circ (4,22)$. В этом случае мы имеем приблизительно:

$$\frac{\partial \log c_1}{\partial T} = \frac{\log 4,22 - \log 2,88}{8,5} = 0,04494.$$

Отсюда для $T = 273$ получается величина r в калориях:

$$r = 1,985 \cdot 273^2 \cdot 0,04494 = -6600 \text{ кал.},$$

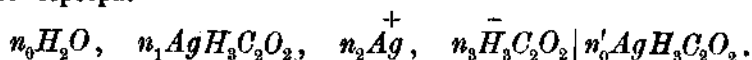
т.-е. при осаждении одной грамм-молекулы твердого вещества из раствора система выделяет 6600 кал.; Бертело же нашел для теплоты растворения 6700 кал.

Если мы примем r независимым от температуры, что во многих случаях достаточно в качестве первого приближения, то ур. (227) интегрируется по T и дает:

$$\log c_1 = \frac{r}{RT} + \text{const.}$$

§ 267. Соотношение (227) между теплотой растворения и температурным коэффициентом растворимости неприменимо к тому случаю, когда соль испытывает в растворе заметное химическое превращение, как, напр., при диссоциации. Тогда, кроме нормальных молекул, в растворе существуют и диссоциированные, как,

например в следующей системе, состоящей из воды и уксусно-кислого серебра:



Здесь число всех грамм-молекул в растворе

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 \text{ (приблизительно равно } n_0).$$

Концентрации же отдельных родов молекул в обеих фазах равны:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c_3 = \frac{n_3}{n}, \quad c'_0 = \frac{n'_0}{n'_0} = 1.$$

Возможные превращения, определяемые величинами

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu'_0 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \delta n'_0,$$

состоят во-первых в осаждении из раствора одной грамм-молекулы уксусно-кислого серебра:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_3 = 0, \quad \nu'_0 = 1,$$

во-вторых, в ее диссоциации:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu'_0 = 0.$$

Следовательно, по ур. (218), мы имеем два условия равновесия:

$$-\log c_1 = \log K$$

и

$$-\log c_1 + \log c_2 = \log c_3 + \log K'$$

или, так как $c_2 = c_3$,

$$\frac{c_2}{c_1} = K',$$

т.-е. при определенных температуре и давлении, во-первых, концентрация недиссоциированных молекул в растворе, насыщенном солью c_1 , вполне определена, и, во-вторых, концентрация диссоциированных молекул c_2 определяется из концентрации недиссоциированных по выведенному уже выше в ур. (222) закону разведения Оствальда. Но так как посредством измерения рас-

творимости получается значение $c_1 + c_2$, а посредством измерения электропроводности — значение c_2 , то отсюда вычисляются величины K и K' для какой угодно температуры. Зависимость этих величин от температуры определяет, по ур. (219), тепловой эффект как при осаждении из раствора одной недиссоциированной грамм-молекулы, так и при диссоциации одной растворенной грамм-молекулы. Отсюда, как показал вант-Гофф, открывается возможность по растворимости твердой соли и электропроводности насыщенного раствора, измеренным при различных температурах, вычислить действительную теплоту растворения соли, т.е. тепловой эффект, сопровождающий растворение одного моля твердой соли и диссоциацию на ионы части его, равной $\frac{dc_2}{dc_1 + dc_2}$ в соответствии с тем, что действительно происходит при процессе растворения.

§ 268. Компонент, образующий вторую фазу, является в первой фазе растворителем. Этот случай осуществляется, когда из раствора, находящегося в произвольном агрегатном состоянии, выделяется чистый растворитель в другом агрегатном состоянии, что происходит, например, при замерзании, испарении, таянии или возгонке. Общее выражение подобной, состоящей из двух фаз системы по (216) будет иметь такой вид:

$$n_0 m_0, \quad n_1 m_1, \quad n_2 m_2, \quad n_3 m_3, \quad \dots \mid n'_0 m'_0,$$

при чем остается открытым вопрос, одинаковы или различны молекулярные веса растворителя в обоих агрегатных состояниях.

Число грамм-молекул в растворе:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + \dots \text{ (приблизительно равно } n_0 \text{).}$$

Концентрации отдельных веществ равны:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c'_0 = \frac{n'_0}{n'_0} = 1.$$

Возможное превращение, определяемое величинами

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu'_0 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots : \delta n'_0,$$

состоит в переходе одной грамм-молекулы растворителя из первой фазы во вторую, при котором:

$$\nu_0 = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 0, \quad \dots \quad \nu'_0 = \frac{n_0}{m'_0}. \quad (228)$$

В состоянии равновесия, по ур. (218), должно удовлетворяться следующее условие:

$$-\log c_0 + \frac{m_0}{m'_0} \log c'_0 = \log K.$$

Принимая во внимание вышеприведенные значения c_0 и c'_0 , мы находим:

$$\log \frac{n}{n_0} = \log K.$$

Но:

$$\frac{n}{n_0} = 1 + \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n_0},$$

следовательно, так как дробь в правой части уравнения очень мала, мы можем принять:

$$\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n_0} = \log K. \quad (229)$$

По общему определению (218) мы имеем:

$$\log K = \frac{1}{R} (v_0 \varphi_0 + v_1 \varphi_1 + v_2 \varphi_2 + \dots + v'_0 \varphi'_0),$$

откуда, принимая во внимание значения v' в ур. (228), мы получим:

$$\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n_0} = \frac{1}{R} \left(\frac{m_0}{m'_0} \varphi'_0 - \varphi_0 \right) = \log K. \quad (230)$$

Согласно этому уравнению, выражение в правой части, т.-е. $\log K$, тоже чрезвычайно мало.

Рассмотрим сначала частный случай, когда концентрации растворенных веществ обращаются в нуль ($n_1 + n_2 + n_3 + \dots = 0$), и мы, следовательно, вместо раствора имеем чистый растворитель; тогда, по ур. (230), мы получаем:

$$0 = \log K = \frac{m_0 \varphi'_0}{m_0} - \varphi_0,$$

т.-е. ур. (221a), являющееся условием, которому должны удовлетворять T и p , чтобы чистый растворитель мог сосуществовать в двух агрегатных состояниях. В этом случае мы можем таким образом рассматривать давление (упругость пара) как функцию температуры, или температуру (точка кипения или замерзания) как функцию давления.

Вернемся вновь к ур. (230); оно показывает, что всякое растворение посторонних веществ $n_1, n_2, n_3 \dots$ вызывает соответственное отклонение от той зависимости между температурой и давлением, которая существует для чистого растворителя. Эти отклонения, как легко видеть, зависят только от общей концентрации растворенных веществ (от общего числа растворенных молекул), но не от их природы. Выразить эти отклонения аналитически можно двумя способами, смотря по тому, примем ли мы p или T за независимую переменную. В первом случае мы говорим, что при данном определенном давлении p , температура кипения (замерзания) раствора T отличается от соответствующей величины для чистого растворителя T_0 ; во втором случае — давление пара раствора p отличается от давления пара чистого растворителя p_0 . Вычислим эти отклонения в обоих случаях.

§ 269. Пусть T_0 будет температурой кипения (или замерзания) чистого растворителя под давлением p , тогда, по ур. (221a),

$$(\log K)_{T=T_0} = 0;$$

вычитая это ур. из ур. (230), мы получаем:

$$\log K - (\log K)_{T=T_0} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0},$$

но так как T мало отличается от T_0 , то мы можем воспользоваться разложением в ряд Тейлора и, ограничившись одним членом, при помощи ур. (219) написать:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} \cdot (T - T_0) = \frac{r}{RT_0^2} (T - T_0) = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0};$$

отсюда следует, что

$$T - T_0 = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} \cdot \frac{RT_0^2}{r}. \quad (231)$$

Этот закон повышения температуры кипения (или понижения температуры замерзания) был выведен впервые вант-Гоффом. В случае замерзания, r — отрицательно (r есть в этом случае теплота, поглощенная извне при замерзании одного моля жидкости). Так как в приведенной формуле величины n_0 и r встре-

чаются только перемноженными, то она не дает возможности определить ни числа грамм-молекул n_0 , ни молекулярного веса m_0 жидкого растворителя. Когда r выражено в калориях, R надо принять равным 1,985.

Так, например, для случая испарения одного литра воды под атмосферным давлением мы имеем приблизительно $n_0 r = 1000.539$ кал., $T_0 = 373$, и таким образом для повышения точки кипения разведенного водного раствора, мы получаем:

$$\begin{aligned} T - T_0 &= \frac{1,985.378^\circ}{1000.539} (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) = \\ &= 0,51^\circ (n_1 + n_2 + n_3 + \dots). \end{aligned} \quad (232)$$

Далее, для случая замерзания одного литра воды под атмосферным давлением, приблизительно $n_0 r' = -1000.80$ кал., $T_0' = 273$, и отсюда для понижения точки замерзания разведенного водного раствора, мы получаем:

$$\begin{aligned} T_0' - T &= \frac{1,985.273^\circ}{1000.80} (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) = \\ &= 1,85^\circ (n_1 + n_2 + n_3 + \dots). \end{aligned}$$

§ 270. Если p_0 — давление пара чистого растворителя при температуре T , то, по ур. (221а),

$$(\log K)_p = p_0 = 0.$$

Вычитая это уравнение из ур. (230), мы получаем:

$$\log K - (\log K)_p = \dots = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}.$$

Однако, так как p мало отличается от p_0 , то мы можем заменить это уравнение при помощи ур. (220) следующим:

$$\frac{\partial \log K}{\partial p} (p - p_0) = \dots = \frac{v}{RT} (p - p_0) = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0};$$

отсюда следует, что если мы примем v равным объему пара, полученного при испарении одной грамм-молекулы жидкости, то

$$v = \frac{m_0}{m_1} \frac{RT}{p}, \text{ и } \frac{p_0 - p}{p} = \frac{m_0}{m_1} \cdot \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}. \quad (234)$$

Это и есть впервые выведенный вант-Гоффов закон относительного понижения давления пара растворов. Так как n_0 и m_0 входят в знаменатель в виде произведения, то при помощи этого закона нельзя определить молекулярного веса жидкого растворителя. Закон вант-Гоффа часто формулируется таким образом: относительное понижение давления пара равно отношению между общим числом растворенных грамм-молекул ($n_1 + n_2 + n_3 + \dots$) и числом грамм-молекул растворителя n_0 , или, что для разведенных растворов то же самое, числом всех грамм-молекул в растворе n . Такая формулировка верна, как легко видеть, только в том случае, когда $m'_0 = m_0$, т.-е. когда молекулярный вес растворителя в растворе и в паре — одинаков. В общем случае, напр., для воды, это не так, важно поэтому отметить, что по относительному понижению давления пара разведенного раствора нельзя судить о молекулярном весе растворителя (так же, как и по повышению температуры кипения и по понижению температуры замерзания); из этих измерений всегда определяется только общее число ($n_1 + n_2 + \dots$) грамм-молекул растворенных веществ.

§ 271. Интересно сравнить соотношения, полученные в последних §§, с уравнениями, выведенными в §§ 224, 226 и 228 самым общим способом, без использования какой бы то ни было молекулярной теории.

Для этого мы должны, согласно с нашими теперешними обозначениями, заменить фигурировавшее там c , по ур. (162), через:

$$c = \frac{M_2}{M_1} = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2 + \dots}{n_0 m_0}; \quad (235)$$

далее, надо отметить, что прежнее m , обозначавшее молекулярный вес пара растворителя, здесь должно быть обозначено через m'_0 , а прежнее (относившееся к единице массы растворителя) r — через $\frac{r}{m_0}$.

Вводя все эти подстановки, мы сделаем ур. (181) и (183) совершенно тождественными с ур. (234) и (231), если примем для характеристической положительной величины φ , входившей во все зависимости, выведенные в конце главы III, следующее значение:

$$\varphi = \frac{R(n_1 + n_2 + \dots)}{n_0 m_1 + n_2 m_2 + \dots}. \quad (236)$$

§ 272. Подставляя это значение ϕ в общее ур. (190) и заменяя с выражением (235), мы получим для осмотического давления разведенного раствора P следующее выражение:

$$P = \frac{RT}{n_1 n_2 v} (n_1 + n_2 + n_3 + \dots). \quad (237)$$

Здесь, как и раньше, v обозначает удельный объем раствора, а произведение $n_1 n_2 v$ приближенно равно полному объему раствора V ; отсюда следует:

$$P = \frac{RT}{V} (n_1 + n_2 + n_3 + \dots), \quad (238)$$

т.-е. известное соотношение вант-Гоффа, совершенно аналогичное по (16) уравнению состояния смеси идеальных газов с молярными числами $n_1, n_2, n_3, \dots$.

Каждое из уравнений, выведенных в последних §§, дает нам метод определения общего числа $(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)$ грамм-молекул растворенных веществ. Если числа, полученные при помощи подобных измерений, не будут соответствовать числам, выведенным из процентного состава раствора, в предположении нормального молекулярного веса растворенных веществ, то отсюда следует заключить, что молекулы в растворе претерпевают химические изменения, диссоциацию, ассоциацию и т. д. Следствие это представляет большой интерес для выяснения химической природы разведенных растворов.

Зависимость между понижением точки замерзания раствора и его концентрацией была впервые изучена экспериментально Раулем (Raoult), термодинамически же обоснована и разработана вант-Гоффом при помощи его теории осмотического давления. Распространение общих положений также и на случай электролитов сделалось возможным благодаря созданной Аррениусом теории электролитической диссоциации; одновременно с этим чисто термодинамическим способом, указанным выше, пришли к заключению о необходимости признать химические изменения веществ в разведенных растворах.

§ 273. Все соотношения, полученные в последних §§, основываются на предположении, выражаемом ур. (209) и заключающемся в том, что энергия и объем разведенного раствора суть

линейные функции чисел грамм-молекул. В связи с этим представляется естественным, на основании резких отклонений сильных электролитов от Оствальдовского закона разведения, обнаруживающихся при исследовании влияния разбавления на осмотическое давление и точку замерзания, сделать вывод о неприменимости в этом случае ур. (209). И действительно, обобщая последнее, как это уже было намечено в § 252, на основании представлений Гоша об электропроводности сильных электролитов, мы можем получить зависимость точки замерзания от разведения раствора, хорошо согласующуюся с произведенными измерениями. Этот вывод нами здесь и приводится для частного случая сильного бинарного электролита (например KCl или $NaCl$).

По Гошу, все растворенное вещество сполна диссоциировано на ионы; схематическое изображение такой системы, по (216), будет иметь такой вид:



где n_0 , n'_0 , m_0 и m'_0 — числа грамм-молекул и молекулярные веса растворителя (воды) в двух соприкасающихся фазах, $n_1 = n_2$, m_1 и m_2 — числа грамм-ионов и их атомные веса в разведенном растворе.

Концентрации всех веществ с весьма малой погрешностью выразятся так:

$$\left. \begin{aligned} c_0 &= \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2} = 1 - \frac{2n_1}{n_0} = 1 - 2c, \\ c_1 &= c_2 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n_0} = c, \\ c'_0 &= \frac{n'_0}{n'_0} = 1. \end{aligned} \right\} (238a)$$

Для определения характеристической функции Φ раствора, мы воспользуемся тем же методом, как и в §§ 250—254 с той только разницей, что теперь, в соответствии с § 252, мы будем считать в выражении энергии раствора,

$$U = n_0 u_0 + n_1 (u_1 + u_2),$$

коэффициент при n_1 зависящим от концентрации $\frac{n_1}{n_0} = c$; так как добавочный член, вводимый благодаря этому предположению, обращается в нуль при бесконечном уменьшении c (возрастании n_0 при постоянном n_1), то он должен представлять собой не что иное, как энергию, необходимую для полного разделения ионов, т. е. электрический потенциал ионов друг относительно друга; последняя же величина обратно пропорциональна среднему расстоянию между ионами или, что то же самое, прямо пропорциональна кубическому корню из концентрации c .

Таким образом, вместо выражения (209) мы можем приближенно принять:

$$U = n_0 u_0 + n_1 (\bar{u} - \beta \sqrt[3]{c}), \quad (238b)$$

где u зависит только от температуры и давления, а положительная величина β считается постоянной.

Этим определяется уже дальнейший путь для нахождения Φ . Члены, умноженные на p , можно отбросить, так как давление p можно принять исчезающе-малым. Для энтропии раствора, по ур. (211), мы получаем:

$$S = n_0 s_0 + n_1 \bar{s} + C,$$

где:

$$ds = \frac{d\bar{u}}{T}$$

и

$$C = -R (n_0 \log c_0 + n_1 \log c_1 + n_2 \log c_2),$$

наконец, для характеристической функции раствора вместо (215), мы имеем:

$$\Phi = S - \frac{U}{T} = n_0 \varphi_0 + n_1 \left(\bar{\varphi} + \frac{\beta}{T} \sqrt[3]{c} \right) + C, \quad (238c)$$

где

$$\bar{\varphi} = \bar{s} - \frac{\bar{u}}{T}.$$

Термодинамическое равновесие между жидкой и твердой фазой требует выполнения условия:

$$\delta\Phi + \delta\Phi' = 0,$$

откуда, если мы, как и в (228), положим:

$$\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n'_0 = -1 : 0 : 0 : \frac{m_2}{m'_0}$$

и заметим далее, что, так как

$$\delta c = -\frac{n_1}{n_0} \delta n_0, \quad \delta C = -R \log c_0 \cdot \delta n_0$$

мы получим:

$$-\varphi_0 + n_1 \cdot \frac{1}{3} \frac{\beta}{T} c^{-\frac{2}{3}} \frac{n_1}{n_0^2} + R \log c_0 + \frac{m_2}{m'_0} \varphi'_0 = 0,$$

или, по (238a),

$$\frac{1}{R} \left(\frac{m_2}{m'_0} \varphi'_0 - \varphi_0 \right) = \log K = 2c - \frac{1}{3} \frac{\beta}{RT} c^{1/3}. \quad (238d)$$

Это выражение заменяет выведенное выше ур. (230) и дает для понижения точки замерзания вместо простого закона Вант-Гоффа формулу:

$$T - T_0 = 2c \left(1 - \frac{1}{6} \frac{\beta}{T} \sqrt[3]{c} \right) \cdot \frac{RT_0}{r}, \quad (238e)$$

которая находится в полном согласии с имеющимся экспериментальным материалом¹⁾.

Обобщение рассматриваемой теории на случай электролита, диссоциированного не сполна, не представляет затруднений и обнаруживает полную аналогию с теорией обычного уравнения состояния газа. Как там отклонения от законов идеальных газов объяснялись двумя, совершенно различными причинами: химическими изменениями (диссоциацией) или физическими действиями (силы сцепления между отдельными молекулами), так и здесь, изменяемость отношения понижения точки замерзания к концентрации раствора с его разведением, обуславливается или химическими изменениями, или механическими взаимодействиями между растворенными молекулами. В зависимости от того, одна ли из указанных причин, или обе вместе влияют на исследуемые явле-

¹⁾ См. Noyes and Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 101, 1910; J. Ch. Ghosh. Trans. Chem. Soc. 113. 707, 790, 1918.

ния, мы получаем закон разведения в форме Оствальда или Гоша, или в какой-нибудь более общей форме, включающей оба названных закона в качестве частных случаев.

§ 274. Каждая из двух фаз содержит оба компонента в заметных количествах. Важнейший из относящихся сюда случаев заключается в испарении жидкого раствора, в котором легко летуч не только растворитель, но и растворенное вещество. Так как применимость уравнения равновесия (218) к смеси идеальных газов не зависит от того, представляет ли эта смесь разведенный раствор, или нет, то условие равновесия применимо здесь с соответствующим приближением независимо от состава пара, в то время как жидкость непременно должна быть достаточно разбавленным раствором.

В общем случае мы получаем схематическое изображение нашей системы по ур. (216) в таком виде:

$$n_0 m_0, n_1 m_1, n_2 m_2, \dots \quad | \quad n'_0 m'_0, n'_1 m'_1, n'_2 m'_2, \dots,$$

где, как и раньше, указатель 0 относится к растворителю, а указатели 1, 2, 3 ... к различным видам молекул растворенных веществ. Прибавкой штрихов к молекулярным весам, относящимся ко второй фазе ($m'_0, m'_1, \dots$) мы показываем, что в общем случае вещество может иметь неодинаковый молекулярный вес в жидком и парообразном состояниях.

Общее число грамм-молекул в жидкой фазе будет

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + \dots \quad (\text{приблизительно равно } n_0),$$

а в парообразной фазе:

$$n' = n'_0 + n'_1 + n'_2 + \dots$$

Концентрации отдельных веществ в жидкости равны:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n} \dots$$

в паре:

$$c'_0 = \frac{n'_0}{n'}, \quad c'_1 = \frac{n'_1}{n'}, \quad c'_2 = \frac{n'_2}{n'} \dots$$

Так как в рассматриваемой системе могут происходить разнообразные процессы, то каждому из них будет соответствовать опре-

деленное условие равновесия. Рассмотрим прежде всего, из всех возможных превращений, определяемых величинами:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu'_0 : \nu'_1 : \nu'_2 : \dots = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots : \delta n'_0 : \delta n'_1 : \delta n'_2 : \dots,$$

такое, которое состоит в испарении одной грамм-молекулы растворенного вещества (1), при котором, следовательно,

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0 \dots, \quad \nu'_0 = 0, \quad \nu'_1 = \frac{m_1}{m'_1}, \quad \nu'_2 = 0 \dots$$

В этом случае условие равновесия (218) дает нам:

$$-\log c_1 + \frac{m_1}{m'_1} \log c'_1 = \log K$$

или

$$\frac{c'_1{}^{\frac{m_1}{m'_1}}}{c_1} = K.$$

Это уравнение выражает закон распределения Нернста. Когда растворенное вещество обладает одним и тем же молекулярным весом в обеих фазах ($m'_1 = m_1$), условие равновесия заключается в том, что отношение концентраций c_1 и c'_1 в жидкости и в паре должно иметь вполне определенное значение, зависящее от температуры и давления, но не зависящее от присутствия посторонних веществ. В том случае, когда растворенное вещество в жидкости отчасти полимеризуется, указанное простое соотношение следует заменить приведенным выше общим законом Нернста.

С другой стороны, рассмотрим процесс, состоящий в испарении одной грамм-молекулы растворителя; для этого случая:

$$\nu_0 = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 0 \dots, \quad \nu'_0 = \frac{m_0}{m'_0}, \quad \nu'_1 = 0, \quad \nu'_2 = 0 \dots$$

и условие равновесия принимает такой вид:

$$-\log c_0 + \frac{m_0}{m'_0} \log c'_0 = \log K.$$

Здесь:

$$-\log c_0 = \log \frac{n}{n_0} = \log \left(1 + \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} \right) = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}, \quad (239)$$

и, следовательно,

$$\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} + \frac{m_0}{m'_0} \log c'_0 = \log K, \quad (240)$$

где величины $\frac{n_1}{n_0}, \frac{n_2}{n_0}, \dots$ — концентрации растворенных веществ в жидкости — имеют весьма малые значения. Мы должны теперь различать два случая.

В первом случае, молекулы растворителя (m_0) составляют только малую или, по крайней мере, не слишком большую часть общего количества пара. Тогда, сравнительно с величиной $\log$, малыми величинами $\frac{n_1}{n_0}, \frac{n_2}{n_0}, \dots$ в ур. (240) можно пренебречь, и написать

$$\frac{m_0}{m'_0} \log c'_0 = \log K.$$

Примером этого случая может служить слабый раствор в не слишком летучем растворителе, например раствор алкоголя в воде.

Во втором случае, концентрация растворителя в парообразной фазе значительно превосходит концентрации всех остальных веществ, как, например, в том случае, когда растворенным веществом в жидкой фазе является вода, а растворителем — алкоголь. Тогда c'_0 близко к 1, и указанное раньше упрощение условий равновесия не может быть выполнено без значительной ошибки; на этот раз, как и в ур. (239), мы должны написать:

$$\log c'_0 = \frac{n'_1 + n'_2 + \dots}{n'_0},$$

после чего, ур. (240) представится в таком виде:

$$\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} - \frac{m_0}{m'_0} \cdot \frac{n'_1 + n'_2 + \dots}{n'_0} = \log K.$$

Из этого уравнения легко получить совершенно таким же способом, каким нами было получено ур. (231) из ур. (230), следующее соотношение:

$$T - T_0 = \left(\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0 m_0} - \frac{n'_1 + n'_2 + \dots}{n'_0 m'_0} \right) \cdot \frac{RT_0^2 m_0}{r}. \quad (240a)$$

Здесь r — тепловой эффект при испарении одной грамм-молекулы растворителя ($\frac{r}{m_0}$ — тот же эффект, отнесенный к единице массы).

Мы вновь замечаем, что в полученную формулу входит только общая масса растворителя, а не его молекулярный вес или число грамм-молекул; напротив, молекулярное состояние растворенного вещества характерно для его влияния на испарение. Формулу (240а) можно рассматривать, как обобщение вант-Гоффовского закона повышения температуры кипения (§ 269), в котором, вместо числа грамм-молекул, растворенных в жидкости ($n_1 + n_2 + \dots$), теперь фигурирует разность между числами грамм-молекул, приходящихся на единицу массы жидкости и на единицу массы пара. Поэтому, в зависимости от того, где приходится больше растворенных молекул на единицу массы, в жидкости или в паре, для раствора получается повышение или понижение точки кипения; в предельном случае, когда обе величины равны, и, следовательно, смесь кипит при постоянной температуре, изменение точки кипения равно нулю, что мы вывели уже раньше, исходя из более общих положений. Соответственные формулы могут быть получены и для изменения давления пара.

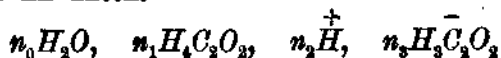
Совершенно аналогичные соотношения тем же путем получаются и для случая других агрегатных состояний; закон изменения точки замерзания в общем виде выразится, например, так: если из разведенного раствора вымерзает не только растворитель, но отчасти и растворенное вещество, так что оба твердых вещества вместе образуют также разведенный раствор, как это бывает, например, при затвердевании многих сплавов, то понижение точки замерзания пропорционально не концентрации растворенного вещества в жидкости, а разности его концентраций в жидкой и в твердой фазах; когда эта разность становится отрицательной, понижение точки замерзания переходит в повышение. Предельному случаю соответствуют эвтектические смеси, состав которых не меняется при затвердевании; их точка замерзания, очевидно, не меняется с концентрацией (сравн. § 219 b).

Таким образом, законы распределения отдельных веществ между двумя фазами нами установлены. Внутри же каждой отдельной фазы равновесие устанавливается согласно условиям, изложенным в § 262 и следовательно здесь мы опять встречаемся с явлениями диссоциации, ассоциации и т. д.

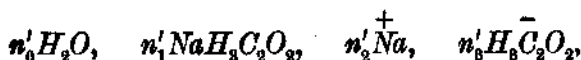
§ 275. Три компонента в одной фазе. Если разведенный раствор содержит, кроме растворителя, еще два различных растворенных вещества, не образующих друг с другом новых родов

молекул, то последние не оказывают друг на друга никакого влияния, так как между ними невозможно химическое взаимодействие, а потому нет и никакого особого условия равновесия.

Таким образом, если мы смешаем разведенный водный раствор одного электролита с разведенным раствором другого, не вступающего с ним в химическую реакцию, то каждый раствор будет обладать теми же свойствами, как если бы он был разведен соответствующим количеством чистой воды, и степень диссоциации будет возрастать соответственно разбавлению. Совершенно иначе будет обстоять дело в том случае, если два электролита обладают одним общим ионом, как, например, в случае уксусной кислоты и уксуснокислого натрия. В этом случае до смешения обеих систем мы имеем:



и



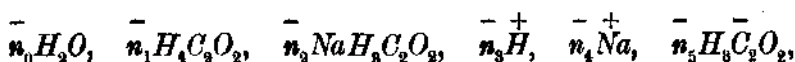
при чем как для первого раствора, так и для второго справедливо ур. (222):

$$\frac{c_1^+}{c_1^-} = K \quad \text{или} \quad \frac{n_2^+}{n_1 n_3} = K \dots \quad (241)$$

и

$$\frac{c_1'^+}{c_1'^-} = K' \quad \text{или} \quad \frac{n_2'^+}{n'_1 n'_3} = K' \dots \quad (242)$$

После смешения мы имеем такую систему:



при чем необходимо должны быть удовлетворены условия:

$$\left. \begin{aligned} \bar{n}_0 &= n_0 + n'_0 \quad (\text{число гр.-молекул } H_2O), \\ \bar{n}_2 + \bar{n}_4 &= n_1 + n'_1 \quad (\text{число гр.-атомов } Na), \\ \bar{n}_1 + \bar{n}_3 &= n_1 + n_3 \quad (\text{число гр.-атомов } H), \\ \bar{n}_3 + \bar{n}_4 &= n_3. \end{aligned} \right\} \quad (243)$$

В последней системе общее число всех грамм-молекул будет

$$\bar{n} = \bar{n}_0 + \bar{n}_1 + \bar{n}_2 + \bar{n}_3 + \bar{n}_4 + \bar{n}_5 \quad (\text{приблизительно равно } \bar{n}_0),$$

а концентрации отдельных веществ:

$$\bar{c}_0 = \frac{\bar{n}_0}{\bar{n}}, \quad \bar{c}_1 = \frac{\bar{n}_1}{\bar{n}}, \quad \bar{c}_2 = \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}}, \quad \bar{c}_3 = \frac{\bar{n}_3}{\bar{n}}, \quad \bar{c}_4 = \frac{\bar{n}_4}{\bar{n}}, \quad \bar{c}_5 = \frac{\bar{n}_5}{\bar{n}}.$$

В системе возможны два рода различных превращений, определяемых величинами:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 : \nu_5 = \delta \bar{n}_0 : \delta \bar{n}_1 : \delta \bar{n}_2 : \delta \bar{n}_3 : \delta \bar{n}_4 : \delta \bar{n}_5.$$

Во-первых, диссоциация моля уксусной кислоты:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 0, \quad \nu_5 = 1.$$

Отсюда, по ур. (218), для условия равновесия следует:

$$-\log \bar{c}_1 + \log \bar{c}_3 + \log \bar{c}_5 = \log K,$$

или

$$\frac{c_3 c_5}{c_1} = K,$$

или

$$\frac{\bar{n}_3 \cdot \bar{n}_5}{\bar{n}_1 \cdot \bar{n}_0} = \frac{\bar{n}_3 \bar{n}_5}{\bar{n}_1 (\bar{n}_0 + \bar{n}_1)} = K \dots \quad (244)$$

Во-вторых, диссоциация моля уксуснокислого натрия

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 0, \quad \nu_4 = 1, \quad \nu_5 = 1.$$

Отсюда для условия равновесия следует:

$$-\log \bar{c}_2 + \log \bar{c}_4 + \log \bar{c}_5 = \log K',$$

или

$$\frac{c_4 c_5}{c_2} = K',$$

или

$$\frac{\bar{n}_4 \bar{n}_5}{\bar{n}_2 \bar{n}_0} = \frac{\bar{n}_4 \bar{n}_5}{\bar{n}_2 (\bar{n}_0 + \bar{n}_1)} = K' \dots \quad (245)$$

Величины K и K' здесь те же, что и раньше в уравнениях (241) и (242), так как, кроме как от T и p , они зависят только от рода рассматриваемого превращения, но не от концентраций или от каких бы то ни было других возможных при этом превращений. Из двух ур. (244) и (245) и четырех равенств (243) однозначно определяются шесть величин $n_0, n_1, \dots, n_5$, если заданы оба первоначальные раствора, а следовательно, и величины $n'_0, n'_1, \dots$ и $n'_0, n'_1, \dots$.

§ 276. Условие, необходимое и достаточное для того, чтобы первоначальные растворы уксусной кислоты и уксуснокислого натрия были „изогидричны“, т.-е. не испытывали бы при смешении никакого изменения степени диссоциации, определяется, очевидно, следующими двумя уравнениями:

$$\bar{n}_1 = n_1, \quad \bar{n}_2 = n'_1,$$

которые обозначают, что число недиссоциированных молекул уксусной кислоты и уксуснокислого натрия в первоначальных растворах равно числу этих молекул в смеси. Отсюда, по ур. (243), следует далее:

$$n_2 = n_3, \quad n_4 = n'_2, \quad n_5 = n_3 + n'_2.$$

При подстановке в ур. (244) и (245) значения эти дают в связи с ур. (241) и (242) следующие соотношения:

$$\frac{n_2(n_3 + n'_2)}{n_1(n_0 + n'_0)} = K = \frac{n_2^2}{n_1 n_0},$$

$$\frac{n'_2(n_3 + n'_2)}{n'_1(n_0 + n'_0)} = K' = \frac{n'^2_2}{n'_1 n'_0},$$

откуда и вытекает единственное условие для изогидрии:

$$\frac{n_2}{n_0} = \frac{n'_2}{n'_0} \text{ или } c_2 = c'_2 (= c_3 = c'_3),$$

т.-е. оба раствора изогидричны, когда концентрации общего иона $H_3\bar{C}_2O_2$ в них одинаковы. Эта теорема была установлена впервые Аррениусом и подтверждена многочисленными измерениями.

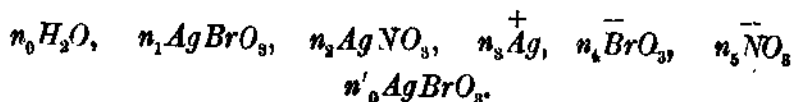
Во всех случаях, когда указанное условие изогидрии не выполнено, при смешении растворов должны происходить химиче-

ские превращения: диссоциация или ассоциация. Представление о направлении и величине этих превращений можно составить себе, вообразив, что оба растворенные вещества (уксусная кислота и уксуснокислый натрий) отделены друг от друга, а общая масса растворителя (воды) так распределена между ними, что растворы сделались изогидричными. Если, например, оба вещества находятся первоначально в нормальном растворе (одна гр.-молекула в одном литре раствора), то растворы не будут изогидричны, потому что уксусно-кислый натрий диссоциирует в нормальном растворе значительно сильнее, следовательно, обладает большею концентрацией иона $H_3\bar{C}_2O_2$, чем уксусная кислота. Для того, чтобы распределить между двумя электролитами все количество воды раствора так, чтобы концентрации иона $H_3\bar{C}_2O_2$ в обоих растворах были одинаковы, нужно отнять воду от более слабо диссоциированного электролита, уксусной кислоты, и прибавить ее к более сильно диссоциированному электролиту, уксусно-кислому натрию. Действительно, хотя при уменьшении разведения диссоциация уксусной кислоты и убывает, но концентрация свободных ионов в кислоте все-таки возрастает, что легко видеть из § 262, потому что ионы концентрируются в меньшем количестве воды. Обратно, диссоциация уксуснокислого натрия при прибавлении воды растет, концентрация же свободных ионов соли убывает, ибо ионы распределяются на большее количество воды. Таким образом можно достигнуть того, что концентрация общего иона $H_3\bar{C}_2O_2$ станет одинакова в обоих растворах, и растворы будут изогидричны, т.-е. они будут находиться в таком состоянии диссоциации, которое уже не изменяется более при смешении растворов.

Это и есть то состояние равновесия, в которое переходят в заключение оба смешанных нормальных раствора; отсюда следует, что при смешении двух одинаково разведенных растворов бинарных электролитов диссоциация слабо диссоциированного электролита (уксусной кислоты) убывает еще более, тогда как диссоциация сильнее диссоциированного (уксуснокислого натрия) еще более возрастает.

§ 277. Три компонента в двух фазах. Рассмотрим сначала более простой случай, когда вторая фаза содержит в значительном количестве только один компонент. Примером может служить раствор трудно растворимой соли (бромновато-кислого серебра) в жид-

ности (воде), к которому прибавлено небольшое количество третьего компонента (азотнокислого серебра). Эта система, состоящая из двух фаз, изображается, согласно (216), следующей схемой:



Концентрации отдельных веществ будут:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad \dots \quad c'_0 = \frac{n'_0}{n'_0} = 1,$$

при чем $n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5$ (приблизительно равно n_0).

Из возможных превращений, определяемых величинами:

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 : \nu_5 : \nu'_0 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \delta n_4 : \delta n_5 : \delta n'_0,$$

следует рассмотреть прежде всего выделение одной молекулы $AgBrO_3$ из раствора. В этом случае:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \dots \quad \nu'_0 = 1;$$

отсюда вытекает, по ур. (218), следующее условие равновесия:

$$-\log c_1 + \log c'_0 = \log K$$

или:

$$c_1 = \frac{1}{K}, \quad \dots \quad (246)$$

т.-е. концентрация недиссоциированных молекул бромноватокислого серебра в насыщенном растворе зависит исключительно от температуры и давления, но не от концентрации азотнокислого серебра в растворе. Далее следует принять во внимание диссоциацию молекулы $AgBrO_3$ на два иона:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 1, \quad \nu_5 = 0, \quad \nu'_0 = 0,$$

что дает, на основании ур. (218), следующее соотношение:

$$-\log c_1 + \log c_2 + \log c_4 = \log K',$$

$$\frac{c_2 c_4}{c_1} = K'$$

или по (246):

$$c_3 c_4 = \frac{K'}{K} \quad (247)$$

т.-е. произведение концентраций ионов $\overset{+}{Ag}$ и $\overline{BrO}_3$ зависит только от температуры и давления.

Итак, всякое обстоятельство, вызывающее изменение концентрации c_3 иона $\overset{+}{Ag}$, влияет в обратном отношении на концентрацию c_4 иона $\overline{BrO}_3$. Но так как прибавление азотнокислого серебра увеличивает число ионов $\overset{+}{Ag}$ в растворе, то оно уменьшает число ионов $\overline{BrO}_3$, а следовательно, уменьшает и растворимость бромноватокислой соли, очевидно, измеряющуюся суммой $c_1 + c_4$.

Наконец, следует рассмотреть еще диссоциацию молекулы $AgNO_3$ на два иона:

$$\nu_0 = 0, \nu_1 = 0, \nu_2 = -1, \nu_3 = 1, \nu_4 = 0, \nu_5 = 1, \nu'_0 = 0,$$

налагающую по ур. (218) следующее условие на равновесие:

$$\frac{c_1 c_5}{c_4} = K'' \quad (248)$$

Таким образом, мы имеем три ур.: (246), (247) и (248); четвертое задано условием:

$$c_3 = c_4 + c_5,$$

а пятое—значением:

$$c_2 + c_3,$$

определяемым количеством прибавленного азотнокислого серебра; отсюда для состояния равновесия однозначно определяются все 5 неизвестных c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 .

Теория такого рода влияний на растворимость была впервые разработана Нернстом и подтверждена позднее измерениями Нойеса (Noyes).

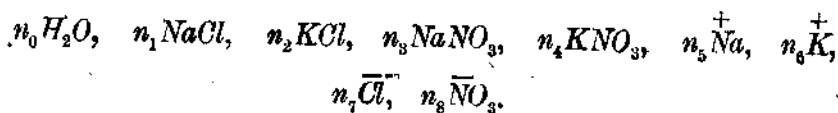
§ 278. Более общий случай, в котором каждая из двух фаз содержит все три компонента, осуществляется, например, при распределении вещества между двумя растворителями, в свою очередь несколько растворяющими друг друга (вода и эфир). Состояние равновесия системы вполне определяется комбинацией условий,

которые относятся к переходу молекулы из одной фазы в другую, и условий химического превращения молекулы внутри каждой фазы. Первые условия объединяются в законе распределения Нернста (§ 274), по которому для каждого компонента, входящего в обе фазы, существует постоянный независимый от присутствия других растворенных веществ коэффициент распределения; вторая же группа условий приводит к тем же выводам, как и в случае трех компонентов в одной фазе (§ 275), к числу которых относится и теория изогидрических растворов Аррениуса.

§ 279. Совершенно таким же образом следует рассматривать и тот случай, когда четыре и более компонента находятся в одной или в нескольких фазах.

Состояние системы всегда может быть выражено схемой (216), и всякое возможное превращение системы всегда может быть приведено к форме (217), которой в каждом случае соответствует условие равновесия (218). Условия равновесия вместе с заданными внешними условиями дают тогда для определения состояния равновесия системы ряд уравнений, число которых может быть выведено по правилу фаз.

Когда исследуется раствор, состоящий из нескольких веществ, действующих друг на друга, например из диссоциирующих электролитически солей или кислот с общими ионами, то вообще нет смысла говорить об определенной „степени диссоциации“ этих веществ, потому что ионы могут быть совершенно произвольно комбинированы в диссоциированные молекулы. Так, например, в случае раствора:



нельзя решить, какие ионы Na должны быть приписаны $NaCl$, а какие $NaNO_3$. Для характеристики состояния здесь остается только обратиться к действительно содержащимся в растворе числам грамм-молекул или к соответствующим концентрациям и ограничиться указанием последних. Приведенная в качестве примера система состоит из воды и четырех солей; тем не менее, кроме растворителя, она содержит только три компонента, так как количество Na , K и Cl заранее определяет количество NO_3 (§ 198). Соответственно этому, по § 204 ($\alpha = 4$, $\beta = 1$), и

концентрации всех видов молекул при данных температуре и давлении вполне определяются концентрациями трех из них. Этот вывод справедлив независимо от того, должны ли быть приняты во внимание при установлении уравнений равновесия наряду с рассматриваемыми еще и другие химические превращения и другие виды молекул.

§ 280. Если в системе (216), состоящей из какого угодно числа компонентов в любом числе фаз, условия равновесия (218) не выполнены, если, следовательно, для какого-нибудь возможного изобарно-изотермического изменения имеет место неравенство:

$$\sum \nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \dots \geq \log K,$$

то направление совершающегося в действительности процесса определяется условием $d\Phi > 0$ (§ 147).

Следовательно, если мы обозначим через $\nu_0, \nu_1, \nu_2, \dots$ простые целые числа, которые не только пропорциональны, но обладают и теми же знаками, что и изменения чисел грамм-молекул, сопровождающие действительное превращение, то, по ур. (215), для направления совершающегося в природе изобарно-изотермического изменения в самом общем случае (как для химического превращения внутри отдельной фазы, так и для перехода молекул из одной фазы в другую) получается соотношение:

$$\sum \nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \dots < \log K, \quad (249)$$

при чем K опять-таки определяется по ур. (218).

Представляется интересным найти соответствие между течением процесса во времени и разностью между правой и левой частью неравенства (249); оказывается, что действительно удается получить общий закон для скорости необратимых изобарно-изотермических процессов, принимая эту скорость пропорциональной указанной разности; мы, однако, не будем здесь останавливаться на этих соображениях, так как соответствующий коэффициент пропорциональности не может быть определен точнее без помощи специальных атомистических представлений.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

АБСОЛЮТНАЯ ВЕЛИЧИНА ЭНТРОПИИ.

§ 281. Теорема Нернста. Выше мы неоднократно замечали, что термодинамическое состояние вещества вполне определяется одной характеристической функцией; знания ее вполне достаточно для однозначного вывода условий любого физико-химического равновесия, в котором фигурирует данное вещество.

Вид характеристической функции зависит от выбора независимых переменных: если за независимые переменные принять энергию U и объем V , то характеристической функцией будет энтропия S , для температуры T и объема V —характеристической функцией явится свободная энергия F , для температуры T и давления p —характеристической будет функция Φ .

Выражение характеристической функции всегда находится интегрированием по переменным, значения которых могут быть определены соответственными измерениями. Однако в выражении энтропии S остается произвольная аддитивная константа a , а в выражениях свободной энергии и функции Φ —произвольные функции вида $aT + b$ и $a + \frac{b}{T}$ (сравни §§ 146, 152b и 239).

Абсолютные величины этих аддитивных добавочных членов не имеют физического значения, в соответствии с тем, что во всех явлениях природы играют роль не отдельные значения энергии, энтропии, свободной энергии и т. д., но их разности, соответствующие различным состояниям вещества, при составлении которых добавочные члены взаимно уничтожаются.

Если добавочный член получает определенное значение для некоторого состояния данного вещества, то само собой понятно, что это значение сохраняется им для всех других состояний того же вещества, не изменяясь при переходе от одной его химической модификации к другой или при перемене его агрегатного состояния. Когда величина характеристической функции

произвольно установлена для определенной модификации вещества, то, чтобы найти ее для какой-либо другой модификации, необходимо создать непрерывный переход между ними и с помощью такого перехода осуществить нужное для вычисления характеристической функции интегрирование по какому-нибудь пути, проходящему через промежуточную область. Подобные непрерывные переходы во многих случаях, однако, не могут быть осуществлены, так как они часто проходят через области лабильных состояний, поэтому, как общее правило, нельзя выводить заключений о термодинамических свойствах одной модификации непосредственно по свойствам другой.

§ 282. Этот пробел в теории восполняется теоремой, открытой В. Нернстом в 1906 году¹⁾ и прочно установленной всеми исследованиями, произведенными до настоящего времени. Согласно этой теореме, при убывании температуры до абсолютного нуля, энтропия каждого химически однородного вещества конечной плотности стремится к определенному предельному значению, независимому от давления, агрегатного состояния и химической модификации²⁾.

Интересный вопрос о значении этого закона для молекулярно-кинетической интерпретации энтропии не может быть здесь рассмотрен, так как мы имеем дело только с общей термодинамикой³⁾. Однако важнейшие следствия, получаемые из теоремы Нернста применительно к законам физико-химических равновесий, должны быть здесь изложены.

Прежде всего мы видим, что так как в выражение энтропии входит произвольная аддитивная постоянная, значение энтропии при $\lim T = 0$ можно положить равным нулю, не нарушив общности; тогда тепловая теорема Нернста будет формулироваться следующим образом:

¹⁾ Nachr. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-phys. Klasse, 1906, Heft 1. Sitz. Ber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 20 дек. 1906.

²⁾ Эта формулировка теоремы по своему содержанию идет несколько дальше первоначальной формулировки Нернста, по которой для $\lim T = 0$ равна нулю лишь разность энтропий данного тела в двух различных его модификациях. В такой форме теорема допускает возможность того, что при $\lim T = 0$ сама энтропия будет равна $-\infty$; особенно важно это различие в вопросе о значении теплоемкости при абсолютном нуле (§ 284). Более подробно см. у P. Gruber'a. Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellschaft, 14, 655, 724 (1913).

³⁾ Об отношении теоремы Нернста к теории квант см. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 4 Aufl. § 185 (Leipzig, I. A. Barth.).

При понижении температуры до абсолютного нуля энтропия каждого химически-однородного вещества конечной плотности тоже стремится к нулю. Таким образом аддитивная постоянная a , входящая в выражение энтропии, однозначно определена для всех химически однородных веществ во всех состояниях, и в этом смысле мы можем теперь говорить об абсолютной величине энтропии. В выражениях же для энергии U и свободной энергии F какого-либо вещества, по § 281, остается еще неопределенной аддитивная постоянная b , а в выражении функции Φ мы можем произвольно выбрать неопределенный член вида $\frac{b}{T}$.

§ 283. Для дальнейших применений тепловой теоремы Нернста мы должны остановиться на некоторых независимых переменных, определяющих состояние данного вещества; мы, как и раньше, выберем температуру T и давление p , как величины, удобнее всего измеряемые и имеющие одинаковое значение во всех фазах многофазной системы. С независимыми переменными T и p необходимо связан выбор функции Φ в качестве характеристической; для определения Φ мы имеем общее ур. (150) § 210:

$$\Phi = S - \frac{W}{T}, \quad (250)$$

где, по ур. (150 в),

$$S = \int \frac{C_p dT}{T}, \quad (251)$$

$$W = U + pV. \quad (252)$$

Если величина Φ известна в функции от T и p , то, как мы видели в § 152а, значения тепловой функции W , объема V и энтропии S легко находятся в функции тех же переменных:

$$W = T^2 \frac{\partial \Phi}{\partial T}, \quad (253)$$

$$V = -T \frac{\partial \Phi}{\partial p}, \quad (254)$$

$$S = \Phi + T \frac{\partial \Phi}{\partial T}. \quad (255)$$

Чтобы ввести теорему Нернста в эти самые общие уравнения, мы должны представить себе рассматриваемую систему состоящей из одного химически-однородного твердого или жидкого вещества. К идеальным газам теорема непосредственно неприменима, так как при абсолютном нуле идеальные газы не обладают конечной плотностью.

Итак, по тепловой теореме, для $T=0$ и $S=0$; отсюда, по ур. (251):

$$\int_0^0 \frac{C_p dT}{T} = 0;$$

так как C_p и T всегда положительны, это уравнение может быть справедливо только в том случае, если нижняя граница интеграла равна нулю; но нижняя граница не зависит от T ; следовательно, для любой температуры T мы имеем уравнение:

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}; \quad (256)$$

это уравнение и является математическим выражением тепловой теоремы Нернста в ее обобщенной формулировке (сравни § 284); из него следует, по ур. (250),

$$\Phi = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \frac{W}{T}, \quad (257)$$

или, после подстановки значения W из ур. (150a):

$$\Phi = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \frac{1}{T} \int_0^T C_p dT. \quad (258)$$

Определение функции Φ , вплоть до аддитивного члена вида $\frac{b}{T}$, получающегося из нижней границы второго интеграла, сведено здесь для каждого химически-однородного твердого или жидкого тела к измерениям теплоемкости C_p ; величина b , независимая от T , может еще зависеть от давления p и химического состава вещества; одна аддитивная постоянная остается в ней совершенно неопределенной (ср. конец § 282).

§ 284. На основании последних уравнений можно прийти к важным заключениям относительно термодинамического состояния твердых и жидких веществ при низких температурах. Прежде всего из ур. (256) получаем замечательное следствие: при убывании температуры до нуля теплоемкость C_p каждого химически-однородного твердого или жидкого тела стремится к предельному значению, тоже равному нулю; действительно, предположив противное, мы приходим к выводу, что конечным температурам не будут соответствовать конечные значения энтропии¹⁾. Как ни удивителен этот результат на первый взгляд, все же он вполне подтверждается всеми произведенными до сих пор измерениями. Относительно объема тела V теорема Нернста тоже позволяет сделать интересное заключение. Так как, по ур. (84 b), с помощью ур. (256) мы имеем:

$$\frac{\partial V}{\partial T} = - \frac{\partial S}{\partial p} = - \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial C_p}{\partial p} dT,$$

то, пользуясь ур. (85), мы получаем:

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \int_0^T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} dT = \frac{\partial V}{\partial T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_0,$$

откуда: $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_0 = 0$, т.-е. коэффициент расширения каждого хими-

чески-однородного твердого или жидкого тела стремится к нулю с понижением температуры до абсолютного нуля; это следствие тоже находится в хорошем соответствии с наблюдениями, так как коэффициенты расширения для большинства тел заметно уменьшаются с температурой.

¹⁾ Принимая формулировку Нернста (§ 282), мы должны заменить ур. (256) следующим:

$$S' - S = \int_0^T \frac{C'_p - C_p}{T} dT,$$

где $S' - S$ — разность значений энтропии в двух различных модификациях твердого или жидкого тела. Для $T=0$ следует, что $C'_p = C_p$, но не $C'_p = C_p = 0$. Если C_p и C'_p сохраняют и при $T=0$ конечные значения, то энтропия S при $T=0$ делается равной не нулю, а $-\infty$. Весьма важно отметить, что, даже если бы исследования и не подтвердили следствия $C_p = 0$ при $\lim T=0$, все же тепловая теорема в формулировке Нернста могла бы быть справедливой.

§ 285. По формуле, выведенной П. Дебаем¹⁾ (P. Debye) из теории квант, свободная энергия твердого тела при низких температурах выражается таким образом:

$$F = U_0 - AT^4, \quad (258a)$$

где U_0 — полная энергия при абсолютном нуле (нулевая энергия), а положительный коэффициент пропорциональности A зависит только от объема V ; отсюда, по (79a) получаем для давления p и теплоемкости при постоянном объеме C_v :

$$p = -\frac{\partial F}{\partial v} = -\frac{\partial U_0}{\partial v} + T^4 \frac{\partial A}{\partial v}, \quad (258b)$$

$$C_v = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = 12AT^3, \quad (258c)$$

в полном согласии с результатами опыта.

Коэффициент сжатия κ (§ 14) принимает при $T=0$ значение:

$$\kappa_0 = -\frac{1}{V_0 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_0}.$$

Таким образом, на основании уравнения (6), коэффициент термического расширения вычисляется при низких температурах по формуле:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V_0} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = 4T^3 \frac{\partial A}{\partial V} \cdot \kappa_0 = \frac{C_v}{3A} \frac{\partial A}{\partial V} \cdot \kappa_0.$$

Из этого соотношения следует, что отношение коэффициента расширения к теплоемкости не зависит от температуры — закон, найденный Грюнэйzenом (E. Grüneisen) из экспериментальных данных.

§ 286. Теперь мы рассмотрим две соприкасающиеся фазы одного и того же химически-однородного, твердого или жидкого

¹⁾ P. Debye, Wulfskehl - Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität, Göttingen. 1914, p. 19 (Leipzig, Teubner).

вещества (например в точке плавления или в переходной точке аллотропической модификации).

Тогда, если n и n' будут числами грамм-молекул обоих тел, то

$$\Phi = n\varphi, \quad \Phi' = n'\varphi',$$

где φ и φ' относятся к каждой из грамм-молекул m и m' и зависят только от T и p и природы соответствующей фазы. Совершенно аналогично, мы будем обозначать величины энтропии S , энергии U , тепловой функции W , объема V , отнесенные к одной грамм-молекуле m первой фазы, соответственно через S , u , w , v , а те же величины, отнесенные к грамм-молекуле второй фазы, через s' , u' , w' , v' . Молярную же теплоемкость мы будем всегда обозначать знаком C_p , чтобы не спутать ее с удельной теплоемкостью c_p .

Условие равновесия обеих фаз, по § 261 (ур. 221a), дается в таком виде:

$$\frac{\varphi'}{m'} - \frac{\varphi}{m} = 0,$$

или, подставляя ур. (257),

$$\int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{C_p'}{m'} - \frac{C_p}{m} \right) dt - \frac{1}{T} \left(\frac{w'}{m'} - \frac{w}{m} \right) = 0.$$

Здесь

$$\frac{C_p'}{m'} - \frac{C_p}{m} = \Delta c_p, \quad (259)$$

разность теплоемкостей, а

$$\frac{w'}{m'} - \frac{w}{m} = r - \quad (260)$$

тепло, поглощенное извне при изобарно-изотермическом переходе единицы массы вещества из первой фазы во вторую; итак, мы можем написать короче:

$$\int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT - \frac{r}{T} = 0 \quad (261)$$

или, так как по (150a) и (260):

$$\Delta c_p = \frac{\partial r}{\partial T}, \quad (261a)$$

$$\int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial r}{\partial T} dT - \frac{r}{T} = 0. \quad (262)$$

Это уравнение может служить для вычисления температуры плавления или температуры превращения вещества, когда с помощью термохимических измерений теплота перехода r найдена в функции температуры.

Так, например, в случае перехода ромбической серы в моноклиническую, мы имеем для r , по измерениям Бронштеда (Bronsted), приближенную формулу:

$$r = 1,57 + 1,15 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ кал.}$$

Эта формула непригодна для низких температур, так как она, по ур. (261а), приводит к противоречию с законом Дебая для теплоемкости (258с); все же, подставляя это выражение для r в (262), мы получаем:

$$2,3 \cdot 10^{-5} T - \frac{1,57}{T} - 1,15 \cdot 10^{-5} \cdot T = 0,$$

откуда

$$T = 3695,,$$

в то время как непосредственное измерение дает 368,4.

Далее, для точки плавления льда

$$r = 80, \quad T = 273,$$

следовательно, по ур. (261):

$$\int_0^{273} \frac{\Delta c_p}{T} dT = \frac{80}{273} = 0,293,$$

тогда как при $T = 273$ разность теплоемкостей воды и льда

$$\Delta c_p = 1,00 - 0,51 = 0,49.$$

Необходимо, следовательно, заключить, что Δc_p стремится к нулю не равномерно, а все быстрее с уменьшением температуры, как это и следует по закону Дебая.

§ 287. В то время как для однородных твердых и жидких тел энтропия, по теореме Нернста, с убыванием температуры стремится к нулю, для идеальных газов вопрос об энтропии при низких температурах имеет смысл только в том случае, если

давление газа p меньше давления насыщенного пара p_s при той же температуре; в противном случае, состояние газа не будет устойчивым и его, конечно, нельзя будет принять за идеальный. Поэтому мы примем $p < p_s$. По ур. (195), для идеального газа мы имеем:

$$S = n(C_p \log T - R \log p + k) \quad (263)$$

и следовательно:

$$S > n(C_p \log T - R \log p_s + k). \quad (263a)$$

О значении p_s — ср. конец § 288.

Зная энергию и объем идеального газа:

$$U = n(C_v T + b) \quad (264)$$

$$V = n \frac{RT}{p}, \quad (265)$$

мы легко получим выражения для тепловой функции w :

$$W = U + pV = n(C_p T + b) \quad (266)$$

и для характеристической функции Φ :

$$\Phi = S - \frac{W}{T} = n \left(C_p \log T - R \log p + a - \frac{b}{T} \right) = n\varphi. \quad (267)$$

Эти, уже ранее выведенные формулы приобретают здесь новый интерес, благодаря значению постоянной a , названной Нернстом химической константой; по § 282, эта постоянная, входящая во все условия химического и физического равновесия газов, получает вполне определенное и измеримое абсолютное значение. Для того, чтобы найти a , мы должны перевести газ в жидкое или твердое состояние каким-либо обратимым процессом, доступным измерению; удобнее всего осуществить это непосредственной конденсацией. Тогда термодинамика насыщенных паров дает непосредственный метод определения химических констант a .

§ 288. Для равновесия химически-однородной жидкости в соприкосновении с ее паром, по § 261 (ур. 221a), необходимо выполнение условия:

$$\frac{\varphi'}{m'} = \frac{\varphi}{m}.$$

Заменим величину ϕ , относящуюся к одной грамм-молекуле жидкости m , ее выражением из ур. (257), а величину ϕ' , относящуюся к одной грамм-молекуле пара m' , — ее выражением из ур. (267) (пар мы трактуем как идеальный газ); мы получим тогда:

$$C'_p \log T - R \log p + a - \frac{b}{T} = \frac{m'}{m} \left(\int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \frac{w}{T} \right).$$

Эта формула выражает зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Постоянная b , вместе с аддитивными постоянными, заключающимися в выражении w , может быть сведена к теплоте испарения r ; действительно, для грамм-молекулы пара тепловая функция w , по ур. (266), дается выражением:

$$w' = C'_p T + b,$$

и следовательно теплота испарения, отнесенная к грамм-молекуле пара m' , равна:

$$r = w' - \frac{m'}{m} w = C'_p T + b - \frac{m'}{m} w. \quad (268)$$

Подставляя это значение в последнее уравнение, мы получаем:

$$C'_p \log T + C'_p - R \log p + a = \frac{r}{T} + \frac{m'}{m} \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (269)$$

При абсолютном нуле из ур. (268) мы имеем для теплоты испарения r_0 :

$$r_0 = b - \frac{m'}{m} w_0,$$

следовательно, $r - r_0 = C'_p T - \frac{m'}{m} (w - w_0)$, и, по ур. (150a),

$$r - r_0 = C'_p T - \frac{m'}{m} \int_0^T C_p dT.$$

Отсюда мы получаем для давления насыщенного пара p_s , исключая r из ур. (269):

$$\log p_s = \frac{C_p}{R} \log T - \frac{r_0}{RT} + \frac{a}{R} + \frac{m'}{mR} \left(\frac{1}{T} \int_0^T C_p dT - \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right). \quad (270)$$

При достаточно низких температурах в этом уравнении можно пренебречь величиной интегралов. Мы имеем тогда для давления насыщенного пара ¹⁾:

$$\log p_s = \frac{C'_p}{R} \log T - \frac{r_0}{RT} + \frac{a}{R}. \quad (271)$$

Таким образом определение химической константы a каждого химически-однородного пара сводится к измерениям его давления, в особенности при низких температурах. Коэффициент $\frac{C'_p}{R}$ в первом члене для одноатомных газов близок к $\frac{5}{2}$, так как в этом случае $\frac{C'_p}{C'_v} = \frac{5}{3}$ и $C'_p - C'_v = R$.

Непосредственное вычисление химических констант из молекулярного веса пара, без особых измерений, возможно при помощи методов теории квант, которых мы, однако, здесь не будем касаться.

Сравнение ур. (271) с ур. (263а) показывает, что энтропия идеального газа, при нуле абсолютной температуры, принимает значение $+\infty$.

§ 289. Законы термодинамики насыщенных паров могут быть выведены и другим путем. В применениях второго начала (§ 172) мы видели, что давление насыщенного пара вполне определяется общим уравнением состояния однородного вещества, $p = f(T, v)$, справедливым как для жидкости, так и для пара. Обозначим чрез v_1 и v_2 удельные объемы пара и жидкости, чрез p_1 и p_2 — соответствующие давления; тогда, по ур. (102), давление насыщенного пара определяется в функции одной температуры следующими двумя уравнениями:

$$p_1 = p_2 \text{ и } \int_{v_2}^{v_1} p dv = p_1(v_1 - v_2).$$

Интегрирование должно быть произведено при постоянной температуре.

Отсюда непосредственно вытекает, что химическая константа a тоже может быть определена, если известно общее уравнение

¹⁾ Сравни W. Nernst. Verh. d. Deutschen Phys. Gesell. 11, 313 (1909), 12, 565 (1910). F. Pollitzer. Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, Stuttgart, F. Enke. 1912

состояния вещества, и что она должна входить в это общее уравнение состояния. До настоящего времени было предложено много разных форм уравнения состояния: кроме уравнений ван-дер-Ваальса (12) и Клаузиуса (12а), еще ряд других, которые в определенных ограниченных областях вполне удовлетворительно выполняют свое назначение; однако, насколько мне известно, среди них нет ни одного достаточно всеобъемлющего, чтобы быть приложимым к жидкому состоянию при самых низких температурах; по той же причине ни одно из них не дает формулы для давления насыщенного пара, которая бы при низких температурах переходила в ур. (271).

Например, из уравнения ван-дер-Ваальса легко выводится такая зависимость для давления насыщенного пара при низких температурах:

$$\log p_s = -\log \frac{\beta^2}{\alpha} - \frac{\alpha}{\beta R T} \quad (272)$$

Здесь не хватает члена с $\log T$; это зависит от того, что, по уравнению ван-дер-Ваальса, теплоемкость в парообразном и в жидком состояниях стремится с понижением температуры к одному и тому же пределу; результат, несовместимый с теоремой Нернста.

Еще одно следствие этой теоремы, не выполненное ни одним из известных уравнений состояния, заключается в том, что коэффициент расширения жидких веществ должен исчезать для $T=0$ (§ 285).

Поэтому, прежде чем вычислять химическую константу из уравнения состояния, надо найти такую форму этого уравнения, которая бы при $T=0$ и конечных положительных значениях p была бы совместима с теоремой Нернста.

§ 290. Для смеси идеальных газов с числами грамм-молекул $n_1, n_2, n_3, \dots$ применимы выражения энтропии и тепловой функции, выведенные в §§ 233—239, по ур. (197):

$$S = \sum n_i (C_{p_i} \log T - R \log (c_i p) + k_i) \quad (273)$$

а по ур. (193) и (191):

$$W = U + pV = \sum n_i (C_{p_i} T + b_i). \quad (274)$$

Для характеристической функции мы имеем, по ур. (199) и (199a):

$$\Phi = \sum n_i \left(C_p \log T - R \log (c_i p) + a_i - \frac{b_i}{T} \right), \quad (275)$$

где $c_1, c_2, c_3, \dots$ суть молярные концентрации

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}, \quad \dots$$

Химические константы $a_1, a_2, a_3, \dots$ имеют особые значения для каждого рода молекул и могут быть определены из свойств отдельных химически-однородных компонентов смеси, например, посредством измерений давлений пара. После того, как это выполнено, можно для каждой химической реакции между разного рода молекулами, образующими смесь, определяемой величинами:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \dots = \nu_1 : \nu_2 : \dots$$

непосредственно указать постоянную A , характеризующую термодинамическое равновесие по ур. (201b):

$$\frac{\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \dots}{R} = \log A.$$

Итак, все постоянные уравнения равновесия (203):

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \dots = A e^{-\frac{B}{T}} T^{C_p - \nu} = K \quad (276)$$

теперь могут быть определены отдельными независимыми измерениями. Действительно, B вычисляется, по ур. (205), из теплового эффекта реакции, C , по ур. (203), из теплоемкостей отдельных родов молекул, а ν , по ур. (201a), из увеличения общего числа грамм-молекул, происходящего при реакции. Так как выражение (275) для функции Φ вполне определяет общие законы термодинамического равновесия, то константы $a_1, a_2, \dots$ сохраняют свое значение не только для реакций в газообразной фазе, но и для всякой реакции, в которой принимает участие газовая смесь и которая может быть, например, связана с образованием твердого или жидкого вещества; необходимо только подставить значение Φ в общее условие равновесия (145), при чем для газо-

образных фаз можно воспользоваться ур. (275), а для химически однородных твердых и жидких фаз—ур. (257) или (258).

§ 291. Теперь мы будем рассматривать твердые или жидкие растворы. Такой раствор, по (216), может быть представлен схематически так:

$$n_1 m_1, n_2 m_2, n_3 m_3, \dots$$

Исследуемый раствор не должен быть обязательно разведенным, поэтому мы, в противоположность предыдущим обозначениям, и отбрасываем индекс 0.

Для того, чтобы найти выражение для характеристической функции Φ раствора, обратимся к выражению его энтропии S . В то время как по тепловой теореме Нернста для химически однородных тел при $T=0$ и $S=0$, легко видеть, что для растворов такое же заключение не верно; уже в специальном случае разведенного раствора выражение энтропии содержит аддитивные члены, не зависящие от температуры, и остающиеся таким образом конечными при $T=0$; представляется, однако, возможным допустить, что в выражении для S члены, зависящие от температуры T , исчезают при $T=0$, так же как энтропия химически-однородного вещества; итак, для $T=0$,

$$S = -R \sum n_i \log c_i;$$

для растворов произвольной концентрации результат получается тот же самый, потому что выражение— $R \sum n_i \log c_i$ входит в качестве аддитивного члена в значение энтропии не только при малых, но и при произвольных концентрациях $c_1, c_2, \dots$ и независимо от агрегатного состояния, в случае твердой, жидкой или газообразной фазы. Действительно, для идеальных газов это видно непосредственно из ур. (197), для твердых же и жидких тел, как известно на основании § 254, всегда можно представить себе при соответствующих изменениях T и p непрерывный переход в газообразное состояние, не сопровождающийся изменением чисел грамм-молекул.

Итак, теорема Нернста, выведенная нами только для химически-однородных тел, распространяется теперь и на любой

твердый или жидкий раствор; для энтропии такого раствора с числами грамм-молекул $n_1, n_2, n_3, \dots$ мы имеем уравнение:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - R \sum n_i \log c_i. \quad (277)$$

при чем интегрирование по T должно быть произведено при постоянном давлении p и постоянных n . Для характеристической функции Φ раствора, мы получаем:

$$\Phi = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - R \sum n_i \log c_i - \frac{W}{T}. \quad (278)$$

В случае химически-однородного тела эти уравнения переходят в ранее выведенные, так как тогда $c_1 = 1, c_2 = c_3 = \dots$. В частном случае разведенного раствора все уравнения главы 5-й остаются, конечно, справедливыми; теперь к ним присоединяется еще следствие, получаемое из ур. (277), по которому в выражении энтропии разведенного раствора члены $s_1, s_2, s_3, \dots$ исчезают для $T=0$.

§ 292. Из ур. (277) непосредственно следует то же, что мы получили в § 284 и 285 для химически-однородного тела, а именно: теплоемкость и коэффициент расширения любого твердого или жидкого тела стремятся к нулю с убыванием температуры до абсолютного нуля.

§ 293. Система, состоящая из произвольного числа твердых или жидких фаз, схематически обозначается следующим образом:

$$n_1 m_1, n_2 m_2, \dots \mid n'_1 m'_1, n'_2 m'_2, \dots \mid n''_1 m''_1, n''_2 m''_2, \dots \mid \dots$$

Если в такой системе возможно изобарно-изотермическое превращение, определяемое величинами:

$$\begin{aligned} \delta n_1 : \delta n_2 : \dots : \delta n'_1 : \delta n'_2 : \dots : \delta n''_1 : \delta n''_2 : \dots \\ = v_1 : v_2 : \dots : v'_1 : v'_2 : \dots : v''_1 : v''_2 : \dots, \end{aligned}$$

то мы можем применить общее уравнение равновесия

$$\sum \delta \Phi = 0$$

или

$$\sum \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} v_i + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} v_2 + \dots = 0, \quad (279)$$

при этом суммирование $\sum$ распространяется на все фазы. Подставляя сюда значение Φ из ур. (278), мы видим, что равновесие определяется значениями величин:

$$\frac{\partial U_p}{\partial n_1}, \frac{\partial C_p}{\partial n_2}, \dots \text{ и } \frac{\partial W}{\partial n_1}, \frac{\partial W}{\partial n_2}, \dots$$

т. е. зависимостью тепловой функции W и теплоемкости C_p каждой фазы от числа грамм-молекул каждого из компонентов. Понятно, что само C_p тоже определяется через W , так как, по ур. (150а):

$$C_p = \frac{\partial W}{\partial T}.$$

Таким образом мы приходим к заключению, что исследование законов химических равновесий целиком сводится к измерениям теплоемкостей и тепловых эффектов. Однако существующий числовой материал еще недостаточен, чтобы всесторонне подтвердить эти далеко идущие теоретические выводы.

В дальнейшем мы будем употреблять следующие сокращенные обозначения:

$$\frac{\partial W}{\partial n_1} = w_1, \quad \frac{\partial W}{\partial n_2} = w_2, \dots \quad (280)$$

и соответственно, по ур. (150а):

$$\frac{\partial C_p}{\partial n_1} = \frac{\partial w_1}{\partial T}, \quad \frac{\partial C_p}{\partial n_2} = \frac{\partial w_2}{\partial T}, \dots \quad (281)$$

Тогда, пользуясь ур. (278), мы напишем условие равновесия всей системы (279), в таком виде:

$$\begin{aligned} & \sum v_1 \left(\int_0^T \frac{\partial w_1}{\partial T} \frac{dT}{T} - \frac{w_1}{T} - R \log c_1 \right) + \\ & + v_2 \left(\int_0^T \frac{\partial w_2}{\partial T} \frac{dT}{T} - \frac{w_2}{T} - R \log c_2 \right) + \dots = 0, \end{aligned}$$

но

$$\sum v_1 w_1 + v_2 w_2 + \dots = \tau,$$

т.-е. всему количеству тепла, полученному извне при изобарно-изотермическом процессе, определяемым числами v ; условие равновесия можно, следовательно, написать и проще:

$$\int_0^T \frac{\partial r}{\partial T} \frac{dT}{T} - \frac{r}{T} - R(\sum v_1 \log c_1 + v_2 \log c_2 + \dots) = 0$$

или

$$\sum v_1 \log c_1 + v_2 \log c_2 + \dots = \frac{1}{R} \left(\int_0^T \frac{\partial r}{\partial T} \frac{dT}{T} - \frac{r}{T} \right) = \log K. \quad (282)$$

Сравнение с ур. (218) указывает на полное совпадение этого уравнения с условием равновесия системы, состоящей из разведенных растворов. Существенное различие заключается, однако, во-первых, в том, что здесь величина $\log K$ вполне определяется тепловым эффектом r , не заключая в своем выражении неопределенной аддитивной постоянной¹⁾, и, во-вторых, в том, что величина K , как и r , зависит здесь не только от T и p , но и от (конечных) концентраций $c_1, c_2, \dots$, чего нет в случае разведенных растворов. По этой причине концентрации в состоянии равновесия не могут быть выражены здесь непосредственно в функции от T и p , как это было в случае разведенных растворов.

Так как величина K конечна, то производная $\frac{\partial r}{\partial T}$ должна обращаться в нуль при $T=0$, откуда следует, что температурный коэффициент теплового эффекта каждой реакции между твердыми и жидкими телами при нуле абсолютной температуры всегда обращается в нуль.

Это следствие дает существенное условие, которому должна удовлетворять каждая эмпирическая формула для теплового эффекта, из которой вычисляют значения величин K .

Вместо ур. (282) мы часто с удобством будем пользоваться следующим уравнением, вполне эквивалентным предыдущему:

$$\sum v_1 \log c_1 + v_2 \log c_2 + \dots = \frac{1}{R} \left(\int_0^T \frac{r-r_0}{T^2} dT - \frac{r_0}{T} \right) = \log K, \quad (283)$$

где r_0 — теплота реакции при $T=0$.

¹⁾ Интегрирование по T должно быть, конечно, произведено при постоянном давлении p и постоянных концентрациях.

Для $T=0$ $\log K$, очевидно, становится бесконечно-большим, что совпадает с следствием, уже выведенным в § 259а для разведенных растворов, по которому все реакции, связанные с конечным тепловым эффектом, доходят до конца при абсолютном нуле.

§ 294. Для зависимости величины K от T и p сохраняются соотношения (219) и (220):

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{r}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \log K}{\partial p} = - \frac{v}{RT}. \quad (284)$$

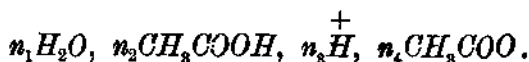
Их легко получить непосредственным дифференцированием, ур. (282) по T и по p , если мы припомним, что изменение объема при реакции дается общей формулой (79g):

$$\frac{\partial r}{\partial p} = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T} \right) = v - T \frac{\partial v}{\partial T}. \quad (285)$$

Ур. (282) по своему содержанию идет дальше ур. (284), так как из ур. (282) мы получаем абсолютную величину постоянной равновесия, в то время как ур. (284) оставляет постоянную интегрирования неопределенной. Если, например, $r=0$ (реакция термонеutralна), то из ур. (284) следует только, что K не зависит от T , величина же K остается неопределенной. Из ур. же (282) получаем в этом случае: $\log K = 0$.

Одним из примеров, относящихся к этому случаю, является раствор обеих энантиоморфных форм оптически-деятельного вещества, только тогда находящийся в устойчивом термодинамическом равновесии, когда он представляет рацемическую оптически-недеятельную смесь; это следствие вытекает лишь из теоремы Нернста, без применения которой мы смогли бы сделать только тот вывод, что состав смеси не зависит от температуры.

§ 295. Вычисление степени диссоциации электролита из его теплоты диссоциации. Если мы возьмем растворенный электролит, например уксусную кислоту в воде, то схематическим изображением такой системы, как и в § 262, будет следующее выражение:



Общее число грамм-молекул будет равно:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4,$$

тогда для концентраций мы имеем:

$$c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c_3 = \frac{n_3}{n}, \quad c_4 = \frac{n_4}{n};$$

при диссоциации грамм-молекулы CH_3COOH :

$$\nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 1;$$

так как кроме того, $c_3 = c_4$, то для состояния равновесия мы получаем:

$$R \log \frac{c_3}{c_2} = R \log K = \int_0^T \frac{r - r_0}{T^2} dT - \frac{r_0}{T},$$

откуда можно вычислить c_3 и c_2 в отдельности, так как сумма $c_2 + c_3$ дается общим числом грамм-молекул кислоты, как диссоциированных, так и недиссоциированных, находящихся в растворе. Условие равновесия применимо вообще только, когда известна зависимость теплоты диссоциации r как от температуры, так и от концентраций. Для очень разведенных растворов достаточно знать зависимость от температуры, так как в этом случае можно приблизительно считать r независимым от концентрации.

§ 296. Вычисление растворимости из теплоты растворения. Для случая равновесия любого соляного раствора с выпавшей твердой фазой (лед, соль) схематическое обозначение системы будет:

$$n_1 m_1, \quad n_2 m_2 \mid n'_1 m'_1.$$

Здесь указатель (1) относится к веществу, входящему в состав обеих фаз, а указатель (2) — к веществу, содержащемуся только в растворе. Концентрации в обеих фазах даются выражениями:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad c'_1 = \frac{n'_1}{n'_1} = 1.$$

В данном случае нельзя говорить об определенном растворителе, так как оба вещества входят в раствор в произвольных количествах.

Для выпадения жидкой молекулы m_1 мы должны написать:

$$\nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu'_1 = \frac{m_1}{m'_1},$$

далее, по условию равновесия (283):

$$-R \log c_1 = \int_0^T \frac{r - r_0}{T^2} dT - \frac{r_0}{T},$$

где r — количество тепла, освобождающееся при выпадении жидкой молекулы.

Когда r известно в функции температуры и концентрации, уравнение это дает значение концентрации c_1 и отношения $\frac{n_1}{n_2}$, т. е. позволяет сделать заключение о молекулярном состоянии обеих веществ в растворе.

§ 297. Если в рассматриваемую систему будет входить, кроме произвольного числа твердых и жидких фаз, еще и газообразная фаза (газ мы считаем идеальным), то условие равновесия (283) обобщается при помощи ур. (79) и (275) и переходит в следующее:

$$\left. \begin{aligned} \Sigma v_1 \log c_1 + v_2 \log c_2 + \dots = \\ = \frac{1}{R} \int_0^T \frac{r'}{T^2} dT - \frac{r_0}{RT} + C \log T - v \log p + \log A = \log K; \end{aligned} \right\} \quad (286)$$

здесь положено для краткости:

$$r' = r - r_0 - RCT, \quad (287)$$

а постоянные A , C и v относятся, как и в ур. (276), к одной газообразной фазе.

Одно это ур. (286) заключает в себе в качестве частных случаев все условия равновесия, изученные в последних трех главах (изменения агрегатного состояния, растворимость, диссоциация, понижение точки замерзания и повышение точки кипения, изогидрия и т. д.). Поэтому мы приведем еще раз объяснение всех обозначений, употребляющихся в этом уравнении.

Суммирование Σ слева распространено на все фазы системы, c_1 , c_2 , c_3 , — обозначают здесь молярные концентрации каждого из родов молекул с числами молей n_1 , n_2 , n_3 , ... в каждой фазе:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots},$$

v_1 , v_2 , v_3 , суть одновременные изменения чисел грамм-молекул n_1 , n_2 , n_3 , происходящие при данном изобарно-изотермическом превращении

системы, безразлично, происходит ли процесс внутри фазы или он связан с переходом молекул из одной фазы в другую.

Справа стоит R —абсолютная газовая постоянная, r' —выражение (287), r —полная теплота реакции при изобарно-изотермическом превращении, которую мы считаем положительной, когда тепло получается извне, и, наконец, r_0 —значение r для $T=0$.

Постоянные A , C и ν относятся только к газообразной фазе, если таковая существует: ν выражает по ур. (201a) изменение общего числа газообразных молекул при исследуемом превращении, A составляется из выражений химических констант отдельных газообразных веществ по ур. (201b), а C получается из значений теплоемкостей по ур. (203).

Интегрирование по T должно быть произведено при постоянном p и постоянных концентрациях.

Для того, чтобы температурный интеграл, несмотря на нижнюю границу 0, имел конечное значение, величины r' и $\frac{\partial r'}{\partial T}$ при $T=0$ должны обращаться в нули. Первое мы получаем из ур. (287), а второе — вспоминая, что по § 105 $\frac{\partial r}{\partial T}$ всегда равно разности теплоемкостей системы после и до превращения, при чем эта разность при $T=0$ обращается в нуль для твердых и жидких фаз, а для газообразной фазы, по ур. (203), равна RC .

Иногда бывает удобно писать температурный интеграл в следующем виде:

$$\begin{aligned} \int_0^T \frac{r'}{T^2} dT &= -\frac{r'}{T} + \int_0^T \frac{\partial r'}{\partial T} \frac{dT}{T} = \\ &= -\frac{r - r_0 - RCT}{T} + \int_0^T \left(\frac{\partial r}{\partial T} - RC \right) \frac{dT}{T}, \end{aligned}$$

ибо определение величины $\frac{\partial r}{\partial T}$ согласно вышесказанному, может быть сведено к измерениям теплоемкостей.

Для конденсированной системы ν , C и $\log A$ обращаются в нули, для одной газообразной фазы, по (205), $r'=0$, для химически-однородного тела члены с концентрациями $c_1, c_2 \dots$ обращаются в 0, так что в каждом частном случае получаются уже ранее выведенные простые соотношения.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

ОСНОВНЫЕ ФАКТЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

	Стр.
Глава первая. Температура	9
Глава вторая. Молекулярный вес	29
Глава третья. Количество тепла	40

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

Глава первая. Общая формулировка	46
Глава вторая. Однородные системы	54
Глава третья. Неоднородные системы	76

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

Глава первая. Введение	87
Глава вторая. Доказательство	97
Глава третья. Общие выводы	116

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ.

ПРИМЕНЕНИЯ К ЧАСТНЫМ СЛУЧАЯМ СОСТОЯНИЙ РАВНОВЕСИЯ.

Глава первая. Однородные системы	185
Глава вторая. Системы, построенные из частей, находящихся в различных агрегатных состояниях	151
Глава третья. Системы из произвольного числа независимых веществ (компонентов)	194
Глава четвертая. Газообразные системы	230
Глава пятая. Разведенные растворы	245
Глава шестая. Абсолютная величина энтропии. Теорема Нернста	290