

Дж. Р. ПАРТИНГТОН ★ А. В. РАКОВСКИЙ

КУРС ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
Я. В. ГЕРАСИМОВА
ПРОРАБОТКА И ДОПОЛНЕНИЯ
ПРОФ. А. В. РАКОВСКОГО

★

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ
(СТЕРЕОТИПНОЕ)



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ХИМИКО ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА ★ ЛЕНИНГРАД
1 9 3 2

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА.

Наука, изучающая взаимные превращения различных видов энергии, называется энергетикой; среди видов энергии особо важной и с практической и с теоретической точки зрения является химическая энергия, т. е. тот вид энергии, который проявляется при взаимодействиях веществ между собою и с другими видами энергии. В связи с опытными источниками и приложениями по методологическим причинам общую энергетiku делят на отдельные дисциплины: *электрохимию*, занимающуюся взаимоотношениями между химической и электрической энергией, *фотохимию*, изучающую взаимные превращения лучистой и химической энергии, *капиллярную химию*, исследующую связь между поверхностной энергией и другими энергиями. Однако главнейшей и наиболее обширной частью энергетики является та, которая изучает взаимоотношения между тепловой, механической и химической энергиями и которая носит название *термодинамики в широком смысле слова*.

В свою очередь термодинамику делят на три части. *Общая термодинамика* имеет предметом своего изучения главным образом механическую и тепловую энергии, она устанавливает и обосновывает общие принципы и прилагает их к системам неизменного химического состава. *Техническая термодинамика* занимается применением общей термодинамики специально к тепловым машинам; если в тепловых машинах и происходят химические реакции (например сгорание), то они не учитываются как таковые, а только как источник тепловой энергии. Третий отдел термодинамики — *химическая термодинамика*, или термодинамика химических процессов, главное внимание направляет на взаимоотношения между химической и тепловой энергией, но по сути дела к этим двум энергиям всегда присоединяется и механическая энергия.

Следует однако отметить, что иногда под именем общей термодинамики разумеют то, что мы назвали энергетикой (28, 39).¹ Само собой разумеется, что резких границ между

¹ Цифры в скобках в тексте относятся к указателю литературы в конце книги.

отделами энергетики провести нельзя, в ряде случаев они переплетаются; так мы часто видим в курсах термодинамики главы, посвященные приложениям ее к электрохимии, капиллярным явлениям; это имеет место там, где одновременно на сцену выступают не только химическая и, скажем, электрическая, но и тепловая энергии.

Основные принципы энергетики — *принцип энергии* (постулат или закон сохранения энергии) и *принцип энтропии* — были установлены и сформулированы в области термодинамики, а затем распространены на всю область энергетики. Закон сохранения энергии вошел в мышление людей науки гораздо раньше, нежели был точно осознан и сформулирован; это видно например на исследовании Сади Карно (см. ниже). Ясной постановке вопроса мешало смешение терминов: сила и энергия. Известно, что закон сохранения энергии был высказан Р. Майером (1842 г.) и окончательно обоснован Гельмгольцем в 1847 г., в его знаменитой работе: «О сохранении силы» (76). Однако много времени прошло, прежде чем принцип энергии принял современную форму. В 1850 г. Р. Клаузиус в первой своей статье (77) о «Движущей силе теплоты» вывел U — «произвольную функцию от v и t », на которой он совсем не остановился; в 1854 г. он говорит о ней как о функции, «ближе нам неизвестной», но вполне определяемой начальным и конечным состоянием системы. Важное значение этой функции было замечено Кирхгофом, назвавшим ее «функцией действия», и особенно В. Томсоном (лордом Кельвином), давшим ей название «механической энергии тела в данном состоянии». В 1864 г. Клаузиус принимает основную мысль В. Томсона и, сокращая терминологию, дает функции более правильное название «энергии тела», наконец в 1866 г. он дает окончательную математическую формулировку первого принципа и дает способ использования того факта, что энергия системы есть функция ее состояния.¹

Еще более сложна история второго принципа термодинамики. Этот принцип был вполне отчетливо установлен значительно раньше первого, а именно в 1824 г. в работе Сади Карно (74), в которой второй принцип фигурирует как доказанная теорема. Сади Карно следующим образом формулировал свою теорему: «Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития, ее количество исключительно определяется температурами тел, между которыми в конечном счете производится перенос теплорода».²

¹ R. Clausius (77), I ч. стр. 32, 130, 231, 281; II ч., стр. 2, 43.

² Цитировано по русскому переводу см. (74).

Долгое время господствовало мнение, достаточно распространенное в настоящее время, будто бы доказательство Карно неверно, так как он исходил только из молчаливо принятого им принципа невозможности перпетуум мобиле первого рода и не вводил нового принципа (т. е. невозможности перпетуум мобиле второго рода); если Карно удалось прийти к правильному результату, то это будто бы объясняется тем, что его «доказательство основано на неправильном представлении о самом круговом процессе». Английский физик Г. Л. Каллендар в 1912 г. показал, что такое мнение в корне неверно: доказательство теоремы и представление о круговых процессах у Карно безукоризненны, но надо только помнить о том, что Карно говорил на языке *теплорода*, а мы говорим после Клаузиуса на языке механической теории тепла. «Количество теплоты» у Карно есть количество невесомой материи *теплорода*, *носителя тепловой энергии*, по Клаузиусу же «количество теплоты» есть количество самой тепловой энергии; количество теплоты у Карно вполне аналогично понятию о количестве электричества, отличного от понятия об электрической энергии.

Клаузиусу для окончательного установления механической теории теплоты пришлось перевести теорему Карно на язык этой теории, и тогда-то оказалось, что в пределах механической теории эту теорему нельзя доказать, исходя только из принципа сохранения энергии. В первой своей статье 1850 г. Клаузиус для доказательства теоремы Карно пользуется как общепринятым опытным положением о том, что теплота само собой не может переходить от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой. Только в 1864 г. при переиздании своих статей Клаузиус делает к данному рассуждению примечание, в котором он подчеркивает это положение как принцип такой же важности, как и принцип энергии.¹ Клаузиус полностью принимает теорему Карно, и отбрасывает только то положение Карно, в котором он говорит о неизменности количества теплоты в результате цикла; здесь-то и кроется источник недоразумений: Карно говорит, что в результате обратимого цикла не происходит «действительной траты теплорода» (что верно).² Здесь Карно и Клаузиус говорят на разных языках: Карно говорит о количестве тепла (теплорода) в том же смысле, как и теперь мы говорим о количестве электри-

¹ R. Clausius (77), I ч., стр. 50.

² R. Clausius (77), стр. 45; Сади Карно (74), стр. 16.

чества, а Клаузиус говорит о количестве теплоты как энергии.

В 1854 г. Клаузиус, развивая идеи Карно с точки зрения механической теории, находит свой знаменитый интеграл, а в 1865 г. вводит термин *энтропия* и окончательно формулирует второй принцип, как принцип энтропии. Но только в 1912 г. Каллендар обращает внимание на то, что *энтропия Клаузиуса есть не что иное, как теплорода Карно*. «Количество теплоты» Карно есть количество энтропии, следовательно нет никакой ошибки у Карно, когда он говорит о неизменности количества теплорода (энтропии) в результате циклических обратимых процессов. Понятно также и то, что Карно мог доказать свою теорему без дополнительного постулата: в таковой теории теплорода не нуждалась, поскольку в ней самой содержалась идея энтропии.

С точки зрения Карно теплород (энтропия) — невесомая материя — носитель тепловой энергии; количество работы, которую может произвести теплород, зависит от его количества и от разности температур в начале и в конце процесса; здесь мы имеем полную аналогию с водопадом, работа которого определяется количеством воды и разностью уровней падающей воды.

Камнем преткновения для теории теплорода было увеличение его количества при необратимых процессах в замкнутых системах. Эта трудность заставила физику оставить теорию теплорода, она же привела в конце концов и самого Карно к отчетливому формулированию механической теории теплоты; но эта работа осталась только в виде записей в дневнике и была опубликована лишь после смерти Карно его братом.¹

Термодинамика возникла из потребностей техники, и вначале общая и техническая термодинамика были тесно переплетены, но так как важность и объем теоретических вопросов стали быстро возрастать, то очень скоро техническая термодинамика отделилась от общей в особую дисциплину. Обычно техническая термодинамика занимается приложениями двух принципов термодинамики к тепловым машинам, под-

¹ Тепло не что иное как движущая сила или вернее движение, изменявшее свой вид; это — движение частиц тела; поэтому, где происходит уничтожение движущей силы, возникает одновременно теплота в количестве, точно пропорциональном количеству исчезнувшей движущей силы. Обратное: всегда при исчезновении тепла возникает движущая сила. Таким образом можно высказать общее положение: движущая сила существует в природе в неизменном количестве, она, собственно говоря, никогда не создается, никогда не уничтожается; в действительности она меняет форму, т. е. вызывает то один род движения, то другой, но никогда не исчезает. По некоторым представлениям, которые у меня сложились относительно теории тепла, создание единицы движущей силы требует затраты 2,70 единиц тепла». Единица движущей силы Карно равна 1000 кг, следовательно по Карно одна большая калория эквивалентна 370 кг, действительная же величина этого эквивалента равна 127 кг (11) а и калоре). См. (74).

чина интересам последних общие соображения. Подавляющее число курсов и учебников по термодинамике за границей, а у нас в особенности, фактически относятся к технической термодинамике.

Теоретическая термодинамика пошла по двум путям: во-первых, в сторону развития общих начал с охватом других видов энергии, т. е. стала развиваться в общую энергетику; во-вторых, в сторону применений к физическим и физико-химическим процессам в простейших системах, т. е. в таких системах, для определения состояния которых достаточно двух независимых переменных. Эту часть термодинамики можно назвать физической термодинамикой (Шоттки); она охватывает однородные системы, а из гетерогенных те, в которых протекают изменения только агрегатного состояния, но во всех случаях химический состав остается неизменным. К этому же отделу надо отнести изучение систем, находящихся под действием иных сил, кроме давления.

В 1871 г. Максвелл в своей «Теории теплоты» (83) показал, что наиболее простые соотношения получаются, если рассматривать энергию системы U как функцию от объема v и энтропии S ; в этом случае все термодинамические свойства системы могут быть выражены в явной форме через U и ее производные по v и S ; такая функция носит название *характеристической*. Однако энергия $U = f(v, S)$ неудобна тем, что одна из ее независимых переменных, энтропия S , недоступна непосредственному измерению в противоположность объему v , или давлению p , или температуре t .

В том же труде Максвелл указал и на новую функцию $U - TS$, обладающую тем замечательным свойством, что ее убыль в изотермическом процессе (обратимом) равна максимальной работе, которую может дать данный процесс; сначала Максвелл назвал эту функцию энтропией, потом по предложению Гиббса полезной (available) энергией. Более удобные, но зато и более сложные характеристические функции были указаны Массье еще в 1869 г.; но только Гиббсу принадлежит честь внесения полной ясности в учение о характеристических функциях, без знания которых невозможно было бы развитие химической термодинамики.

Американский ученый Дж. У. Гиббс (Josiah Willard Gibbs) не только положил начало химической термодинамике, но и дал ее в таком объеме, который едва ли исчерпан и до настоящего времени.

Для физики и химии Гиббс имеет такое же значение, какое Лагранж и Гамильтон имеют для механики. Его ге-

нпальные классические труды до настоящего времени не утратили всего своего значения, в них имется еще много ценного, нами неиспользованного; это такие труды, к которым даже «всесильная рука времени может только прибавить, но ничего не сможет отнять».

В 1873 г. Гиббс (84) дал начало учения о термодинамических поверхностях на примере двух простейших характеристических функций. В главнейшем своем труде 1878 г. «О равновесии гетерогенных систем» он показал, что простейших характеристических функций четыре: $U = U(S, v)$; $\psi = U - TS = \psi(v, T)$; $\zeta = U - TS + pv = \zeta(p, T)$ и $\chi = U + pv = \chi(p, S)$; возможны и другие характеристические функции, как функции Массье, но они фактически являются комбинациями функций Гиббса (одну из функций Массье использовал Планк в своей «Термодинамике», а именно

функцию $\Phi = -\frac{U - TS + pv}{T} = -\frac{\zeta}{T}$. Особенно ценными яв-

ляются функции ψ и ζ , так как их независимые переменные очень удобны с опытной точки зрения.

Далее Гиббс установил точные условия равновесия системы; его постулат о равновесии, базирующийся на уточненном применении понятия энтропии, может быть выражен в различных формах в зависимости от применения той или другой характеристической функции. Но главная заслуга Гиббса состоит во включении химических энергий в термодинамические рассуждения, для чего он ввел понятие о химических потенциалах.

Учение Гиббса о химических потенциалах на базе постулата о равновесии и при использовании характеристических функций — это и есть химическая термодинамика, — к нему время пока ничего существенно нового не прибавило и ничего не отняло. Это учение позволило Гиббсу открыть знаменитое *правило фаз*, без которого немислимо было бы развитие не только физической химии, но и химии вообще: оно также позволило ему создать ряд *основных теорий физической химии*: теорию разбавленных растворов, осмотического давления, действия масс, адсорбции, электродвижущих сил и т. д.

К великому однако сожалению, едва ли есть другой труд в истории науки, за исключением Principia Ньютона, который был бы так труден для чтения, как труд Гиббса. Высокоабстрактная форма и чрезмерная сжатость изложения сделали то, что многое из добытого Гиббсом было независимо по частям открыто другими; знаменательно, что каждое

из этих отдельных открытий оказалось достаточным, для того чтобы обессмертить их авторов. Так главнейшие моменты знаменитых открытий Вант Гоффа, Гельмгольца, Коновалова и др. содержатся в труде Гиббса. Только очень немногие из современников понимали и восхищались трудами Гиббса; к ним принадлежат Максвелл, Ван дер Ваальс, Дюгем, Ле Шателье. Без комментариев Ван дер Ваальса и Дюгема Гиббс долгое время не смог бы оказать того мощного влияния на развитие физической химии, которое так сильно теперь ощущается; переводы трудов Гиббса на немецкий язык Оствальдом, на французский — Ле Шателье также сильно способствовали распространению его влияния.

Но огромная трудность изложения и способа трактовки Гиббса сделала то, что несмотря на комментарии и переводы, во многих вопросах, подчас весьма существенных, физическая химия до сих пор еще только эволюционирует в сторону Гиббса. Нам необходимо для понимания химической термодинамики на одном из таких вопросов несколько остановиться.

В 1882 г. Гельмгольц (82) независимым путем пришел к функции $F = U - TS$ и назвал ее *свободной энергией*; он обнаружил ее ценные свойства при постоянной температуре и показал, как можно использовать ее для изучения ряда процессов. В первые времена развития физической химии Нернст полностью использовал идеи Гельмгольца и своим классическим руководством «Теоретическая химия» направил физико-химическую мысль по руслу Гельмгольца, а не по руслу Гиббса. Основные различия между ними сводятся к тому, что в учении Гельмгольца — Нернста превалирует идея максимальной работы изотермического процесса в целом как разность свободных энергий системы в начале и в конце процесса, роли же и значения отдельных компонентов не видно; далее, так как свободная энергия $F = U - TS$ является характеристической функцией при условии, что ее независимыми являются объем и температура, то в обширнейшем ряде случаев, в которых играет роль давление, свободная энергия F не может дать соотношений в явной форме.

Особенностью этого течения физической химии была ее доступность для широких кругов химиков, математически слабо подготовленных. Исследования корффеев физической химии Оствальда и Вант Гоффа, в особенности последнего, пошедшего также самостоятельным путем при обосновании главнейших термодинамических законов физической химии, спо-

собствовали течению мысли Гельмгольца. Путь Клаузиуса — Гиббса — использования теорем о полных дифференциалах — был заменен созданием ad hoc каждый раз особых циклов, ставших со времени Вант Гоффа излюбленным методом и там, где даже легче было решать вопрос и без них.

Параллельно с немецкой школой развивалась, но не пользовалась широким распространением голландская школа во главе с Вап дер Ваальсом (Розебом, Ван Лаар, Констамм, Шрейнемакерс, Камерлинг Оннес и многие другие) и отчасти французская во главе с Дюгемом. Интересно, что родина Гиббса и Англия долгое время шли в фарватере Германии.

Голландская и французская школы полностью примкнули к Гиббсу; для них характерно использование химических потенциалов и одновременное пользование обеими практически ценными характеристическими функциями: свободной энергией $F = \psi = U - TS = \psi(v, T)$ и $\zeta = \Phi = U - TS + pv = \zeta(p, T)$. Труды этих школ, особенно теоретические, из-за математической формы были мало знакомы химикам; только правило фаз в качественном направлении благодаря его выдающемуся классификационному значению широко проникло в среду химиков. Очень многое в этом отношении сделал Розебом (99) своими экспериментальными трудами, Банкрофт и Дюгем (33) своими популярными книгами. Но капитальный труд Дюгема по химической механике (38) не оказал того влияния, которое мог и должен был оказать на физическую химию, благодаря пугающей химиков, хотя и очень нетрудной, но громоздкой математической форме.

Так до самого последнего времени шли параллельно эти два течения химической термодинамики; венцом первого течения является тепловой закон Нернста и его принцип недостижимости абсолютного нуля (третий принцип термодинамики). Надо признать, что ни сам Нернст, ни его ученики-химики с поставленной себе задачей не справились; они очень скоро сошли на путь упрощающих допущений и пришли к эмпирическим формулам. Вопрос о тепловом законе и третьем принципе стал на правильную почву, когда за его разработку взялись физики: Планк, Добай, Симон (126) и особенно Бенневиц (125); правда, что вопрос этот далеко еще не выяснен до конца, но все же исследования физиков важны также тем, что они почти сразу приблизились к Гиббсу; это сближение, по крайней мере в смысле необходимости пользоваться одновременно обеими функциями ψ и ζ , сказалось

даже на немецких учебниках последнего времени [Закура в обработке Симсон (22) и Магнуса (23)].

Наряду с развитием термодинамики шла интересная и глубокая работа по критике уже пройденного пути; в этой области много было сделано Дюгемом (39), Ван дер Ваальсом и Констаммом (44), Каратеодори (50) и Т. Афанасьевой-Эренфест (51). Следует отметить, что чисто математическое обоснование второго принципа Каратеодори, вызвавшее целое течение в области энергетики, встретило серьезное возражение со стороны Планка (78).

Песомненно, что глубокие исследования последователей Каратеодори и Планка в недалеком будущем изменят обычный в курсах подход ко второму принципу.

Не менее важным вопросом является вопрос об отношениях термодинамики и кинетической теории вещества. Знаменательно то, что два крупнейших основоположника термодинамики, Клаузиус и Гиббс, разрабатывали и кинетическую теорию, особенно Гиббс, давший глубокий трактат по статической механике.

И Клаузиус и Гиббс выдерживали чистоту линий в обеих областях, не смешивая их, но после исследований Больцмана и особенно Планка, с ходом времени все труднее выдерживать чистоту линии термодинамики: проникновение в нее элементов кинетических теорий делается все более настойчивым и целесообразным (131—148).

Следует еще указать на один важный по своим последствиям момент. Строго выдержанная термодинамика на основе только двух своих принципов вполне может быть признана безошибочной, но зато и бесплодной в значительной степени. Дело в том, что сама термодинамика дает нам ряд уравнений только в дифференциальной форме; для того чтобы извлечь из них ценные результаты, их надо проинтегрировать; последнюю же операцию мы можем сделать только с помощью уравнений состояния. Между тем, как известно, мы имеем простое уравнение состояния лишь для идеального газа, для реальных же газов даже простейшее, количественно неточное уравнение Ван дер Ваальса оказывается сложным для целей интегрирования дифференциальных уравнений термодинамики. Значительно хуже дело обстоит, если мы от индивидуального вещества перейдем к смесям их; уравнение состояния смесей двух газов, данное также Ван дер Ваальсом, весьма сложно и чрезвычайно затрудняет использование термодинамических уравнений, как это наглядно видно из теории бинарных смесей как в обработке Дюгема (38), так и Ван дер Ва-

а льса (44). Обычно термодинамика прибегает к уравнению состояния идеальных газов даже в случаях систем, заведомо далеких от них. Неудивительно, что точнейшие выводы термодинамики после такой операции делаются приближенными, а иногда и неверными.

Труды Ван дер Ваальса и его школы (44, 107) и особенно Р. Лоренца (88), давшего вывод нового закона действующих масс, показывают, что этот путь использования термодинамических уравнений нецелесообразен; в настоящее время мы имеем попытку Льюиса (41) найти выход из данного положения в его учении об активностях; преждевременно еще говорить о том, увенчается ли успехом это попытка или нет (см. § 113 настоящего курса). Во всяком случае надо помнить, что слова «термодинамически доказано» очень далеки от слов «математически доказано».

Учебников по термодинамике не только в иностранной литературе, но и у нас достаточно много, но это учебники по физической и технической термодинамике. Что же касается химической термодинамики, то с ними и за границей и у нас дело обстоит неважно. Имеются классические курсы творческого характера (Дюгем, Планк, Ван дер Ваальс, Констант, Льюис и Рендалл), или недоступные для начинающих или слишком односторонние; читатель, изучивший один из таких курсов, все же будет в значительной мере беспомощным при чтении текущей литературы. Настоящие учебники, имеющие целью не проведение собственных идей автора, а передачу в доступной форме главнейших методов современной химической термодинамики, стали появляться недавно. Первым из них был курс Партигтона, в последнее время появились учебники Мак Дугалла, Закура (Симсон), Магнуса, Хипшелъвуда, в известной степени удовлетворяющие своему назначению.

Для перевода и переработки на русский язык мы остановились на курсе Партигтона (J. R. Partington. Chemical Thermodynamics. An introduction to general thermodynamics and its applications to chemistry, 1924). Не следует смешивать этой книги с более ранней (1913 г.) книгой того же автора: Text-book of Thermodynamics with special reference to chemistry, значительно менее удачной, хотя и полезной в качестве справочника. Перевод книги был сделан Я. И. Герасимовым, на мою долю как редактора пала не столько сама редакция перевода, сколько переработка ряда мест и многочисленные дополнения, необходимые по моему мнению, для того чтобы читатель смог получить хотя бы и слабое представление о том,

чем занимается современная химическая термодинамика и как она подходит к разрешению главнейших проблем. Самый курс Партигтона положен в духе учения Гиббса, наши дополнения только усиливают это направление, но мы даем также и главнейшие моменты учения Гельмгольца — Нерста — Вант Гоффа, для того чтобы облегчить читателю чтение книг и статей немецкой школы. Для того чтобы дать место дополнениям, мы сочли возможным несколько сократить главы, посвященные уравнениям состояния, электрохимии и капиллярности, отказавшись в них от того, что составляет темы специальных курсов и мемуаров. Равным образом мы не приводим многочисленных ссылок на журнальную литературу, в очень многих случаях недоступную для нашего читателя и лишнюю в учебнике. В конце книги мы даем список только главнейшей литературы, преимущественно книжной, а не журнальной.

Внесены изменения или дополнения в следующие параграфы: 9, 11, 15, 31, 37, 46, 57, 58, 74, 77, 80, 81, 83, 88, 89, 90, 119, 142, 145 и 148; заново написаны параграфы: 10а, 18, 18а, 69, 70, 75, 78, 79, 84—87, 92, 98—118, 121 и 126—141, всего 51, в том числе полностью главы: XV (Равновесие в гетерогенных системах), XVI (Критические явления), XVII (Тепловой закон Нерста) и XVIII (Важнейшие газовые реакции).

В книге Партигтона даны задачи и ответы. Намп выкинута незначительная часть задач, или требующих огромной арифметической работы при малой термодинамической ценности или относящихся к нетермодинамическим отделам физической химии. Мы сочли нужным в русском издании дать не только ответы, но и решения задач. Все задачи были решены Я. И. Герасимовым и перерешены мною.

Так как настоящая книга является в русской литературе первым опытом издания курса химической термодинамики и представляет собой переработанный и дополненный перевод, то несомненно в нем имеются неувязки и промахи. Я прошу товарищей, которые ознакомятся с этой книгой, сообщить мне все замеченные ими недостатки, за что я заранее приношу им благодарность.

А. Раковский

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ТЕПЛОЕМКОСТИ И СКРЫТЫЕ ТЕПЛОТЫ.

§ 1. Истинная и средняя теплоемкость. Пусть температура массы m некоторого вещества вследствие нагревания повысилась на dt° ; поглощенное тепло (принимаемое за положительное) равно:

$$dQ = mc dt, \quad 1$$

где mc — теплоемкость массы m , т. е. количество тепла, поглощаемое им при определенных условиях (например постоянном объеме или давлении) при возрастании температуры на 1° , а c — удельная теплоемкость (т. е. теплоемкость единицы массы) при данных условиях.

При конечном повышении температуры от t_1 до t_2 будет поглощено тепло:

$$Q = m \int_{t_1}^{t_2} c_t dt = m\bar{c}(t_2 - t_1). \quad 2$$

Уравнение (2) дает определение \bar{c} , средней теплоемкости в интервале температур $t_2 - t_1$; c_t называется истинной теплоемкостью при температуре t , при данных условиях она может зависеть от температуры, что и отмечено индексом; в общем случае $c_t = f(t)$.

Из (1) для единицы массы ($m = 1$), при определенных условиях:

$$c_t = \frac{dQ}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta t}. \quad 3$$

Мы видим, что из (2)

$$\bar{c} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c_t dt, \quad 4$$

где \bar{c} — средняя величина для c_t в интервале $t_2 - t_1$.

Если мы воспользуемся графическим изображением, то увидим, что площадь ABt_2t_1 (рис. 1) равна $\int_{t_1}^{t_2} c_t dt$. Проведем горизонтальную прямую EF так, чтобы площадь EFt_2t_1 равнялась площади ABt_2t_1 , тогда ордината Et_1 равна \bar{c} .

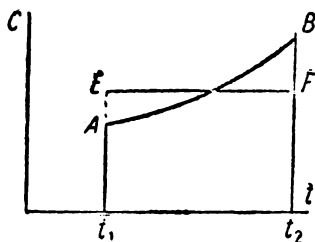


Рис. 1.

§ 2. Изменение теплоемкости с температурой. Мы можем вычислить $\int c_t dt$ только в том случае, когда мы знаем зависимость c_t от t° , т. е. знаем c_t как функцию t° . c_t может зависеть и от других переменных, помимо t° , например от давления (как это имеет место для c_p и c_v реальных газов, ср.

§§ 31, 36), или от изменяющегося при нагревании состава (§ 91).

Зависимость c_t от t может быть найдена:

1. *Теоретически.* а) Из кинетической теории газов мы знаем, что для одного моля M одноатомного газа, например аргона, теплоемкость его при постоянном объеме Mc_v имеет величину 2,98 кал и не зависит от температуры.

б) Из теории квант (см. главу XVIII) можно найти различные виды уравнения $c_v = f(t)$ для одноатомного твердого тела, например серебра.

2. *Экспериментально.* Опытный путь является самым верным, но в то же время и трудным вследствие того, что теплоемкости при умеренных изменениях температур изменяются очень мало. Только в первом приближении можно считать c постоянным. На основании экспериментальных данных о малых изменениях c его зависимость от температуры можно выразить степенным рядом:

$$c_t = f(t) = a + bt + ct^2 + dt^3 + \dots, \quad 5$$

где $a = f(0) = c_0$ при $t=0$, например при температуре замерзания воды.

Единицу тепла можно определить уравнением (2), приняв теплоемкость какого-либо стандартного вещества равным единице при строго определенных условиях. Если 1) единица массы — грамм, 2) $t_2 - t_1 = 15\frac{1}{2} - 14\frac{1}{2}^\circ$ и 3) стандартным веществом является вода, то Q определяется, как 15-градус-

ная калория, которая будет нам служить единицей тепла и обозначаться через «*ккал*».

Необходимо избрать определенный интервал температур вследствие того, что c_t изменяется с температурой. При 15° теплоемкость воды равна единице, но при других температурах ее теплоемкость, измеренная в 15-градусных калориях, уже не будет равна единице.

По измерениям Роуландса (1880), Бартоли и Страциати (1892), Людина (1895), Календара и Баркса (1902) и Дитерихи (1905) истинная теплоемкость воды, выраженная в 15-градусных калориях, равна следующим величинам (температура измерена по водородному термометру):

t°	0	5	10	15	20	25	30
c_t	1,008	1,005	1,0013	1,0000	0,999	0,998	0,988

При температурах выше 30° Баркс получил такие результаты:

$$\begin{aligned} \text{от } 37,5 \text{ до } 55^\circ: c_t &= 0,99733 + 3,5 \cdot 10^{-6} (t - 37,5)^2 + 10^{-7} (t - 37,5)^3 \\ \text{от } 55 \text{ до } 100^\circ: c_t &= 0,99850 + 1,2 \cdot 10^{-4} (t - 55) + 2,5 \cdot 10^{-7} (t - 55)^2 \end{aligned}$$

Последние измерения, произведенные в германском Reichsanstalt Хольборн, Шеель и Хеннинг, Wärmometabellen, 1919), дают:

t°	0	5	10	15	20	25	30
c_t	1,005	1,0030	1,0013	1,0000	0,9990	0,9983	0,9979

в превосходном согласии с вышеприведенными данными.

Если $t_2 = 100^\circ$, $t_1 = 0^\circ$, то $Q/100$ есть средняя калория, величина которой определяется различно, от 0,03 до 0,2% выше 15-градусной калории. Ее можно приять равной последней. Нулевая калория (0—1°) в 1,005 раз больше 15-градусной калории.

Обычно в ряде (5) совершенно достаточно взять члены до t^2 включительно и опустить остальные (в точных уравнениях сохраняют еще член с t^3):

$$c_t = a + bt + ct^2,$$

или, с более удобным обозначением:

$$c_t = c_0 + at + bt^2 \cdot (c_0 = \text{const}).$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{Q}{m} &= \int_{t_1}^{t_2} c_t dt = \int_{t_1}^{t_2} (c_0 + at + bt^2) dt = \\ &= c_0 (t_2 - t_1) + \frac{1}{2} a (t_2^2 - t_1^2) + \frac{1}{3} b (t_2^3 - t_1^3). \end{aligned}$$

Положим $t_1 = 0$, $t_2 = t$, тогда

$$\frac{Q}{m} = c_0 t + \frac{1}{2} a t^2 + \frac{1}{3} b t^3.$$

Из (4) при $t_1 = 0$:

$$\bar{c} = \frac{1}{t} \int_0^t c_t dt; \quad \bar{c} t = \int_0^t c_t dt.$$

Дифференцируем обе части по t :

$$\frac{d(\bar{c} t)}{dt} = c_t.$$

7

Для нахождения истинной теплоемкости из средней теплоемкости в пределах от 0 до t° , следует умножить среднюю теплоемкость на t и продифференцировать по t .

Обратно, для нахождения средней теплоемкости из истинной теплоемкости, надо интегрировать последнюю в желаемом интервале температур и разделить на этот интервал.

§ 3. Теплоемкости газов. Методы определения теплоемкости газов при умеренных температурах описываются в руководствах по физике. Обычно определяется теплоемкость при постоянном давлении c_p (при 1 ат, если не оговорено иное давление) и из нее вычисляется теплоемкость при постоянном объеме c_v с помощью разности теплоемкостей $c_p - c_v$, определяемой из уравнения состояния газа (см. гл. VIII) или с помощью отношения теплоемкостей $c_p/c_v = k$, которое может быть измерено путем охлаждения газа при адиабатическом расширении (§ 37) или из скорости звука в газе (§ 38).

Прямые измерения c_v слишком затруднительны для получения точных результатов. Метод Джоли состоит в сравнении количеств конденсированного пара на двух медных шарах, подвешенных на двух плечах весов, причем один шар наполнен газом при определенном давлении, другой эвакуирован.

Теплоемкости газов при постоянном объеме при низких температурах измерял Эйкен.

Теплоемкости газов при высоких температурах при постоянном объеме определялись методом взрыва. Известное количество гремучего газа ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) сжигается избытком одного из газов или с известным количеством инертного газа

(H₂, O₂, A, но не Cl₂ или N₂) и взрывается в прочной стальной бомбе с помощью электрической искры. Выделенное тепло поглощается водяной ванной, в которую погружена бомба, и может быть измерено.

Это тепло Q сначала передается водяному пару, образовавшемуся при взрыве, и инертному газу. Если температура немедленно после взрыва равна t_2 , а после охлаждения в ванне t_1 , то

$$Q = (t_2 - t_1) (m_1 \bar{c}_1 + m_2 \bar{c}_2)$$

с поправкой на скрытую теплоту конденсации пара. В этом уравнении m_1 и m_2 — массы пара и инертного газа, \bar{c}_1 и \bar{c}_2 — средние теплоемкости. Предполагается, что \bar{c}_1 (или \bar{c}_2) известно. Значение t_2 находится из давления p_2 , получающегося при взрыве с помощью уравнения:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{t_2 + 273}{t_1 + 273}$$

Здесь p_1 — начальное давление (в p_2 вводится поправка на изменение объема вследствие реакции: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$).

Определение максимального давления представляет немалые трудности. Прежние исследователи пользовались поршнем с пружиной, но он двигается слишком медленно и дает для максимальных давлений слишком низкие величины. Пир (Pier) пользовался очень тонкой гофрированной стальной мембраной, закрывающей отверстие в бомбе и снабженной зеркалом, отражающим луч света. Регистрируя отраженный луч на вращающейся катушке светочувствительной пленки, он получал острый максимум давления вместо закругленной вершины предшествующих наблюдателей. Следует избегать колебаний мембраны и взрывных волн. Эти исследования претендуют на точность до 1%, однако достижение такой точности сомнительно.

В результате измерений подобного рода были получены значения истинных молекулярных теплоемкостей в калориях при постоянном объеме, приведенные в таблице на стр. 20 (таблица составлена Нернстом, она включает более старые измерения Релье, Видемана и Штреккера и не учитывает небольших различий между теплоемкостями таких газов как N₂ и O₂, SO₂ и CO₂).

За исключением одноатомных газов (даже для них может быть имеется небольшой рост при очень высоких температурах, а для гелия небольшое уменьшение при весьма низких температурах) теплоемкость газов возрастает с ростом темпе-

ратуры, причем рост тем быстрее, чем сложнее молекула газа. Значение этого факта будет рассмотрено в дальнейшем (§ 143).

Газ	0°	100°	300°	500°	1 200°	2 000°
A	2,98	2,98	2,98	2,98	3,0	3,0
J	—	—	—	—	3,0	3,0
N ₂ , O ₂ , HCl, CO	4,90	4,93	5,17	5,35	5,75	6,22
H ₂	4,75	4,78	5,02	5,20	5,6	6,0
Cl ₂	5,85	5,88	6,12	6,30	6,9	7,4
H ₂ O	5,93	5,97	6,45	6,95	8,6	12,1
CO ₂ , SO ₂	6,80	7,43	8,53	9,43	11,1	11,5
NH ₃	6,62	6,82	7,41	8,52	—	—
(C ₂ H ₅) ₂ O	~ 32	32,6	41,6	—	—	—
Воздух	4,95	4,93	5,02	5,13	—	—

§ 4. Теплоемкости твердых тел. Методы определения теплоемкостей твердых тел при умеренных температурах описываются в руководствах по физике. В связи с теорией квант большое значение имеют теплоемкости твердых тел при весьма низких температурах, поэтому следует дать краткое описание методов их определения.

Медный калориметр состоит из взвешенного куска меди, помещенного в сосуд Дьюара. В куске имеется углубление, в которое вставляется термометр, находящаяся в хорошем контакте с медью. Прибор охлаждается до известной низкой температуры t_0 . Определенная масса вещества, температура которого t_1 , помещается в это углубление, и затем наблюдается повышение температуры с помощью термометра. Отсюда обычным путем определяется средняя теплоемкость вещества.

Метод вакуум-калориметра. Кусок самого вещества или небольшой серебряный сосуд, содержащий данное вещество, окружают платиновой спиралью, проводящей электрический ток. Сопротивление проволоки дает в то же время возможность измерения температуры. Испытуемое вещество подвешивается на тонких проволочках внутри стеклянного сосуда, эвакуированного до возможного предела во избежание потерь тепла путем теплопроводности и конвекции. Потеря лучеиспусканием при низких температурах ничтожна. Вначале весь аппарат погружается в жидкий воздух или жидкий водород, причем в стеклянный сосуд вводится немного жидкого водорода для уведения тепла; после установления температуры водород из сосуда удаляется, и последний откачивается до

возможного предела. Подводя небольшие количества тепла путем пропускания тока через платиновую спираль и измеряя происходящие при этом повышения температуры, находят истинные теплоемкости испытуемого вещества. При очень низких температурах для измерения их пользуются вместо платинового сопротивления свинцовым.

Замечательным результатом этих исследований было установление большого падения теплоемкостей твердых тел при очень низких температурах; факт этот был еще раньше установлен Дьюаром. Это явление отчетливо видно на кривых рис. 2, изображающих атомные теплоемкости (= удельной

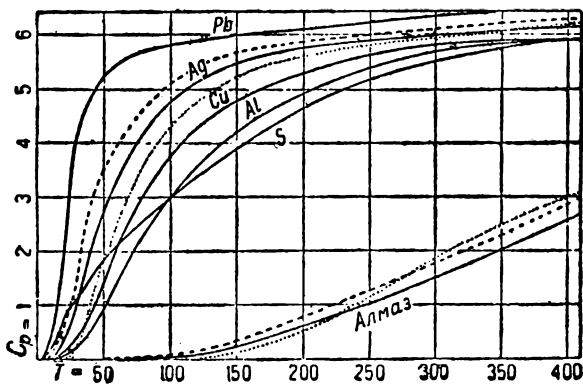


Рис. 2.

теплоемкости \times атомный вес) как функции температуры. Значение этого явления будет рассмотрено дальше (§ 144—148) в связи с теорией квант. По Рихарду аллотропические модификации с более высокой теплоемкостью имеют меньшую плотность, однако для олова это повидимому не соблюдается.

§ 5. Скрытые теплоты. В некоторых случаях определенное Q из уравнения (2) не удается, так как Q оказывается конечным при $t_2 - t_1 = 0$. Тепло, поглощаемое телом при постоянной температуре, называется *скрытой теплотой*. В этих случаях, например при плавлении льда при 0° , тепло, поглощаемое системой, приходится измерять падением температуры какой-либо другой системы, доставляющей тепло (например горячей воды), или энергией, эквивалентной теплу и доставляемой электрическим током, проходящим через спираль сопротивления.

Особенно большое значение имеют скрытые теплоты, со-

ответствующие изменению физического состояния единицы массы чистого вещества при определенной температуре, обычно в точке плавления и кипения при 1 ат давления, а именно *скрытая теплота плавления*, обозначаемая через L_f и *скрытая теплота испарения*, обозначаемая через L_c . Методы их определения можно найти в курсах физики, здесь будет описан лишь один метод определения скрытой теплоты плавления, отличающийся от других тем, что он не требует знания теплоемкостей твердого и жидкого тел.

К взвешенному количеству вещества, помещенному в калориметр, по электрической спирали, погруженной в вещество, подводится известное количество тепла. Вещество имеет вначале температуру плавления, но целиком твердое. Это достигается тем, что калориметр погружается в ванну из того же вещества в полурастворенном состоянии. Температуры ванны и калориметра все время равны, так что никакого переноса тепла не происходит. Температура в калориметре при пропускании тока начнет подниматься только после того, как все испытуемое твердое вещество расплавится; тепло, полученное при плавлении, равно:

$$L_f = \frac{C^2 R t}{4,2 m} \text{ кал.}$$

где m — масса вещества, C — постоянная сила тока в амперах, R — сопротивление спирали в омах и t — время в секундах, в течение которых проходил ток.

Задачи.

1. Найти среднюю удельную теплоемкость железа для температур от 100 до 200°, если истинная удельная теплоемкость его $c = 0,11012 + 0,0,506 t + 0,0,164 t^2$ для температур от 0 до 660°.

2. Средняя теплоемкость меди между 15° и температурой плавления (1065°) равна $0,0939 + 0,0,1778 t$. Найти полное количество тепла, которое будет отдано при охлаждении одного килограмма расплавленной меди от точки плавления (1065°) до 15°. Скрытая теплота плавления — 43 кал на один килограмм.

3. При охлаждении одного килограмма платины от T до T_0 выделяется тепло $Q = 0,31590 (T - T_0) + 2,9234 \cdot 10^{-6} (T^2 - T_0^2)$. Найти выражение для средней теплоемкости платины \bar{c} между температурами $T - T_0$. Найти выражение для истинной теплоемкости c при температуре T и вычислить ее значение для 30°.

4. Принимая истинное c_p для водорода равным $6,50 + 0,0,9 T$, найти количество тепла, поглощенное при нагревании 50 г водорода от 0 до 500°.

5. Средняя удельная теплоемкость угольного ангидрида $\bar{c}_p = 0,2028 + 0,0,692 t - 0,0,167 t^2$ (Хольборн и Аустин), найти истинную удельную теплоемкость при 500°, а также найти формулу для истинной молекулярной теплоемкости в зависимости от абсолютной температуры.

6. Наккарн (1887) дает следующие выражения для истинных удельных теплоемкостей некоторых металлов:

Cu	$c = 0,092 + 0,0,2125 t,$
Pb	$c = 0,0297 + 0,0,1358 t,$
Zn	$c = 0,0907 + 0,0,4440 t,$
Cd	$c = 0,0546 + 0,0,2367 t.$

Вычислять для каждого металла среднюю теплоемкость в пределах от 0 до 100°.

7. Найти тепло, поглощаемое при нагревании 100 г CO_2 от 15 до 1000° при постоянном объеме, если истинная молекулярная теплоемкость при постоянном объеме $c_p = 6,50 + 0,00193 t$.

8. Истинные удельные теплоемкости CO_2 при постоянном давлении (В и д е м а н) равны:

0°	100°	200°
0,1952	0,2169	0,2387

Найти формулу для истинной молекулярной теплоемкости от 0 до 200°, среднюю молекулярную теплоемкость между 100 и 200° абс. и полное тепло, отдаваемое при охлаждении одного моля от 200 до 0°.

9. c_p для водяных паров равно $8,81 - 1,9 \cdot 10^{-3} T + 2,22 \cdot 10^{-6} T^2$. Найти среднюю молекулярную теплоемкость между 100 и 1000°.

10. Хольборн и Хенлиг (1905) дают для средних c_p водяного пара, отнесенных к теплоемкости воздуха как единице, следующие величины:

110 — 270°	$c_p = 1,940,$
110 — 440°	$\triangleright = 1,958,$
110 — 620°	$\triangleright = 1,977,$
110 — 820°	$\triangleright = 1,998.$

Приняв для воздуха $c_p = 0,2355 (1 + 0,04 t)$, найти уравнение для средней c_p пара и истинную удельную теплоемкость при 350°.

11. Хольборн и Джекоб нашли удельную теплоемкость воздуха при 59° и при p ат давления (1 — 200 ат) равной: $10^4 c_p = 2413 + + 2,86 p + 0,05 p^2 - 0,01 p^3$. Найти величину $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$ при 100 ат.

12. Дымовой газ имеет при выходе из трубы температуру 230° и состав (по объему): $\text{CO}_2 - 8\%$; $\text{CO} - 4\%$; $\text{O}_2 - 8\%$; $\text{N}_2 - 80\%$. Найти тепло, уносимое 1 м³ газа (отнесенное к стандартной температуре 15°), пользуясь данными задачи 8; $c_p(\text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}) = 6,50 + 0,001 T$.

13. Смесь водорода и избытка хлора была взорвана в бомбе Пира. Начальная температура смешанных газов равна 0°, парциальное давление $\text{Cl}_2 = 0,655$ ат. Максимальное давление, зарегистрированное после взрыва, было 11,2 ат. Вычислить c_p для Cl_2 при условии, что образовался один моль HCl , теплота образования которого равна 22 000 кал (выделенных) и c_p для $\text{HCl} = 4,900 + 0,00045 t$.

14. Истинная удельная теплоемкость алюминия дается формулой $c = 0,2116 + 0,09597 t$. Алюминий плавится при 658,5°, его скрытая теплота плавления — 61 кал/г. Вычислить тепло, необходимое для плавления 500 г алюминия, имеющего температуру 25°.

15. Средняя молекулярная теплоемкость при постоянном давлении для водяных паров может быть выражена формулой $\bar{c}_p = 5,8 + 0,0029 t$. Найти \bar{c}_p между 100 и 200°, а также тепло, выделяемое молем водяных паров при охлаждении от 200 до 0° (жидкая вода) при постоянном давлении, если $L_e = 537$ кал/г; c_p (жидкость от 0 до 100°) = 1,0.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.

§ 6. Механический эквивалент теплоты. Превращение работы, затраченной на трение, в тепло является опытным фактом. Если измеренное количество работы A будет затрачено на размешивание воды, то количество полученного тепла Q определяется из прироста температуры воды. Отношение A/Q называется *механическим эквивалентом теплоты* и обозначается через J .

Значение J зависит от тех единиц, в которых измеряется A и Q . Если мы примем за единицу работы эрг¹ и за единицу теплоты — 15-градусную калорию, то механическим эквивалентом теплоты будет число эргов, которое должно быть полностью затрачено на размешивание воды, достаточное для повышения температуры 1 г воды от 14 $\frac{1}{2}$ до 15 $\frac{1}{2}$ °. Найдено, что J равно $4,1842 \cdot 10^7$ эргов.

В других единицах значение J естественно иное. Так, если Q измерено в грамм-калориях и A — в грамм-сантиметрах, то $J = 42\,670$. Величина J определена с точностью, вряд ли превышающей 1 на 1000.

Джоуль в 1843 г. сделал крупное открытие, состоящее в том, что величина J независима от способа, которым работа превращена в тепло, и зависит лишь от единиц тепла и работы. Если A единиц работы сполна превращены в тепло и получено Q единиц тепла, то

$$A = JQ, \quad 8$$

где J — константа, механический эквивалент теплоты. При соответствующих единицах A и Q можно сделать $J = 1$ и тогда

$$A = Q. \quad 8a$$

Удобно принять единицу работы (эрг) за основную и измерять тепло в единицах работы при пользовании уравнением (8a). В последующем изложении количества тепла предполагаются измеренными в единицах работы во всех случаях, кроме особо оговоренных; при использовании уравнений следует всегда обращать внимание на то, чтобы физические величины были выражены в соответствующих единицах.

¹ Эрг — это работа, произведенная силой в одну дина при перемещении точки ее приложения на 1 см. Дина, или CGS-единица силы, есть сила, которая придает массе в 1 г ускорение в 1 см/сек². Размерности силы и эргов — [mcl⁻²] и [ml²t⁻²] соответственно, причем m — масса, l — длина и t — время.

Опыты Джоуля были начаты в 1840 г.; первая серия была опубликована в 1843 г., в ней $J = 459,62$ э-м на калорию. Вторая серия, также в 1843 г., исправленная в 1845 г., дала $J = 424,6$. Третья серия, включающая известные опыты с размешиванием воды, была проделана и опубликована между 1845 и 1849 гг. с результатом $J = 424,3$. В 1844 г. Джоуль измерял теплоту сжатия газа и нашел $J = 436,1$, в том же году, опыты по охлаждению газа при расширении привели к $J = 448,2$. Последние числа считались неточными. Метод электрического calorimetra опубликован в 1867 г., он дал $J = 4,167 \cdot 10^7$ эргов на 15° -кал. Последняя серия опытов с размешиванием воды, давшая $J = 4,171 \cdot 10^7$, была сделана в 1878 г. Когда Нернст говорит о «фундаментальных исследованиях Джоуля (1850)» после упоминания Майера (1842) и Гельмгольца (1847), он повидимому не вполне справедлив по отношению к первому. Ни Майер, ни Гельмголец не производили опытов. Притязания Майера неоднократно повторялись.

§ 7. Энергия. Наиболее простым толкованием результатов Джоуля является предположение, что теплота и работа являются лишь различными формами некоторой физической реальной сущности, называемой *энергией*, которая сохраняется при всех превращениях одной формы в другую. Это становится тем более вероятным, что существуют другие сущности кроме работы, способные превращаться в тепло по уравнению (8). Удобно измерять все формы энергии в единицах работы, например в эргах, и тогда энергия может быть определена как работа и все то, что может быть получено из работы или превращено в работу. Являются признанными следующие виды энергии: потенциальная и кинетическая энергия в механических системах, теплота, лучистая, химическая, атомная, электрическая, магнитная, поверхностная энергия.

Химическая энергия — это энергия, которой обладает система, способная к выделению тепла (или другого вида энергии) в результате химических изменений, которые для этой системы возможны.

Мы не имеем способов для измерения абсолютных количеств энергии, связанных с известной системой, и можем измерять лишь изменения энергии, связанные с изменением состояния системы.

С точки зрения диалектического материализма «движение есть форма существования материи». «Материя без движения так же немыслима, как движение без материи. Поэтому движение так же несотворимо и неразруσιμο, как сама материя — этот факт прежняя философия (Декарт) выражала словами, что количество имеющегося в мире движения остается одним и тем же». Следовательно, движение не может быть создано, а только передано» (Энгельс). Формы движения материи — разнообразны, простейшее из них — механическое, т. е.

перемещению предметов в пространстве; по также теплота, свет, электричество, химическое соединенно и разложено и т. п. суть движения материи; эти формы движения включают в себе механическое перемещение, но *не сводятся к нему*. Термин энергия не выражает всего явления движения, по Энгельсу энергия есть выражение изменения качества или формы движения, т. е. перехода движения из одной формы в другую, а работа — «это изменение формы движения, рассматриваемое с его количественной стороны».

§ 8. Первый закон термодинамики. Предполагается справедливым следующее утверждение: *«Невозможно построить машину, единственным результатом действия которой являлось бы производство или уничтожение механической работы или чего-либо, эквивалентного работе, т. е. любого вида энергии»*. Машина, которая производила бы или уничтожала неограниченные количества работы, не совершая других изменений, осуществила бы вечное движение. После многочисленных бесплодных попыток построить такую машину мы можем утверждать, что указанное положение является следствием опыта. Оно называется *первым законом термодинамики*.

Перед опытами Джоуля, начатыми в 1840 г., теплота рассматривалась обычно как невесомая материальная субстанция и носила название теплорода (caloric). Часто однако делались предположения о том, что теплота есть «вид движения», т. е. по существу то же, что в настоящее время мы разумеем под кинетической энергией. Опыты Румфорда в 1798 г. и Дэви в 1799 г. показали, что тепло может быть получено в неограниченных количествах путем трения. Величина J , вычисленная из опытов Румфорда, отличается лишь на 10% от принятой. Частный вид динамической теории теплоты, отождествлявшей энергию газа с кинетической энергией молекул, предвидел Бернулли.

§ 9. Круговые процессы.¹ Процесс или ряд процессов (изменений), после которых система, их претерпевшая, возвращается в первоначальное состояние, называются *круговым процессом* (или *циклом* изменений). Важным понятием кругового процесса мы обязаны Садди Карно.

Пусть Q единицы теплоты поглощаются системой и A единиц работы совершается ею при прохождении цикла. Так как других изменений энергий нет (цикл), то эти величины экви-

¹ Системой называется тело или система тел, обособляемая нами от окружающего пространства—внешнего мира (по отношению к системе). Если система взаимодействует с внешним миром, то она называется незамкнутой (неизолированной); если же никакого взаимодействия между ними нет, то система называется замкнутой или изолированной.

Термин «состояние» употребляется в двух значениях: во-первых, для обозначения агрегатного состояния (жидкость, газ, твердое состояние), во-вторых, в термодинамике для обозначения совокупности всех свойств системы; если хотя бы одно из них изменяется, то изменяется и состояние системы. Главнейшими свойствами системы являются

валентны: $A = Q$. Если бы это не было моста, мы могли бы путем повторения данного кругового процесса творить или уничтожать неограниченные количества энергии при отсутствии других изменений, что невозможно. Если изменение не круговое, т. е. начальное и конечное состояния различны, то между A и Q невозможно установить а priori никакого соотношения. Предположим, что в этом случае A и Q определены отдельно опытным путем; возможны два случая:

I. $A = Q$, хотя процесс не круговой; процесс этого рода мы будем называть асхистическим (aschistic), неделимым, нераздельным. Расширение идеального газа при постоянной температуре является таким процессом, как будет показано в § 33.

II. $A \neq Q$. Это является общим случаем.

Если мы исключим возможность других изменений энергии вне системы и если первый закон термодинамики справедлив, во втором случае должно быть некоторое изменение энергии внутри системы. Мы определяем его как изменение внутренней энергии системы, таким образом

$$Q - A = U_2 - U_1, \quad 9$$

где $U_1 = U_2$ — значения внутренней энергии системы до и после изменения. Если изменения тепла и работы происходят в различных частях системы или в разное время, совместно или раздельно, мы можем написать (9) в виде:

$$\Sigma Q - \Sigma A = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad 10$$

Уравнения (9) и (10) являются лишь определениями увеличения внутренней энергии и ничего не дают для определения величин U_1 и U_2 . Впервые понятие о внутренней энергии было введено лордом Кельвином.

§ 10. Принципы сохранения энергии. *Изменение внутренней энергии системы, претерпевшей некоторое изменение, зависит лишь от начального и конечного состояний системы и не зависит от способа, которым проведено изменение от одного состояния до другого.*

Пусть изменение от начального состояния A до конечного B проведено по пути M (рис. 3) и пусть прирост внутренней энергии при этом ΔU_M . Проведем потом обратное изменение

объем, давление, температура, энергия, концентрация веществ; термодинамическими свойствами системы называются те, которые могут быть представлены как функции только от указанных свойств, принимаемых за переменные системы, например скрытые, теплоты, теплоемкость, коэффициенты расширения и т. п. Термодинамические свойства являются частью физических свойств; в общем случае физическое свойство не может быть представлено как функция только от указанных выше свойств (например показатель преломления, диэлектрическая постоянная и т. п.).

Процессом называется ряд последовательных изменений состояния системы. (Ред.)

системы от B до A по другому пути N , прирост U при этом равен $-\Delta U_N$. Оба изменения составляют цикл, следовательно общее изменение внутренней энергии равно нулю.

$$\Delta U_M - \Delta U_N = 0$$

или

$$\Delta U_M = \Delta U_N.$$

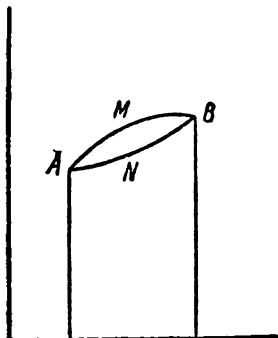


Рис. 3

Этот метод может быть применен к любому возможному изменению вместо M , однако доказательство зависит от существования по крайней мере одного пути N , по которому изменение может быть обращено. Если такого пути не существует (например в радиоактивных превращениях), то данный принцип может быть лишь распространен на эти случаи без доказательства.

Если Q и A бесконечно малы, то мы можем написать (9) так:

$$dQ - dA = dU, \quad 10a$$

а для конечных изменений:

$$\int_1^2 dQ - \int_1^2 dA = \int_1^2 dU = U_2 - U_1. \quad 11$$

Если изменение является круговым процессом, то

$$\oint dQ - \oint dA = \oint dU = 0$$

или

$$\oint dQ = \oint dA, \quad 12$$

причем \oint обозначает интегрирование по циклу (по замкнутому контуру).

Обозначение, принятое в (11) выражает тот факт, что dU — полный дифференциал, т. е. что изменение U зависит лишь от начального и конечного состояний и не зависит от пути. dQ и dA не являются полными дифференциалами, так как оба зависят от пути изменения.

Уравнение (10) показывает, что асхитическое изменение является частым случаем изэнергетического изменения; в по-

следующем изложении будет употребляться исключительно общее выражение (10).

* § 10а. В термодинамике часто встречаются выражения вида:

$$dz = M dx + N dy, \quad a$$

где M и N суть функции от x и y :

$$M = f(x, y), \quad N = \varphi(x, y). \quad b$$

Пример:

$$dz = (1 + e^{x/y}) dx + e^{x/y} (1 - x/y) dy. \quad c$$

Выражение (а) может быть или просто суммой двух бесконечно-малых величин, или полным дифференциалом некоторой функции $z = F(x, y)$.

Если $z = F(x, y)$, то

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = M dx + N dy,$$

где

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y; \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x.$$

В последних обозначениях дифференцируем M по y , N по x :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}; \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

Так как значение производной не зависит от порядка дифференцирования, то

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad d$$

Если в выражении (а) M и N удовлетворяют условию (d), то (а) есть полный дифференциал функции z от x и y ; в противном случае (а) — неполный дифференциал, т. е. просто сумма двух бесконечно-малых величин.

В выражении (с) $M = 1 + e^{x/y}$, $N = e^{x/y} (1 - x/y)$, откуда $\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = -e^{x/y} \frac{x}{y^2}$; $\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = -e^{x/y} \frac{x}{y^2}$, следовательно dz в (с) полный дифференциал. Если в этом выражении вместо $(1 + e^{x/y})$ взять $(1 - e^{x/y})$, то dz не будет полным дифференциалом.

Если dz в уравнении (а) — полный дифференциал, то значение интеграла

$$\int_1^2 dz = \int_1^2 (M dx + N dy)$$

не зависит от пути интегрирования. На самом деле, если

$$z = f(x, y), \quad dz = df(x, y)$$

и

$$\int_1^2 dz = \int_1^2 df(x, y) \quad \text{или} \quad z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1),$$

т. е. значение интеграла зависит только от координат конечной (x_2, y_2) и начальной (x_1, y_1) точек, следовательно не зависит от способа перехода от начальной к конечной точке. Если начальная и конечная точки совпадают, то оба предела интегрирования тождественны, очевидно, что интеграл в этом случае равен нулю. Эту теорему читают так: если подынтегральная величина — полный дифференциал некоторой функции, то интеграл, взятый по замкнутому контуру (т. е. когда исходная точка совпадает с конечной), равен нулю, и обратно, если интеграл вида $\oint (M dx + N dy)$, взятый по замкнутому контуру, равен нулю, то подынтегральная величина есть полный дифференциал некоторой функции от x и y .

Термин «взять по контуру» означает следующее. Контур — кривая, уравнение которой $y = \varphi(x)$; значение y из этого уравнения надо подставить в подынтегральное выражение $M dx + N dy$ и после этого взять интеграл.

Пример. Найти значение $S = \int_A^B (y^2 dx + 2xy dy)$

при переходе от точки A до точки B один раз по прямой линии AB , другой раз по AMB — дуге окружности, центр которой находится в начале координат (рис. 3а). Пусть коор-

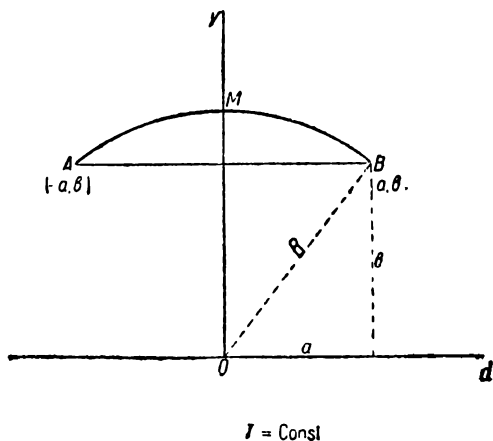


Рис. 3а.

длинаты точки $A - (-a, b)$, точки $B - (a, b)$. Уравнение прямой AB : $y = b$, $dy = 0$; подставляя эти значения в подынтегральное выражение, получим по AB :

$$S = \int_A^B b^2 dx = \int_{-a}^{+a} b^2 dx = 2ab^2,$$

так как переменной интегрирования x отвечают в качестве пределов абсциссы точек A и B .

Уравнение окружности $x^2 + y^2 = R^2$; здесь из $\triangle OBD$ $R^2 = a^2 + b^2$, следовательно $y^2 + x^2 = a^2 + b^2$, откуда $y^2 = a^2 + b^2 - x^2$ и $y dy = -x dx$, после подстановки в подынтегральное выражение получим по AMB :

$$S = \int_A^B (a^2 + b^2 - 3x^2) dx = (a^2x + b^2x - x^3) \Big|_{-a}^{+a} = 2ab^2.$$

Следовательно значение S не зависит от пути интегрирования; нетрудно убедиться при помощи условия (d), что подынтегральное выражение — полный дифференциал. Предоставляется читателю самому убе-

диться в том, что $Q = \int_A^B (y^2 dx + xy dy)$ зависит от пути интегрирования; в последнем случае подынтегральное выражение — неполный дифференциал.

Замкнутым контуром будет путь ABA или полная окружность, проходящая через A и B ; нетрудно сообразить, что первый интеграл, взятый по замкнутым контурам (от A до A), равен нулю.*

§ 11. Сжатие газа. В качестве примера приложения первого закона термодинамики рассмотрим сжатие газа.

Данное количество газа заключено в цилиндр с поршнем, имеющим поверхность a идвигающимся без трения. В начальном состоянии A объем равен v_1 , давление p и температура t . Газ сжимается до объема v_2 . Это сжатие может быть выполнено бесконечным числом способов. При сжатии выделится тепло, и возможны два предельных способа сжатия.

1. Выделяемое тепло проходит через стенки цилиндра в большой водный резервуар, в который погружен цилиндр, так что температура газа остается постоянной. Это — так называемое *изотермическое сжатие*. Пусть конечное давление, достигнутое этим способом, будет p_2 , конечное состояние газа обозначим через $B(v_2, p_2)$.

2. Тепло, образующееся при сжатии нацело, удерживается внутри цилиндра, стенки которого предполагаются совершенно не теплопроводными, или же сжатие производится так быстро, что не происходит заметного переноса тепла путем теплопроводности (протекающей медленно). Это так называемое *адиабатическое сжатие*. Пусть конечное давление будет p_0 , ко-

ночное состояние — $C(v_2, p_0)$. Из опыта известно, что $p_0 > p_1$

Если мы будем откладывать v на ось абсцисс и p на ось ординат, то площадь, заключенная между кривой $p = f(v)$, осью v и двумя крайними ординатами, будет равна (рис. 4)

$\int_{v_1}^{v_2} p dv$ (см. § 13). Но для малого изменения объема dv

$$p dv = p(a dx) = (pa) dx = P dx,$$

где dx — смещение поршня (вверх) и $P = pa$ есть сила, действующая на поршень. Но сила \times смещение вдоль силы =

= работе: $P dx = dA$, откуда и $p dv = dA$. Таким образом рассматриваемая площадь является мерой работы, произведенной или затраченной при изменении объема:

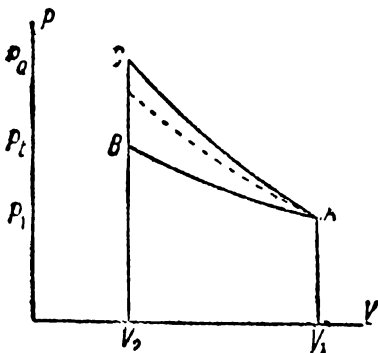


Рис. 4.

$$\int p dv = \Sigma A. \quad 13$$

* Газ расширяется в том случае, если его упругость больше давления на поршень извне; мы говорим, что газ совершает работу, и условливаемся считать такую

работу *положительной* ($dv > 0$, $dA > 0$). Если давление извне на поршень больше упругости газа, газ сжимается; мы говорим, что *внешние силы совершают работу* над газом, и условливаемся такую работу считать *отрицательной* ($dv < 0$, $dA < 0$). *

Кривая, изображающая различные значения p , соответствующие различным значениям v , зависит очевидно от способа сжатия. Между предельными кривыми — AC для адиабатического и AB для изотермического сжатия — может иметь место бесконечное число кривых сжатия (одна из них изображена пунктиром), соответственно различным пределам, до которых тепло может выделяться из системы; следовательно возможны бесчисленные выражения для работы, другими словами, работа зависит от пути процесса.

Теплота, выделяемая при сжатии, также будет различна, изменяясь от максимума при изотермическом сжатии до нуля при адиабатическом. Условливаемся считать *теплоту, поглощенную системой* из окружающей среды, *положительной*,

а теплоту, выделяемую системой, отрицательной. Несмотря на то, что теплота порождается в самой системе при адиабатическом сжатии, Q все же равно нулю, так как не происходит обмена с окружающей средой. Очевидно, что выделяемая или поглощаемая теплота зависит от пути процесса.

Конечные состояния, обозначенные через B и C , различны. Газ в C имеет более высокую температуру, чем газ в B . Но если газ в C будет охлажден при постоянном объеме до температуры, соответствующей B , т. е. начальной, то изменения по ACB и AB начинаются и заканчиваются в тех же начальном и конечном состояниях. Так как уравнение (11) показывает, что изменения внутренней энергии вдоль ACB и AB равны, то $\sum Q - \sum A = U_B - U_A = \text{постоянной}$. $U_A = f(v_1, t)$ и $U_B = f(v_2, t)$ суть внутренние энергии системы в состояниях A и B (соответственно).

Так как ΔU зависит лишь от начального и конечного состояний, то dU является полным дифференциалом функции состояния, т. е. тех переменных, которые определяют состояние системы.

* Переменными системы являются ее термодинамические свойства; когда мы говорим о переменных, определяющих состояние системы, мы подразумеваем независимые переменные. В качестве последних мы большею частью берем те, которые наиболее удобны для измерения, как объем, давление, температура, концентрация. Простейшей системой является гомогенная (однофазная, например газ), химически неизменяющаяся. Опыт показывает, что для определения состояния такой системы в общем случае требуются две независимые переменные, в выборе которых мы свободны; смотря по характеру задачи, в качестве таковых мы берем объем и температуру, или объем и давление, или давление и температуру. После того как мы фиксируем значения двух независимых переменных, все остальные свойства системы станут строго определенными. *

Задача

1. Джоуль в одном из своих опытов с размещиванием воды нашел следующие величины: водяной эквивалент калориметра и содержимого 6315,97 г; повышение температуры после размешивания 0,3196°; охлаждение оценено (по закону Ньютона) в $-0,0067^\circ$. Падение груза в 26 318,223 г равнялось 3201,110 см; опыт был повторен 20 раз, причем средняя скорость падения равнялась 6,15 см/сек. Натяжение веревки производило работу 11 701,287 г/см при каждом падении. Часть энергии последнего затрачивается на дрожание аппарата и на возбуждение звука. Последняя часть энергии определялась Джоулем путем измерения работы, необходимой для получения звука той же высоты и интенсивности в помощь особого прибора. В случае воды мы можем пренебречь последними двумя источниками ошибок. Вычислить из приведенных данных

величину J , пренебрегая сопротивлением воздуха при падении груза (которое Джоуль учитывал).

2. В одном из лучших опытов по измерению термического эффекта электрического тока (для определения величины J) Джоуль надел нижеприведенные величины. Изолированная спираль из Pt—Ag проволоки погружалась в медный калориметр, наполненный водой. Ток, проходящий по проволоке, измерялся по отклонению тангенс-гальванометра, возрастание температуры наблюдалось с помощью точного термометра. Найден: водяной эквивалент калориметра и его содержимого 6081,96 г; исправленное возрастание температуры $1,312^\circ$; время прохождения тока $t = 1$ час; сопротивление проволоки $R = 98\,953 \cdot 10^{-8}$ ом; отклонение гальванометра $\theta = 30^\circ 46' 15''$; постоянная гальванометра $k = 3,0426$; горизонтальная составляющая земного поля $H = 0,16957$ дин. Вычислить значение J в эргах, если $g = 9\,1,3$ см/сек² в Манчестере, вычислить также J в вт/см (тепловой эффект тока равен C^2Rt , $C = Hk \operatorname{tg} \theta$, где C — сила тока).

3. Найти изменение внутренней энергии при испарении 20 г этилового спирта в точке кипения, если дано, что скрытая теплота испарения L_e равна при этой температуре 205 кал на 1 г и удельный объем пара — 607 см³/г. Пренебречь удельным объемом жидкости.

4. Найти работу в эргах и калориях, совершаемую при расширении объема системы на 5 л при постоянном давлении в 1 ат.

5. Приняв для газа уравнение $pv = p_0v_0(1 + t/273)$, где p и v — давление и объем при температуре t° , p_0 , v_0 — при 0° , найти выражение для работы изотермического расширения от объема v_1 до объема v_2 при температуре t . В случае воздуха, 1 см³ весит 0,001293 г при $p = 1$ ат и $t = 0$. Найти работу в калориях и граммосантиметрах при расширении 1 л воздуха до 10 л при 17° .

6. Закон расширения газа $pv^{1,2} = \text{const}$. Найти работу в калориях при расширении 1 л при 10 ат давления до 10 л.

7. Найти энергию в эргах, выделяемую при охлаждении 1 кг железа (удельная теплоемкость 0,1175) от 250 до 10° .

8. Точка плавления Zn 419° , скрытая теплота плавления 28 кал/г. Найти энергию в эргах, выделяемую 300 г этого металла при охлаждении от 500 до 0° . Истинная удельная теплоемкость жидкого Zn выражается уравнением: $c = 0,0865 + 0,000064 t$, твердого $c = 0,0907 + 0,0,444 t$.

9. Джоуль определил значение механического эквивалента теплоты путем сравнения работы, затрачиваемой на сжатие газа, и выделяющегося при этом тепла. Вычислить J из следующих величин, полученных в одном из опытов. Воздух накачивался в медный резервуар объемом в 2237 см³; давление 771,65 мм; начальный объем сжатого газа — 23 482 см³. Резервуар был погружен в 1351,07 г воды, температура которой поднялась на $0,981^\circ$ (NB. Джоуль вводил поправки на радиацию и трение поршня в насосе. Принять идеальный газ).

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

ПРИЛОЖЕНИЯ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ.

§ 12. Теплоемкости и скрытые теплоты. Примем в качестве независимых переменных единицы массы однородного вещества объем v и температуру t ; внутренняя энергия системы $U = f(v, t)$; следовательно

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t dv + \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v dt, \quad 14$$

где $\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v$ есть мера изменения U с изменением t при v постоянном и $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ — мера изменения U с изменением v при t постоянном. Обе величины в общем случае суть функции от v и t . Так как

$$\left. \begin{aligned} dQ &= dU + dA; & dA &= p dv; \\ dQ &= dU + p dv, \end{aligned} \right\} \quad 15$$

то

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v dt + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + p\right] dv. \quad 15a$$

В (15a) положим $dv = 0$, тогда

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = c_v, \quad 16$$

так как $\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_v$ есть теплота, поглощенная единицей массы при возрастании температуры на 1° при постоянном объеме, т. е. *теплоемкость при постоянном объеме* c_v .

Если мы напишем (15a) в виде:

$$dQ = c_v dt + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + p\right] dv \quad 17$$

и положим $dt = 0$, мы получим:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + p; \quad 18$$

$\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_t$ — теплота, поглощенная при возрастании объема на единицу при постоянной температуре; это *скрытая теплота*, носящая название *скрытой теплоты расширения* и обозначаемая через l_v (l). Следовательно из (18)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = l - p, \quad 19$$

из (17):

$$dQ = c_v dt + l dv$$

или

$$\frac{dQ}{dt} = c_v + l \frac{dv}{dt}.$$

$\frac{dQ}{dt}$, являющееся теплоемкостью вообще, может принимать

различные значения в зависимости от величины $\frac{dv}{dt}$ (см. § 11).

Следовательно существует множество теплоемкостей для всякого вещества в зависимости от способа расширения при поглощении теплоты.

Если расширение происходит при постоянном давлении, то

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_p = c_v + l_v \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = c_p, \quad 20$$

так как $\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_p$ есть теплота, поглощаемая единицей массы при возрастании температуры на 1° и постоянном давлении, т. е. *теплоемкость при постоянном давлении* c_p . Она имеет вполне определенную величину, так как $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$ — также совершенно определенная величина, входящая в выражение для коэффициента расширения вещества:

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p, \quad 21$$

где v_0 — объем при 0° .

Если взятое вещество есть идеальный газ, то мы берем его в количестве одного моля, и тогда теплоемкости должны быть рассчитаны на моль. Для идеального газа $pv = RT$; $v = \frac{RT}{p}$; $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \frac{R}{p}$. Тогда из (20) мы имеем:

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_p = c_v + l \frac{R}{p},$$

а так как на основании (34a) $l = p$, то

$$c_p - c_v = R.$$

§ 13. Работа, производимая жидкостью при изменении объема. В настоящем случае под жидкостью мы разумеем и жидкость в узком смысле слова и газ. Она определяется следующим образом.

1. Давление, оказываемое жидкостью на плоскость, направлено к последней под прямым углом.

2. Давление в любой точке жидкости одинаково для всех направлений.

В обоих случаях жидкость предполагается находящейся в покое. Мы видим, что работа, производимая при расширении, зависит от двух допущений. Во всех случаях работа, производимая при бесконечно-малом расширении жидкости, дается уравнением:

$$dA = p dv,$$

где p — давление, которое производится на поверхность. Работа, производимая при конечном расширении от объема v_1 до объема v_2 , равна

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

и изображена графически на рис. 5.¹

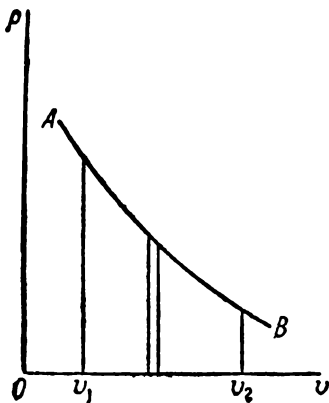


Рис. 5.

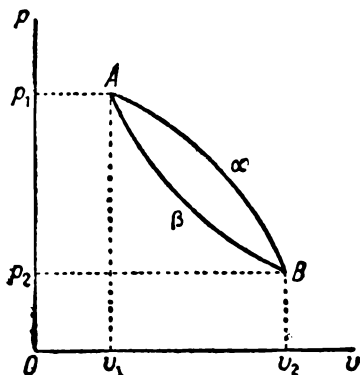


Рис. 6.

Пусть точка, изображающая состояние газа (т. е. некоторое значение v , связанное с определенным значением p), описывает в своем пути замкнутую петлю и возвращается в исходную точку; работа, совершенная при этом, положительна, если петля описана в направлении часовой стрелки, и отрицательна при обратном направлении. Ибо, если расширение идет по $A\alpha B$ и сжатие по $B\beta A$ (рис. 6), то:

работа, совершенная жидкостью при расширении, равна

$$\text{плоч. } A\alpha Bv_2v_1;$$

¹ Диаграмма p, v известна под именем индикаторной диаграммы. Впервые она была использована Джеймсом Уаттом, на ее применение к термодинамике указал Клапейрон в 1834 г. (см. §§ 11 и 29).

работа, затраченная нами при сжатии, равна

$$\text{пл.} \quad B\beta Av_1v_2.$$

В сумме совершенная жидкостью работа равна

пл. $A\alpha Bv_2v_1$ — пл. $B\beta Av_1v_2$ = пл. $A\alpha B\beta$ = пл. петли,

которая положительна при пути по часовой стрелке, так как площадь $A\alpha Bv_2v_1$ больше площади $B\beta Av_1v_2$. Если петля описана против часовой стрелки, то большая площадь, соответствующая сжатию, отрицательна, и суммарная работа отрицательна. Если описана не одна петля, то суммарная работа равна алгебраической сумме площадей.

Работа расширения по AB в общем случае может быть выражена в таком виде:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv = (p_2v_2 - p_1v_1) - \int_{p_1}^{p_2} v \, dp. \quad 22$$

Здесь интегрирование произведено по формуле интегрирования по частям; $p_1v_1 \neq p_2v_2$, если эти два произведения относятся к разным температурам.

В случае изотермического расширения газа $p_1v_1 = p_2v_2$ (по закону Бойля), и тогда:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv = - \int_{p_1}^{p_2} v \, dp. \quad 23$$

В других случаях эти два выражения не равны.

Для 1 моля идеального газа $p = \frac{RT}{v}$, следовательно работа расширения такого газа

$$A = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1};$$

где \ln — натуральный логарифм; $\ln x = 2,3026 \lg x$.

§ 14. Единицы работы. Единица работы, совершенной при расширении, зависит от единиц p и v . Ее размерность равна размерности энергии, т. е. $[ms^2l^{-2}]$ (§ 6, примечание). В CGS-системе p размерится в $\text{дин}/\text{см}^2$, v — в см^3 , тогда

$$pv = \left[\frac{\text{дина}}{\text{см}^2} \right] [\text{см}^3] = [\text{дина}] [\text{см}] = [\text{эрг}].$$

Если p выражено в граммах веса/см² и v в см³, то $pv = [\text{г. веса}] [\text{см}]$.

Единица работы, удобная для вычислений расширения газа, получается при измерении p в *нормальных атмосферах* ($76 \cdot 13, 59\,545 \cdot 980, 616 = 1,013 \cdot 10^6$ дин/см² на уровне моря и широте 45°) и v в л. Работа, совершенная при расширении на 1 л при постоянном давлении в 1 ат, называется *литратмосферой (л-ат)*. Единица давления, называемая *мегабаром*, равна 10^6 дин/см².

$p = 1 \text{ ат} = 1\,013\,225 \text{ дин/см}^2 = 1033,2525 \text{ г веса/см}^2$ на уровне моря и широте 45°.

$v = 1 \text{ л} = 1000,027 \text{ см}^3$.

$pv = 1 \text{ л-ат} = 1\,013\,225 \cdot 1000,027 = 101\,325 \cdot 10^3 \text{ эрг} = 1033 \cdot 2802 \cdot 10^3 \text{ гсм}$.

Но

1 кал = $4,184 \cdot 10^7$ эрг,

1 л-ат = 24,22 кал,

1 кал = 0,04129 л-ат.

ОТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ЕДИНИЦАМИ (ЭНЕРГИИ)

	эрг	джоуль	15°-кал	л-ат	гсм
1 эрг =	1	10^{-7}	$0,23901 \cdot 10^{-7}$	$9,8692 \cdot 10^{-10}$	$1,01977 \cdot 10^{-3}$
1 джоуль =	10^7	1	0,23901	$9,8692 \cdot 10^{-3}$	$1,01977 \cdot 10^4$
1 15°-кал =	$4,184 \cdot 10^7$	4,184	1	$4,129 \cdot 10^{-2}$	$4,2667 \cdot 10^4$
1 л-ат =	$1,01325 \cdot 10^9$	101,325	24,22	1	$1,033 \cdot 10^6$
1 гсм =	$9,80616 \cdot 10^3$	$9,80616 \cdot 10^{-5}$	$2,437 \cdot 10^{-5}$	$9,6777 \cdot 10^{-7}$	1

§ 15. Калорические коэффициенты. Состояние жидкости неизменного химического состава (в частности газа, жидкости и, во многих случаях, твердого тела) вполне определяется значениями любых двух из трех переменных: v — удельного объема (объема единицы массы; или обратной величины ρ — плотности или массы в единице объема), p — давления, t — температуры, во всех тех случаях, когда можно пренебречь влиянием электризации, намагничивания, поверхностного натяжения. Таким образом состояние жидкости определяется уравнением:

$$f(p, v, t) = 0. \quad 24$$

Так состояние идеального газа, при расчете на 1 моль его, определяется уравнением:

$$pv - RT = 0,$$

где $T = t + 273$. Состояние жидкости, подчиняющейся уравнению Ван дер Ваальса, определяется уравнением:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) - RT = 0.$$

Уравнение (24) называется *уравнением состояния* или (реже) *характеристическим уравнением*.

* Пусть независимые переменные системы v и t ; подводим к системе количество тепла dQ , объем и температура системы изменяется на dv и dt ; по закону сохранения энергии

$$dQ = l dv + c_v dt, \quad 25$$

где l и c_v — коэффициенты пропорциональности, они введены в правую сторону (25) для того, чтобы придать слагаемым размерность энергии, каковую размерность имеет dQ .

Если $dv = 0$ ($v = \text{const}$), то из (25) $dQ = c_v dt$ или $c_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_v$, следовательно этот коэффициент есть не что иное, как теплоемкость при постоянном объеме. Если $dt = 0$, ($t = \text{const}$), то из (25) $dQ = l dv$ или $l = \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_t$, следовательно l есть скрытая теплота расширения системы при постоянном объеме.

Пусть в качестве независимых переменных нами выбраны p и t , при подведении к системе dQ тепла они возрастут на dp и dt , тогда

$$dQ = h dp + c_p dt; \quad 25a$$

указанным способом найдем, что c_p — теплоемкость при постоянном давлении, а h — скрытая теплота увеличения упругости системы при постоянной температуре.

Если независимые переменные — v и p , то аналогично

$$dQ = x dv + \lambda dp, \quad 25b$$

где x и λ — коэффициенты, не получившие особого названия но физический смысл их нетрудно определить приведенным выше способом.

Коэффициенты c_v , c_p , l , h , x , λ называются *калорическими коэффициентами*.

§ 16. Теорема Ренна. Отношение теплоемкостей. Рассмотрим изотермическое изменение простейшей системы; по (25) и (25a) при $dt = 0$ и подведении одинакового количества теплоты $dQ = l dv = h dp$,

откуда

$$\begin{aligned} dp &= \frac{dQ}{h} \\ dv &= \frac{dQ}{l} \end{aligned} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = \frac{l}{h}.$$

В случае же адиабатического изменения ($dQ=0$) уравнения (25) и (28а) дают:

$$\begin{aligned} c_p dt + h dp &= 0; \quad dp = -\frac{c_p}{h} dt \\ c_v dt + l dv &= 0; \quad dv = -\frac{c_v}{l} dt \end{aligned} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_Q = \frac{c_p l}{c_v h}.$$

Следовательно

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_Q / \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = c_p / c_v = k. \quad 26$$

Это соотношение известно под именем *теоремы Реша* (1854).

§ 17. Упругость и сжимаемость. Коэффициент упругости ϵ жидкости определяется как предел отношения: (весьма малое приращение давления/относительное уменьшение объема).

Пусть dp — прирост давления, dv — прирост объема, v_0 — начальный (удельный) объем, тогда:

$$\epsilon = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \left(-\frac{\Delta p}{\Delta v / v_0} \right) = -v_0 \frac{dp}{dv}. \quad 27$$

Величина ϵ зависит от величины $\frac{dp}{dv}$, т. е. от условий, при

которых происходит сжатие. dv и dp для устойчивых состояний имеют обратные знаки (§ 46), следовательно ϵ — отрицательно. Величина, обратная упругости:

$$\mu = -\frac{1}{v_0} \frac{dv}{dp} \quad 27a$$

есть коэффициент сжатия.

Важны два частных значения ϵ , соответствующих *изотермическому* (ϵ_t) и *адиабатическому* (ϵ_Q) условиям.

$$\frac{\epsilon_Q}{\epsilon_t} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_Q / \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t$$

и отсюда, по теореме Реша,

$$\frac{\epsilon_Q}{\epsilon_t} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\mu_t}{\mu_Q}, \quad 28$$

г. е. отношение теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме равно отношению адиабатической и изотермической упругостей.

* § 18. Термические коэффициенты и связи между ними.

Уравнение состояния простейшей системы $f(v, p, T) = 0$. Три переменные v , p и t приводят к шести частным производным:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t, \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p, \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t, \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v, \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p, \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v;$$

эти шесть производных могут быть редуцированы до трех, так как очевидно, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = 1 / \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t, \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p = 1 / \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p, \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = 1 / \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v.$$

Мы выбираем частные производные $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t$, $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$,

в качестве основных по причинам удобства, ибо они входят в определения часто встречающихся и опытным путем измеряемых коэффициентов. А именно по определению коэффициент термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p, \quad 29a$$

коэффициент упругости (давления)

$$\beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v, \quad 29b$$

коэффициент сжатия

$$\mu = -\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t, \quad 29c$$

Поэтому указанные три производные часто называются *термическими коэффициентами*. Они не независимы, между ними есть связь. На самом деле, при независимых переменных v и t третья переменная $p = f(v, t)$, следовательно

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt,$$

если $dp = 0$ (изобарический процесс, $p = \text{const}$), то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt = 0 \text{ или } \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p} = -\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p, \quad 30$$

или

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = -1. \quad 30a$$

Уравнение (30a) дает связь между тремя производными, всегда позволяющую одну из них выразить через две другие. Вместе с тем это уравнение показывает, как важно не забывать приписывать индексы у частных производных.

Если мы в (30a) подставим значения производных, выраженные через опытные коэффициенты α , β и μ из (29), то получим:

$$\alpha = \beta \mu p_0.$$

Следовательно, если два коэффициента определены, то третий мы можем вычислить; это очень важно для определения β у твердых и жидких тел, так как невозможно нагреть тело, чтобы не изменился объем его (или оболочки, в которую оно заключено).*

* § 18a. Связь между калорическими и термическими коэффициентами. Из (25) и (25a) следует, что при одном и том же значении dQ

$$l dv + c_v dT = h dp + c_p dT;$$

чтобы использовать это уравнение, надо для обеих сторон его принять одни и те же независимые переменные. Примем в качестве таковых v и t , тогда $p = f(v, t)$ и $dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt$. Подставив это выражение dp в предыдущее уравнение, получим:

$$l dv + c_v dt = h \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv + \left[c_p + h \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \right] dt.$$

Так как v и t — независимые переменные, то полученное равенство может иметь место только в том случае, если коэффи-

циенты при одинаковых дифференциалах одинаковы, следовательно

$$c_v = c_p + h \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v, \quad 31$$

$$l = h \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_t. * \quad 32$$

§ 19. Разность теплоемкостей. Из (31) и (32) имеем:

$$c_p - c_v = -h \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v = -l \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_t}$$

или по (30а) и (19):

$$c_p - c_v = l \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t \right] \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p. \quad 33$$

Член $p \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p$ представляет собою внешнюю работу, совершенную при возрастании температуры на 1° , а член $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p$ — прирост внутренней энергии при возрастании температуры на 1° при постоянном давлении. Для жидкостей и твердых тел первый член обычно незначителен по сравнению со вторым, для газов — обычно мал второй член по сравнению с первым.

В случае идеального газа мы будем считать (§ 33), что $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t = 0$, тогда

$$c_p - c_v = p \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p. \quad 34$$

Но

$$pv = RT; \quad p \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = R,$$

следовательно

$$c_p - c_v = R = 1,987 \text{ кал/мол.} \quad 34а$$

Необходимо отметить, что этот результат приложим лишь к идеальным газам. Для воздуха $c_p - c_v = 1,993$ при 17° , для CO_2 — 2,038 при той же температуре. Во втором случае отклонение от идеальной величины 1,987 достигает 2,5%.

Очевидно, что если для какого-либо вещества известны c_p , c_v , (или c_p/c_v) и $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t$, то можно с помощью уравнения (33)

найти величину механического эквивалента теплоты, однако $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ почти неизвестно для большинства веществ.

Для воздуха $c_p = 0,2389 \text{ кал/г}$, $c_p/c_v = 1,403$; $c_v = 0,1702$.

Если мы предположим, что разность $c_p - c_v$ истрачена целиком на работу против внешнего давления, т. е. что $\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = 0$, то:

$$J(c_p - c_v) = \text{давлению} \times \text{приращение объема.}$$

Объем одного грамма воздуха при $0^\circ = 773,4 \text{ см}^3$, и приращение объема на 1° очень близко к $1/273$ объема при 0° , откуда расширение равно $\frac{773,4}{273} = 2,83 \text{ см}^3$, а так как $1 \text{ ат} = 1033 \text{ г/см}^2$, то внешняя работа $= 1033 \cdot 2,83 = 2923,4 \text{ гсм}$. Таким образом $1 \text{ кал} = \frac{2923,4}{0,0686} = 42615 \text{ гсм} = J$, что находится в превосходном согласии с величиной, определенной из опыта, 42670 (§ 6).

Предположение, что $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = 0$, скрыто допущенное Майером в 1845 г., было подвергнуто проверке Джоулем, нашедшим опытным путем (§ 33), что для воздуха оно очень близко к истине.

§ 20. Энтальпия; полная теплота; тепловая функция. При любом изменении системы теплота, поглощенная при постоянном объеме, по (15) равна:

$Q_v = U_2 - U_1 =$ приращению внутренней энергии; теплота же, поглощенная при постоянном давлении:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(v_2 - v_1) = (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1) = H_2 - H_1,$$

где

$$H = U + pv. \quad 35$$

Теплота, поглощенная при постоянном объеме, есть приращение U , при постоянном давлении — приращение H .

Q не зависит от пути поглощения при постоянном объеме; при постоянном давлении путь фиксирован. $dQ_v = dU$ и $dQ_p = dH$ являются следовательно полными дифференциалами. Функция H названа Гиббсом тепловой функцией при постоянном давлении и обозначается иногда через χ . Камерлинг

Он и с предложил название *энтальпия* (enthalpy). Инженеры называют ее обычно полным теплом или теплосодержанием, но эти термины связаны с устаревшей теорией тепла.

Так как $Q_p = H_2 - H_1$, то

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = c_p \quad 3б$$

Из (35)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t + v + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t,$$

но так как

$$dQ = dU + p dv,$$

то

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = h$$

по (25а). Следовательно

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t = h + v. \quad 3бa$$

З а д а ч и.

1. Коэффициент расширения спирта $0,0_{,}110$. Найти внешнюю работу, совершенную при нагревании 1 л спирта от 0 до 25° под давлением 1 ат.

2. Коэффициент кубического расширения меди $50,1 \cdot 10^{-6}$. Найти отношение внешней работы, совершенной при нагревании килограмма меди от 0 до 250° при 1 ат давления, к теплу, поглощаемому при этом (плотность 8,93; удельная теплоемкость 0,0936).

3. Удельные теплоемкости CO_2 равны: $c_p = 0,1996$ и $c_v = 0,1531$ при 17° ; коэффициент расширения $0,00372$, и плотность при 0° $0,0019768 \text{ г/см}^3$. Найти $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ при 17° . Приняв последнее за постоянное, найти тепло, поглощаемое при расширении 1 л CO_2 до 11 л при 17° без совершения внешней работы.

4. Показать, что $c_v = \lambda \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$; $h = \lambda + \kappa \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t$; $\frac{h}{\lambda} = -\frac{c_p - c_v}{c_v}$. Значение c_v для воздуха $0,1704$; $p_t = p_0 (1 = 0,00367 t)$; найти значение λ в кал/ат при 1 ат давления.

5. Показать, что $\kappa = c_p \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p$. Значение c_p для воздуха $0,2391$; коэффициент расширения $0,003673$; найти значение κ при 0° и 1 ат.

6. Коэффициент адиабатического сжатия бензола при 20° $66,25 \cdot 10^{-8} \text{ ат}$, изотермического сжатия $-95,3 \cdot 10^{-8}$. Удельная теплоемкость c_p (1 ат) $0,4084$. Найти c_v .

7. Найти коэффициент изотермической упругости для жидкости $\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = K$, где K , a , b — константы.

8. Ричардс нашел следующие величины коэффициентов изотермического сжатия в мегабарах $^{-1}$ (мегабар = 10^6 дин/см^2); ртуть $-3,71 \cdot 10^{-6}$; $\text{CCl}_4 - 89,6 \cdot 10^{-6}$. Найти уменьшение объема 1 л каждой жидкости при увеличении давления от 1 до 100 ат.

9. Коэффициент расширения бензола 0,012; плотность при 20° 0,879. Принимая во внимание результат задачи 6, найти $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ в кал/см³ для 1 г бензола.

10. Значение c_p для водорода 3,40. Считая его идеальным газом, найти значение c_p .

11. Показать, что $c_p - c_v = \left[v - \left(\frac{\partial \Pi}{\partial p}\right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$. Найти $\left(\frac{\partial \Pi}{\partial p}\right)_T$ в кал/атм для 1 г CO₂ при 17° с помощью данных задачи 3 и величины $\beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_n = 0,00373$.

12. Один моль водорода нагревается от 0 до 100° при 1 атм давления, найти возрастание энтальпии (тепловой функции); считая газ идеальным, найти возрастание внутренней энергии (c_p для H₂ — 3,40).

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

ТЕРМОХИМИЯ.

§ 21. Термохимия. Основными уравнениями в термохимии являются:

$$U_2 - U_1 = Q_v (v = \text{const}),$$

$$H_2 - H_1 = Q_p (p = \text{const}).$$

При изучении теплот реакций принято считать положительным выделенное тепло, поэтому мы будем писать $\bar{Q}_v = -Q_v$ и $\bar{Q}_p = -Q_p$, где черта наверху показывает, что мы имеем дело с термохимическими обозначениями; следовательно

$$U_1 - U_2 = \bar{Q}_v; \quad H_1 - H_2 = \bar{Q}_p. \quad 37$$

dU и dH суть полные дифференциалы, следовательно теплота, выделяющаяся при химической реакции, не зависит от промежуточных состояний, а зависит лишь от начального и конечного состояний (1), если объем постоянен ($\bar{Q}_v = U_1 - U_2$) или (2), если давление постоянно ($\bar{Q}_p = H_1 - H_2$). Это и есть закон Гесса, который справедлив лишь в случае выполнения одного из условий: $v = \text{const}$ или $p = \text{const}$. Приложения закона Гесса подробно рассматриваются в элементарных учебниках физической химии. Для реакций между твердыми телами и жидкостями \bar{Q}_p настолько близко к \bar{Q}_v , что исчезает необходимость в их различении.

§ 22. Уравнение Кирхгофа. Из опыта известно, что теплота реакции зависит от температуры. Размер зависимости может быть вычислен следующим путем.

1. Пусть начальная система I нагревается при постоянном объеме, или постоянном давлении, от температуры t до температуры $t + dt$. Поглощенное тепло будет равно $\Gamma_i dt$, где Γ_i — теплоемкость всей начальной системы при постоянном объеме или при постоянном давлении. Пусть затем система I переходит в систему F , конечную систему, при температуре $t + dt$. Выделяемая теплота равна $\bar{Q}_t + d\bar{Q}_t$, причем \bar{Q}_t — теплота реакции при t . Всего выделяется теплоты: $-\Gamma_i dt + (\bar{Q}_t + d\bar{Q}_t)$.

2. Пусть система I переходит в систему F при температуре t . Выделяется тепло \bar{Q}_t . Затем система нагревается от t до $t + dt$ при постоянном объеме или давлении, причем поглощается тепло $\Gamma_f dt$, где Γ_f есть теплоемкость всей конечной системы. Всего выделится теплоты $-\Gamma_f dt + \bar{Q}_t$.

Оба количества тепла равны по закону Гесса, следовательно:

$$-\Gamma_i dt + \bar{Q}_t + d\bar{Q}_t = -\Gamma_f dt + \bar{Q}_t,$$

или

$$\frac{d\bar{Q}_t}{dt} = \Gamma_i - \Gamma_f. \quad 38$$

Мы видели, что \bar{Q}_t может быть \bar{Q}_v или \bar{Q}_p . Если это \bar{Q}_v , мы можем положить $\bar{Q}_v = -\Delta U = U_1 - U_2$, откуда:

$$\frac{d\Delta U}{dt} = (\Gamma_f - \Gamma_i)_v. \quad 38a$$

Это уравнение *Киргоффа*. Если дело идет о \bar{Q}_p , то

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dt} = (\Gamma_f - \Gamma_i)_p. \quad 38b$$

Теплоемкости Γ_i и Γ_f обычно являются функциями температуры. Для начальной системы мы имеем:

$$\Gamma_i = \sum n_i c_i,$$

где n_i — числу молей вещества i , а c_i — молекулярная теплоемкость вещества i . Соответственно реакции при постоянном объеме или давлении необходимо брать c_v или c_p , обе — истинные теплоемкости при температуре t .

Для конечной системы подобным же образом мы имеем:

$$\Gamma_f = \sum n_f c_f,$$

$$\frac{d\bar{Q}}{dt} = \sum n_i c_i - \sum n_f c_f \quad 39$$

или

$$\frac{d\Delta U}{dt} = \sum n_f c_{v,f} - \sum n_i c_{v,i} \quad 39a$$

В общем случае

$$c_i = f_i(t) \text{ и } c_f = f_f(t), \quad 40$$

в некоторых же случаях может оказаться необходимым принять во внимание влияние давления на теплоемкости.

Вышеприведенные уравнения дают возможность вычислить теплоту реакции при любой температуре, если теплота реакции известна для одной температуры и известны также теплоемкости всех веществ, участвующих в реакции в рассматриваемом интервале температур. Интегрируя (38), получаем:

$$\bar{Q}_{t_2} = \bar{Q}_{t_1} + \int_{t_1}^{t_2} (\Gamma_i - \Gamma_f) dt, \quad 41$$

$$\bar{Q}_t = \bar{Q}_0 + \int_0^t (\Gamma_i - \Gamma_f) dt. \quad 41a$$

Пример. Теплота образования воды (в парообразном состоянии) при постоянном объеме: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (газ).

Начальная система

$$\begin{aligned} c_v(\text{H}_2) &= 4,650 + 0,75 \cdot 10^{-3} T \\ c_v(\text{O}_2) & \text{ (предположительно } = \text{N}_2) = \\ &= 4,850 + 0,75 \cdot 10^{-3} T. \end{aligned}$$

Конечная система

$$\begin{aligned} c_v(\text{H}_2\text{O}) &= 5,750 + 1,566 \cdot 10^{-3} T - \\ &- 0,1878 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,1824 \cdot 10^{-8} T^3 \\ &- 0,1308 \cdot 10^{-10} T^5 = \Gamma_f. \end{aligned}$$

$$\Gamma_i = c_v(\text{H}_2) + \frac{1}{2} c_v(\text{O}_2).$$

$$\Gamma_i = 7,075 + 1,125 \cdot 10^{-3} T.$$

Таким образом

$$\Gamma_i - \Gamma_f = 1,325 - 0,441 \cdot 10^{-3} T + 0,1878 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,1824 \cdot 10^{-8} T^3 + 0,1308 \cdot 10^{-10} T^5.$$

После интегрирования получим:

$$\bar{Q}_0 = \bar{Q}_0^0 + 1,325 T - 0,2205 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,626 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,456 \cdot 10^{-9} T^4 + 0,218 \cdot 10^{-10} T^6,$$

где \bar{Q}_0^0 — теплота реакции при 0° . Все температуры — абсолютные, мы их будем обозначать через T , а к численным значениям приписывать букву К (в честь Кельвина).

Согласно II в \bar{Q}_v для пара при 290° К равно 57 290 кал.

$57\,290 = \bar{Q}_v^\circ + 385,6 - 1,8,67 + 15,43 - 3,27$ или $Q_v^\circ = 56\,911$ кал.
(остальными членами при 290° можно пренебречь). Итак

$$\bar{Q}_v = 56,911 + 1,325 T - 0,2205 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,626 \cdot 10^{-6} T^3 - \\ - 0,456 \cdot 10^{-9} T^4 + 0,218 \cdot 10^{-12} T^5.$$

Это уравнение является полным решением задачи нахождения теплоты образования водяного пара при постоянном объеме при любой температуре из ее значения при одной температуре при условии, что величины c известны для всего интервала температур.

Если в реакции участвуют *твердые тела* и *жидкости*, необходимо включить их теплоемкости в Γ_i и Γ_f . Если мы рассматриваем идеальные газы ($p = \text{const}$), то мы можем положить:

$$Q_p = Q_v + A = Q_v + p(v_2 - v_1) = Q_v + (n_2 - n_1) RT, \quad 42$$

где n_1 и n_2 — числа молей газов в начальной и конечной системах. Если Q дано в малых калориях, то $R = 1,987 \cong 2$.

Теплота реакции не зависит от температуры лишь в том случае, если $\Gamma_i = \Gamma_f$. Это имеет место (приблизительно) для реакций между твердыми телами, так как молекулярные теплоемкости твердых тел по Джоулю аддитивно складываются из атомных теплоемкостей компонентов. Тогда, при перераспределении атомов вследствие химического изменения, величина остается постоянной.

Задачи.

1. Теплота образования жидкой воды из элементов ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) 137 000 кал; молекулярная теплота испарения воды λ_e равна 9500 кал; вычислить теплоту образования водяного пара из элементов.

2. Если молекулярные теплоемкости при постоянном давлении равны для HBr : $6,5 + 0,0017T$, для Br_2 (газ) $6,5 + 0,0064T$ и для H_2 $6,5 + 0,001T$, найти уравнения зависимости теплоты образования 2HBr из элементов от температуры. При 320° эта теплота равна 12 100 кал/моль; найти теплоту образования HBr при 727°.

3. Теплоты образования CO и H_2O (газ) при 17° равны 29 Кал и 58 Кал. Найти теплоту реакции (при постоянном давлении): $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ при 1000° К, принимая для истинных молекулярных теплоемкостей следующие величины:

$$\text{уголь: } 1,1 + 0,048T - 0,012T^2; \quad \text{H}_2\text{O: } 8,81 - 0,019T + 0,0222T^2; \\ \text{CO: } 6,50 + 0,001T; \quad \text{H}_2: 6,50 + 0,009T.$$

4. Теплота образования CO_2 из CO и $1/2 \text{O}_2$ при 273° равна 68 000 кал. Истинные молекулярные теплоемкости CO_2 , $c_v = 5,106 + 0,00334T - 7,35 \cdot 10^{-7} T^2$; CO и O_2 , $c_v = 4,68 + 0,000268T$.

Какова теплота образования 2CO_2 при 0°К? Найти формулу для теплоты реакции при любой температуре и Q при $T = 1000^\circ$.

5. Даны теплоты реакций: $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 68$ кал, $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (газ) + 58 кал при 17°. c_v для $\text{H}_2\text{O} = 5,78 + 0,0286T$, c_v для $\text{CO}_2 = 6,5 + 0,0387T$. Найти формулу для теплоты реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ и вычислить ее значение при 800 и 1200°.

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.

§ 23. Превращение теплоты в работу. Определение энергии предполагает, что все виды энергии могут взаимно превращаться один в другой. Некоторое количество любого вида энергии может быть полностью превращено в теплоту, но, как найдено из опыта, превращение теплоты в любой другой вид энергии является или невозможным или лишь частично возможным, если при этом не происходит других изменений. Превращение теплоты в «работу», причем под «работой» подразумевается любой вид энергии, кроме теплоты, ограничено определенными условиями, которые указывают на существенное различие между теплотой и другими видами энергии. Ограничений — два рода, а именно: 1) зависящие лишь от способа, которыми данный процесс проводится, и исчезающие при изменении способа без одновременного изменения основных свойств процесса; 2) присущие самому процессу; для них в нашем распоряжении нет средств контроля.

Процесс, который может быть проведен в обратном направлении так, что все изменения, происходящие в любой части прямого процесса, точно обращаются в соответствующей части второго процесса и при этом не происходит никаких других изменений во внешних телах, называется *обратимым процессом* в термодинамическом смысле слова.

Каждый класс ограничений может быть связан с соответствующим типом необратимости. Некоторые изменения не могут быть обращены в термодинамическом смысле ни при каких фактических условиях (ограничение 2). Такими изменениями являются: 1) образование тепла при трении; 2) переход тепла от одного тела к другому с вышней температурой путем проводимости или излучения; 3) самопроизвольное смешение или диффузия различных веществ, смешение красных и черных чернил или газов. Такие изменения называются *внутренне необратимыми*.

Другие изменения при соответствующем подборе условий могут стать в пределе обратимыми (ограничение 1). Эти изменения называются *условно обратимыми*. Примером может служить расширение газа. Оно становится обратимым, когда, во-первых, давление газа p отличается бесконечно мало от давления на поршень без трения, так что изменение $\pm dp$ заставит поршень двигаться вверх или вниз; во-вторых, когда температура газа бесконечно мало отличается от температуры термостата, так что изменение $\pm dT$ превратит поглощение

тепла в выделение (рис. 7). При этих идеальных условиях изменения объема протекают обратимо, но при этом бесконечно медленно, причем система в каждом из состояний находится в равновесии. Равновесие есть состояние, независимое от времени. Обратимый процесс есть непрерывная последовательность состояний равновесия: он является идеальным

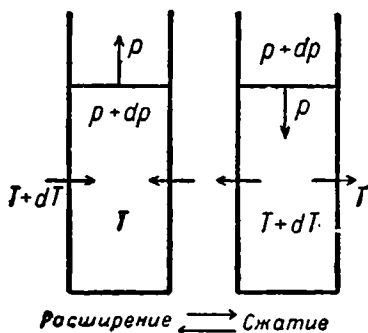


Рис. 7.

процессом. Если имеется конечная разность давлений, то происходят быстрые смещения и вследствие трения вещества выделяется теплота. Если имеется конечная разность температур, то от теплого тела к холодному переносится тепло путем проводимости или радиации. Оба эти изменения внутренне необратимы. Трение поршня также повлекло бы необратимое превращение работы в теплоту.¹

§ 24. Обратимое превращение тепла в работу. Для того чтобы стало возможным обратимое превращение тепла в работу, нужны следующие условия.

1. Все тела, участвующие в превращении, должны оставаться в том же состоянии, что и в начале, иначе процесс не будет обратимым в термодинамическом смысле.

2. Если имеет место перенос теплоты между телами, их температуры должны быть бесконечно близки, т. е. перенос должен быть изотермическим.

3. Если тело должно соприкасаться последовательно с другими телами при различных температурах, его температура должна быть приведена к равенству с ними путем адиабатического сжатия или расширения до соприкосновения.

Любое приспособление, превращающее теплоту в работу, называется тепловой машиной, условия же для ее обратимости следующие: 1) она должна работать циклами; 2) тепло должно обмениваться между тепловыми резервуарами и рабочим веществом машины обратимо; 3) изменение температуры рабочего вещества должно достигаться адиабатически. Предполагается также равенство внешнего и внутреннего давлений и отсутствие трения.

¹ Об обратимости см. А. Эйнштейн (3) русское изд. вып. 1.

§ 25. Цикл Карно. В 1824 г. Сади Карно впервые изучил в совершенно общей форме обратимое превращение тепла в работу. Результат такого превращения не зависит от частного вида процесса, если выполнены два условия: процессы должны быть *круговыми* и *обратимыми*.

Цикл Карно заключает в себе четыре процесса: два изотермических и два адиабатических. Пусть имеется источник тепла — нагреватель при температуре T_1 и холодильник при температуре T_2 , причём $T_1 > T_2$. Для того чтобы они могли поглощать или выделять конечные количества теплоты без изменения температуры, мы можем представить их в виде больших резервуаров с водой, или, (еще лучше, резервуаров

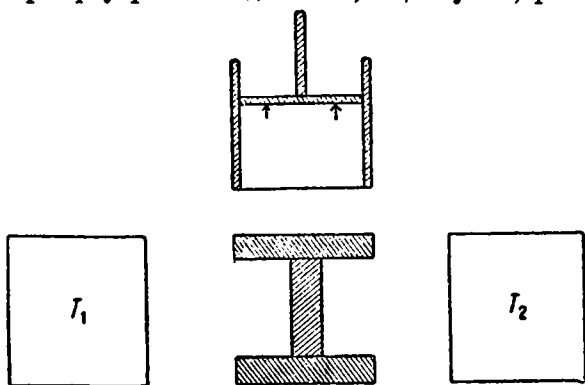


Рис. 8.

с водой и паром или со льдом, которые будут сохранять постоянную температуру в течение поглощения или выделения тепла.

О температурах ничего не предполагается, и одним из результатов исследований Карно является определение температуры, основанное исключительно на свойствах теплоты и независящее от поведения определенных термометрических веществ, как ртуть или газ, величинами расширения которых определяются обычные термометрические шкалы.

Затем пусть имеется цилиндр и поршень из абсолютных непроводников с дном — совершенным проводником теплоты; в цилиндре находится рабочее вещество (тело), в качестве которого можно предположить для простоты газ, хотя на него не наложено никаких ограничений. Накопец имеется подставка для цилиндра, состоящая из абсолютного непроводника тепла (рис. 8). Поршень предполагаетсядвигающимся без трения, и все процессы — протекающими обратимо.

1. Рабочее вещество при температуре T_2 сжимается адиабатически (причем цилиндр стоит на подставке), и температура возрастает до T_1 . Сжатие представлено на диаграмме p, v

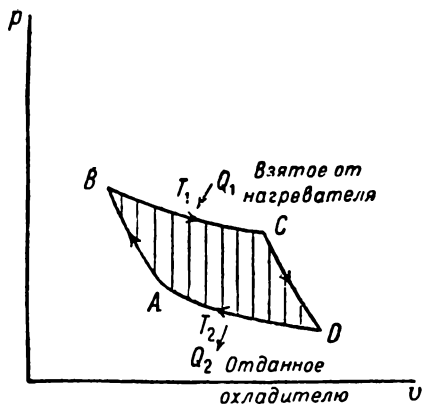


Рис. 9.

адиабатической кривой AB (рис. 9), точка A представляет вещество в исходном (начальном) состоянии.

2. Цилиндр ставится на нагреватель и вещество расширяется изотермически при T_1 , пока не будет поглощено некоторое произвольное количество тепла Q_1 . Этот процесс изображен изотермической кривой BC .

3. Цилиндр переносится на подставку, и

рабочее вещество адиабатически расширяется, пока температура его не упадет до T_2 . Это расширение изображено адиабатической кривой CD .

4. Цилиндр помещается на холодильник и рабочее вещество сжимается изотермически (кривая DA) до достижения точки A , причем выделяется (отдается холодильнику) теплота Q_2 , и вещество возвращается к начальному состоянию. Цикл завершен.

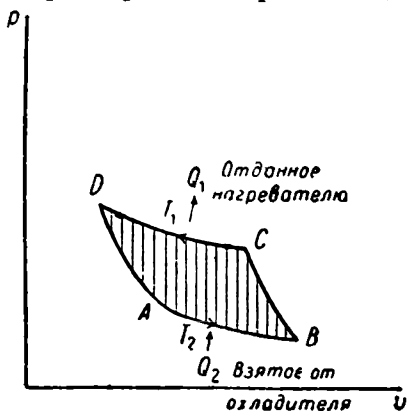


Рис. 10.

Так как все операции проведены обратимо, то на основании § 24 цикл может быть проведен в обратном направлении, начинаясь в A (рис. 10), причем рабочее вещество расширяется по AB , с поглощением теплоты Q_2 от холодильника, сжимается адиабатически по BC , причем температура возрастает до T_1 , сжимается изотермически по CD , отдавая теплоту Q_1 нагревателю, и наконец, расширяясь адиабатически

по DA , до начального состояния. В прямом цикле площадь петли $ABCD$ (по часовой стрелке) изображает совершенную телом работу, в обратном цикле та же площадь (против часовой стрелки) изображает затраченную работу (см. § 13), т. е. произведенную внешними силами над телом.

§ 26. Второй закон термодинамики. *Невозможно построить машину, которая работала бы циклами и результатами действия которой были бы только отнятые теплота от резервуара и поднятие тяжести.*

Теперь применим к циклу Карно оба закона термодинамики.

1. Круговой процесс (цикл) *изоэнергичен.*

$$\Delta U = 0 \text{ или } Q_1 - Q_2 = A \text{ (первый закон).}$$

2. Прилагая второй закон, мы устанавливаем два положения.

а) *Ни одна из возможных тепловых машин, работающих между определенными температурами нагревателя и холодильника, не может быть более эффективна, чем машина Карно.* Эффективность или коэффициент полезного действия измеряется отношением количества теплоты, полученного от нагревателя, к количеству теплоты, превратившемуся в работу: $N = \frac{A}{Q_1}$.

В цикле

$$A = Q_1 - Q_2; N = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad 43$$

Пусть $[\alpha]$ и $[\beta]$ — две машины, с общим нагревателем и холодильником: $[\alpha]$ — обратимая машина Карно, $[\beta]$ — любая другая машина. Предположим, что $[\beta]$ более эффективна, чем $[\alpha]$, если это возможно. Пусть обе машины устроены так, что поглощают одно и то же количество тепла Q_1 на каждый цикл. Пусть $[\beta]$ заставляет работать $[\alpha]$ в обратном направлении. Это возможно, так как $[\alpha]$ — обратимая машина. В течение полного цикла сложная машина совершает следующие операции:

$[\beta]$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Забирает тепло } Q_1 \text{ от нагревателя;} \\ \text{совершает работу } A'; \\ \text{отдает тепло } Q_2' \text{ холодильнику.} \end{array} \right.$

$[\alpha]$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Отдает тепло } Q_1 \text{ нагревателю;} \\ \text{поглощает работу } A; \\ \text{забирает тепло } Q_2 \text{ от холодильника.} \end{array} \right.$

Коэффициент полезного действия у $[\beta] - N_\beta = \frac{A'}{Q_1}$, у $[\alpha] - N_\alpha = \frac{A}{Q_1}$, причем $N_\beta > N_\alpha$ по предположению. Следовательно $A' > A$. Но $A' + Q_2' = A + Q_2 = Q_1$ по первому закону, откуда $Q_2' < Q_2$. Таким образом сложная машина совершает работу $A' - A$ и поглощает тепло $Q_2 - Q_2'$ от холодильника. Этот результат находится в согласии с первым законом, но противоречит второму, следовательно

$$N_\alpha \geq N_\beta.$$

б) Все обратимые машины, работающие циклами между одинаковыми температурами нагревателя и холодильника имеют одинаковый коэффициент полезного действия.

Пусть $[\beta]$ теперь будет обратимая машина. Было показано, что $[\beta]$ не может иметь коэффициента полезного действия, большего чем $[\alpha]$. Но машины могут обменяться функциями, а тогда $[\alpha]$ не может быть более эффективна, чем $[\beta]$, следовательно $[\alpha]$ и $[\beta]$ равно эффективны.

§ 27. Теорема Мутье. Работа изотермического обратимого цикла равна нулю:

$$A_T = 0. \quad 44$$

Если $A_T > 0$, то это результат, несовместимый со вторым законом термодинамики. Результат $A_T < 0$ возможен для необратимого цикла, так как всегда возможно затратить работу на трение. Но если цикл обратим, то мы всегда можем провести его в противоположном направлении, но тогда $A_T > 0$, что невозможно. Следовательно в изотермическом обратимом цикле $A_T = 0$.

Так как процесс является циклическим, то $A = Q_1 - Q_2$, откуда алгебраическая сумма тепла, поглощенного и выделенного в течение изотермического циклического процесса, равна нулю:

$$Q_T = 0, \quad 44a$$

что является второй формулой теоремы Мутье.

§ 28. Абсолютная температура. Исследование Карно показало, что эффективность (коэффициент полезного действия) обратимой машины зависит исключительно от температур нагревателя и холодильника. Следовательно мы можем определить эти температуры через отношения в обратимой машине так, что они будут абсолютными и независимыми от какого-либо отдельного термометрического вещества (Hg, воздуха, H₂ и т. д.). Можно избрать различные определения, однако же-

ательно получить результат, возможно близко совпадающий с газовым термометром. По Карно

$$N = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \text{функции только } T_1 \text{ и } T_2,$$

или

$$\frac{Q_1}{Q_2} = F(T_1, T_2).$$

Простейший вид $F(T_1, T_2)$, совместимый с газовой шкалой:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad 45$$

Это уравнение устанавливает отношение двух температур. Тогда

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad 46$$

Подобным же образом $\frac{Q_2 - Q_3}{Q_2} = \frac{T_2 - T_3}{T_2}$ и т. д. Деля первое уравнение на второе, получаем:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2 - Q_3} = \frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_3}$$

Если $Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3$, то $T_1 - T_2 = T_2 - T_3$. Легко видеть, что это определение равных температурных промежутков равноценно следующему: разности между температурами серии тепловых резервуаров равны в том случае, когда равны количества работы, совершаемой рядом обратимых машин, работающих между этими резервуарами и расположенных так, что $(n+1)$ -я машина получает тепло, отдаваемое n -й.

Нуль абсолютной температуры (*абсолютный нуль*) также устанавливается этим определением. Положив $T_2 = 0$ в (46), имеем $\frac{(Q_1 - Q_2)}{Q_1} = 1$, откуда $Q_2 = 0$. Температура холодильника равна нулю, когда вся теплота, взятая у нагревателя, превращена в теплоту. T по существу положительно. Вся теплота превращается в работу нацело лишь при наличии резервуара, температура которого — абсолютный нуль.

Величина градуса очевидно совершенно произвольна. Если T'_1 — температура кипения воды под давлением в 1 ат и T'_2 — температура плавления льда при том же давлении, то

мы полагаем $T_1 - T_2' = 100$ и получаем таким образом столбчатую шкалу. Для приведения ее в соответствие с газовой шкалой мы должны (§ 35) положить $T_2' = 273$ (или точнее $273,2^\circ$, § 35).

Если T — абсолютная температура, t — температура по обычной шкале, то $T = t + 273,2$, следовательно $dT = dt$; в дальнейшем в формулах мы будем пользоваться T вместо t ; прежние формулы очевидно никаких изменений не претерпевают.

Уравнение (46) можно рассматривать как основное количественное выражение второго закона термодинамики.

Эта формула может быть использована для нахождения коэффициента полезного действия холодильной машины, т. е. механизма, с помощью которого у некоторого тела отнимается теплота (например, у воды путем превращения ее в лед) и отдается более теплому телу. Обычно это достигается путем использования скрытой теплоты испарения жидкого аммиака или углекислого ангидрида, который затем снова сжимается путем сжатия и охлаждения водой. Коэффициент полного действия холодильной машины измеряется отношением тепла, отнятого от холодного тела к затраченной работе, т. е. $\frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$ для обратимой машины.

Эта дробь тем больше, чем меньше величина $T_1 - T_2$, так что выгоднее охлаждать всю массу на небольшое падение температуры, чем охладить одну часть до более низкой температуры и затем смешать сильно охлажденную часть с остатком. Если $T_1 - T_2$ очень мало, то Q_2 несравненно больше, чем A . Работа может быть получена с помощью холодного тела, например айсберга, использованного в качестве холодильника. Обратное, охлаждение тела ниже окружающей температуры требует затраты работы или, если работа совершена тепловой машиной, — затраты топлива.

§ 29. Уравнение Клапейрона. Пусть тепло dQ поглощается единицей массы жидкости или газа, подвергающегося

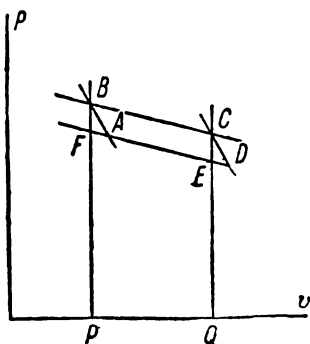


Рис. 11.

обратимому изменению состояния. Мы имеем $dQ = c_v dT + l dv$. Предположим, что T — постоянно, в то время как p изменяется согласно уравнению состояния; тогда $dQ_T = -l dv$, где l — *скрытая теплота расширения*.

Предположим, что единица массы вещества совершает малый обратимый цикл Карно $ABCD$ между температурами T или $T - dT$. Если изменения бесконечно малы, то $ABCD$ (рис. 11) может быть рассматриваемо как параллелограм.

$dv = PQ =$ малому приросту объема и $dQ = l dv =$ малому количеству теплоты, поглощенному при температуре T . Работа, совершенная в цикле (dA) = площади $ABCD =$ площади $FBCE = FB \cdot PQ$. Но FB — приращение давления при повышении температуры на dT — при постоянном объеме, оно равно $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT$

Следовательно работа

$$dA = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT dv = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT \frac{dQ}{l}.$$

По второму закону:

$$dA = dQ \frac{dT}{T},$$

отсюда

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad 47$$

Это важное уравнение является количественным следствием второго закона, оно приложимо к большому количеству опытных случаев.

§ 30. Разность теплоемкостей. Из (20) и (47):

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad 48$$

или на основании (30а):

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 / \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \quad 49$$

$$= -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad 50$$

Разность теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме выражается через коэффициенты расширения и сжатия (или упругости).

Из (29а) $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha v_0$, а из (29с) $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\mu v_0$,

следовательно

$$c_p - c_v = \frac{T \alpha^2 v}{\mu} = \frac{T \alpha^2}{\mu \rho}, \quad 50a$$

где ρ — плотность.

Для ртути при 0°:

$$c_p = 0,0333 \text{ кал}; T = 273; v_0 = 1/13,595; \alpha = 1,812 \cdot 10^{-4};$$

$\mu = 3,9 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{ат} = 3,9 \cdot 10^{-8}/1013225 \text{ см}^2 \text{ на дин/см}^2$,
следовательно:

$$c_p - c_v = \frac{273 \cdot 1013225 \cdot (1,812 \cdot 10^{-4})^2}{3,9 \cdot 10^{-8} \cdot 13,595 \cdot 4,184 \cdot 10^7} \text{ кал},$$

$$c_v = 0,0333 - 0,0041 = 0,292 \text{ кал},$$

$$\frac{c_p}{c_v} = 1,14.$$

§ 31. Влияние давления на теплоемкость. При независимых переменных v и T энергия $U = f(v, T)$ и $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT$ или на основании (16) и (19):

$$dU = (l - p) dv + c_v dT;$$

так как dU — полный дифференциал, то по § 10а, формуле (d):

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

и по (47):

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v. \quad 51$$

Далее из (15) и (25а):

$$dU = dQ - dA = (c_p dT + h dp) - p dv.$$

Возьмем в качестве переменных p и T , тогда $v = \varphi(p, T)$ и $dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$; подставим это выражение для dv в предыдущее уравнение, получим:

$$U = \left[c_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dT + \left[h - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \right] dp,$$

а так как dU — полный дифференциал, то

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[c_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[h - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \right]_p$$

или

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial h}{\partial T}. \quad 51a$$

Из (32), (47) и (30а):

$$h = \frac{l}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} = T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad 51b$$

откуда

$$\frac{\partial h}{\partial T} = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p;$$

подставив это выражение (51а), получим:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p. \quad 52$$

Уравнение (51) и (52) показывают влияние изменений объема и давления на теплоемкость. Влияние температуры, т. е. $\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p$ не может быть вычислено посредством одной только термодинамики.

Экспериментальные данные в этой области скудны. Ранние данные несколько противоречивы: в общем можно сказать, что c_p растет вместе с давлением до известного максимума, особого для каждого газа, и затем убывает. При умеренных давлениях отношение $\frac{c_p}{c_v}$ убывает с убыванием давления. Влияние давления на c_p исследовал Джоли, давший следующие результаты:

$$\begin{aligned} \text{Воздух } c_p &= 0,17151 + 0,02788 p \quad (p - \text{плотность}), \\ \text{СО } c_p &= 0,16577 + 0,2064 p, \\ \text{Н}_2 c_p &\text{ убывает с возрастанием плотности.} \end{aligned}$$

Лучшими из полученных до сих пор результатов являются вероятно данные Холборна и Якоба: для воздуха при 59° и давлениях от 0 до 200 кг/см^2 результаты этих авторов выражаются уравнением: $c_p \cdot 10^4 = 2413 + 2,86p + 0,0005p^2 - 0,00001p^3$, где p взято в кг/см^2 . Так c_p возрастает от $(0,2416)_{p=1}$ до $(0,2925)_{p=200}$.

З а д а ч и.

1. Показать, что $c_p = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$, $h = p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$ и выразить результаты словами.
2. Показать, что $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T}$.
3. Показать, что $\kappa = p + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p$ и выразить словами.

4. Показать, что $\left(\frac{\partial \Pi}{\partial v}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T}\right)_v$. Необходимо применение вт. фогг закона.

5. Показать, что внутренняя энергия системы не зависит от объема в том случае, если уравнение состояния системы будет $\frac{p}{T} = f(v)$.

6. Работающая с идеальным газом машина совершает следующий цикл: воздух забирается в цилиндр при 1 ат давления и 12,8° и сжимается адиабатически по уравнению $p v^{c_p/c_v} = \text{const}$ до давления 37,4 ат. Далее тепло поглощается при постоянном давлении, и затем воздух расширяется адиабатически до пятикратного объема. К концу расширения воздух истощен, тепло выделяется при постоянном объеме. Найти, какая часть тепла превращена в работу.

$$c_p = 0,2375; c_v = 0,1681.$$

7. Коэффициенты расширения пентана $15,9 \cdot 10^{-4}$; коэффициент сжатия $317 \cdot 10^{-6}$ мегабар⁻¹ при 20°. Найти скрытую теплоту расширения.

8. Обратимая машина работает между температурами 200 и 20°. Найти коэффициент полезного действия.

9. μ_t и μ_Q — коэффициенты изотермического и адиабатического сжатия. Показать, что для любой системы имеет место уравнение:

$$\mu_t = \mu_Q + T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{c_p v}.$$

10. Найти отношение $\frac{c_p}{c_v}$ для CS_2 с помощью следующих величин: коэффициент кубического расширения равен 0,00114; коэффициент сжатия равен $78 \cdot 10^{-6}$ атм⁻¹; плотность 1,292. Все величины при 0°. $c_p = 0,2352 + 0,000162 t$.

11. Следующие величины относятся к бромю: $c_p = 0,1071$; плотность равна 3,102 (25°); коэффициент расширения 0,0,104; коэффициент сжатия $52,6 \cdot 10^{-6}$ атм. Найти c_v в калориях.

12. Удельная теплоемкость меди при постоянном давлении равна 0,0936 (50°); плотность 8,93; коэффициент кубического расширения 0,0,5142; коэффициент сжатия $0,54 \cdot 10^{-6}$ мегабар⁻¹. Найти c_v и отношение $\frac{c_p}{c_v}$.

13. Интегрируя уравнение (52), получаем: $c_p - c_v = -T \int_1^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp$,

где c_p — удельная теплоемкость газа при постоянном давлении p , а c_v — она же при давлении 1 ат. Значение $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$ можно вычислить из любого уравнения состояния. Вычислить c_p с помощью уравнения Ван дер Ваальса при $p = 50, 100$ и 200 ат для смеси $N_2 + 3H_2$.

$c_v = 0,80$; константа a в уравнении Ван дер Ваальса — 0,6 (объем в литрах при 27°).

14. Удельный объем ртути выражается уравнением:

$$v_t = v_0 \left[1 + 0,018161 \frac{t}{100} + 0,0,78 \left(\frac{t}{100}\right)^2 \right].$$

Удельная теплоемкость при 1 ат равна 0,033458 — 0,01074 t + 0,0,385 t^2 , и плотность при 0° — 13,5955. Найти теплоемкость при 25° и 100 ат давления.

15. Коэффициент возрастания упругости α_p , [$p_t = p_0(1 + \alpha_p t)$], равен для CO₂ 0,0,373. Найти скрытую теплоту расширения при 0° и 1 ат.

16. Вычислить $c_p - c_v$ для элементов, для которых даны коэффициенты расширения α_v , плотности ρ и коэффициент сжатия μ (в мегабарах⁻¹).

	Al	Cu	Hg
$\mu \cdot 10^6$	1,3	0,54	3,71
$\alpha \cdot 10^4$	76,5	50,1	181,7
ρ (15°)	2,65	8,93	13,584

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ.

§ 32. Термодинамика газов. Важную роль в развитии термодинамики сыграли газы, обнаруживающие более простые свойства, чем жидкости и твердые тела. Как будет показано далее, многие свойства разбавленных растворов выражаются уравнениями, очень близкими к газовым уравнениям. В настоящей главе будут подробно рассмотрены свойства газов, в первую очередь идеальных, к которым все реальные газы приближаются в пределе при уменьшении давления. Отклонения реальных газов от идеального состояния будут рассмотрены в гл. VIII.

§ 33. Идеальные газы. Определение идеального газа может быть дано несколькими способами; мы определим его как газ, подчиняющийся закону Бойля и закону Джоуля.

Закон Бойля. В 1662 г. Бойль, с помощью U-образной трубки с воздухом, запертым ртутью, показал, что при давлениях от 30 до 117⁹/₁₆ дюйма (1 ат = 30 дюймов) объем данного количества газа изменяется обратно пропорционально давлению при постоянной температуре. С помощью прямой трубки, которая содержала воздух и могла подниматься из ртутной ванны, Бойль показал, что та же закономерность имеет место для давлений до 1¹/₄ дюйма. Результат может быть выражен уравнением (закон Бойля):

$$pv = \text{const} = k_1 \quad (T = \text{const}).$$

Позднейшие исследования обнаружили отступления газов от закона Бойля. В следующей таблице приведены относительные объемы, которые займут различные газы при расширении от данного давления до атмосферного при температуре 16°.

Газ	1 ат	50 ат	100 ат	150 ат	200 ат
Идеальный	1	50	100	150	200
H ₂	1	48,5	93,6	136,3	176,4
N ₂	1	50,5	100,6	147,6	190,8
Воздух	1	50,9	101,8	150,3	194,8
O ₂	1	—	105,2	—	212,6
O ₂ (0°)	1	52,3	107,9	161,9	218,8
CO ₂	1	69,0	— ¹	—	—

Из этих данных видно, что все приведенные газы, за исключением водорода, вначале сжимаются больше, чем идеальный газ, при более высоких давлениях все газы сжимаются меньше, чем идеальный. Гелий при умеренных давлениях дает почти точное совпадение с законом Бойля, неон сжимается меньше и ведет себя подобно водороду, названному Ренъо «более чем совершенным газом».

Закон Джоуля. В 1845 г. Джоуль проделал опыты для доказательства предположения Майера, что энергия газа не зависит от его объема. Если некоторый объем газа

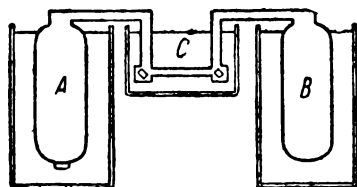


Рис. 12

расширится без совершения внешней работы, то $\sum A = 0$; если энергия газа не зависит от объема, то $\Delta U = 0$. Следовательно в этом случае $\sum Q = \Delta U + \sum A = 0$, т. е. тепло не поглощается и не выделяется.

Два медных сосуда, *A* и *B* (рис. 12), один содержащий воздух под давлением в 22 ат, другой пустой, были погружены в чан с водой. При открывании соединительных кранов *C* происходило расширение газа, но температура ванны оставалась неизменной: «при расширении воздуха без проявления механической силы (т. е. совершения внешней работы) не происходит изменения температуры». Затем сосуды и краны были

¹ Жидкость при давлениях выше 90 ат.

помещены в три отдолбных водяных ванны, как показано на рисунке, и опыт был повторен. В *A* имело место падение температуры на $0,595^\circ$ на 1 кг воды, в *B* — поднятие температуры на $0,606^\circ$ и в *C* — поднятие на $0,078^\circ$. В пределах ошибок опыта при расширении воздуха в *A* поглощено столько же тепла, сколько выделено при сжатии в *B*. Таким образом $\Sigma Q = 0$.

Так как термометр Джоуля не отмечал изменений температуры, меньших, чем $1,88^\circ$ в воздухе, то лорд Кельвин предложил в 1851 г. видоизменить метод, и в 1852 — 1862 гг. он и Джоуль проделали в пивоварне Джоуля в Салфорде опыты с пробкой из вагты, описанные в § 43. Оказалось, что для воздуха и CO_2 имеет место небольшое охлаждение, для H_2 — нагревание. Для постоянных газов можно считать достаточно точным результаты первого опыта Джоуля: *внутренняя энергия газа не зависит от объема* (при постоянной температуре):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0 \text{ (закон Джоуля).} \quad 54$$

Идеальным газом является газ, подчиняющийся уравнениям (53) и (54). Мы можем теперь приложить к идеальным газам два закона термодинамики.

Первый закон. Уравнение (19) дает:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_T = l = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p = p. \quad 55$$

Второй закон. Уравнения Клапейрона (47) и (55) дают:

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = p;$$

откуда:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T} \text{ или } \frac{\partial p}{p} = \frac{\partial T}{T}; \quad 55a$$

интегрируя последнее уравнение, получим: $\ln p = \ln T + f(v)$, следовательно при постоянном объеме:

$$p = k_2 T \quad (v = \text{const}), \quad 56$$

где k_2 постоянно.

Сочетание (53) и (56), определяющее состояние газа при любых давлении, объеме и температуре, известно как *уравнение состояния идеального газа*.

Пусть начальные объем, давление и абсолютная температура газа равны p_1, v_1 и T_1 , и пусть состояние его изменяется до p_2, v_2 и T_2 в две стадии:

1. Сохраняя постоянным объем, изменяем температуру от T_1 до T_2 , при этом давление изменяется от p_1 до p . Тогда по (56):

$$k_2 = \frac{p_1}{T_1} = \frac{p}{T_2} \text{ или } p = \frac{p_1 T_2}{T_1}.$$

2. При постоянной температуре T_2 изменяем объем от v_1 до v_2 ; p изменяется при этом до p_2 , и из (53):

$$p v_1 = p_2 v_2 = k_1 \text{ или } \frac{p_1 v_1 T_2}{T_1} = p_2 v_2, \text{ или } \frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}.$$

Таким образом в общем вид:

$$\frac{p v}{T} = \text{const.}$$

Значение константы зависит от количества газа, но так как один моль любого газа, заключенный в одном и том же объеме, оказывает при равных температурах одно и то же давление (закон Авогадро), то мы можем определить константу для одного моля, тогда она имеет для всех газов (принятых за идеальные) одну и ту же величину и известна под именем *газовой константы (постоянной) R*. Таким образом:

$$p v = R T. \quad 57$$

Если p и T постоянны, объем пропорционален количеству газа, то для n молей:

$$p V = n R T. \quad 57a$$

Если m — масса газа, M — молекулярный вес, то $n = m/M$ и

$$p V = \frac{m}{M} R T, \quad 57b$$

или для единицы массы

$$p v = \frac{R T}{M}, \quad 57c$$

где v — удельный объем; v в (57) — молекулярный объем.

§ 34. Газовая константа R . Численное значение R зависит от принятой единицы атомных весов. Если кислород = 16,000, то $M = 32$. При 1 ат и температуре плавящегося льда 32 г кислорода занимают объем 22,414 см³ (исправленный на малое отклонение от идеального состояния):

$$p = 1, T = 273,2, v = 22,414 \text{ л};$$

$$R = 1 \cdot 22,414 / 273,2 = 0,08205 \text{ л} \times \text{ат}'/\text{градус}$$

$$= 0,08205 \cdot 1013,25 \cdot 10^6 = 8,313 \cdot 10^7 \text{ эрг}'/\text{градус.}$$

$$= 0,08205 \cdot 103 \cdot 328 = 84 \cdot 801 \text{ гсм}'/\text{градус.}$$

$$= (8,313 \cdot 10^7) / (14,184 \cdot 10^7) = 1,987 \text{ кал}'/\text{градус.}$$

$$= 8,313 \text{ вджоуль}'/\text{градус.}$$

§ 35. Газовая шкала температур. Если α_v — коэффициент расширения идеального газа (§ 30), то мы определяем газовую температуру следующим образом:

$$(T) = t^\circ + 1/\alpha_v. \quad 58$$

Из закона Бойля $pv = \text{const}$ следует $p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + v = 0$ или $\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{v}{p}$. Выражение (30а) не зависит от способа обозначения температуры, из него получаем $\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p / \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$,

следовательно $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v / p = \frac{v}{T}$ из (55а), или

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p / v = \frac{1}{T}.$$

Пусть $T - T_0 =$ температуре плавящегося льда, и $v = v_0$, тогда:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p / v_0 = \alpha_v = \frac{1}{T_0}. \quad 58a$$

Но $T = t + T_0$ и $(T) = t + \frac{1}{\alpha_v}$,

следовательно:

$$T = (T), \quad 58b$$

т. е. газовая температура, измеренная термометром с идеальным газом, та же самая, что и абсолютная температура.

Специальные исследования показали, что $1/\alpha = 273,09 = T_0$, в настоящее время считается более верным значение 273,2. Коэффициент расширения идеального газа равен $1/273,2 = 0,003660$.

Насколько отличаются величины α , измеренные для реальных газов, от идеальной величины, видно из следующей таблицы:

Газ (при 0 — 100°)	α_v (при 1 ат)	$\beta = \alpha_p$
Идеальный газ	0,003660	0,003660
Водород	0,003661	0,003663
Азот	0,003677	0,003675
Угольный ангидрид	0,00372	0,00373
Сернистый ангидрид	0,00390	0,00385

Здесь β — коэффициент упругости (29 б). Для идеального газа $p = \frac{RT}{vM}$, следовательно:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{Mv} \text{ или } \beta = \frac{R}{p_0 M v}, \quad 59$$

но из $p_0 M v = RT_0$ следует, что $\frac{R}{p_0 M v} = \frac{1}{T_0}$ или на основании (58а)

$$\beta = \alpha_v. \quad 60$$

Фактические величины α_v и $\beta = \alpha_p$ слегка отличаются одна от другой и от величины для идеального газа.

§ 36. Отношение теплоемкостей идеального газа. Из уравнения (54) видно, что теплоемкость при постоянном объеме, $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$, в случае идеального газа зависит только от температуры, но не от занимаемого объема (или давления).

Теплота, поглощаемая при термическом расширении моля идеального газа, на основании (55):

$$dQ = c_v dT + l dv = c_v dT + p dv$$

или (на моль):

$$dQ = c_v dT + RT \frac{dv}{v}.$$

При изотермическом расширении от v_1 до v_2 ($dT = 0$):

$$Q = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad 61$$

или

$$Q = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad 62$$

При адиабатическом расширении ($dQ = 0$):

$$0 = c_v dT + p dv = c_v dT + RT \frac{dv}{v} = c_v dT + (c_p - c_v) \frac{T}{v} dv$$

чз (34а). Делим на $T c_v$:

$$\frac{dT}{T} + \left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right) \frac{dv}{v} = 0 \text{ или } \frac{dT}{T} + (k - 1) \frac{dv}{v} = 0. \quad 63$$

При интегрировании (63) мы можем предположить, что c_p не зависит от T (это предположение не включено в определение идеального газа), независимыми от T будут также c_p и k ;

$$\int \frac{dT}{T} + (k-1) \int \frac{dv}{v} = \text{const} \quad \text{или} \quad \ln T + (k-1) \ln v = \text{const}, \quad \text{или} \quad T v^{k-1} = \text{const}. \quad 64$$

Так как $T = \frac{pv}{R}$, то из (64):

$$pv^k = \text{const}. \quad 64$$

Уравнения (64) и (64a) можно представить так:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{k-1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}},$$

или
$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^k, \quad \text{или} \quad pv^k = \text{const} = x. \quad 64b$$

С помощью (64) можно из опытов с адиабатическим расширением газа найти k .

§ 37. Экспериментальное определение k путем адиабатического расширения. Первые определения k были сделаны Клеманом и Дезормом в 1812 г., но результаты их были опубликованы только в 1819 г. Стеклоянный шар снабжен краном и манометром. * Газ сжимается в шаре до давления, превышающего атмосферное на несколько сантиметров. Когда температура установилась, отмечают давление p_1 ; этому давлению отвечает плотность газа $d_1 = \frac{1}{v_1}$, где v_1 — удельный объем газа (первое состояние). Затем кран быстро открывается, и газ расширяется адиабатически до атмосферного давления P ; в этом втором состоянии плотность газа $d = \frac{1}{v}$. Кран сейчас же закрывается, и газ постепенно восстанавливает свою прежнюю температуру окружающей среды. В этом третьем состоянии его давление p_2 , соответствующую плотность обозначаем через $d_2 = \frac{1}{v_2}$.

Так как переход от первого до второго состояния — адиабатический, то к нему применимо уравнение (64b), следовательно здесь:

$$\frac{p_1}{P} = \left(\frac{v}{v_1} \right)^k = \left(\frac{d_1}{d} \right)^k.$$

В первом и третьем состоянии температура газа одна и та же, следовательно по закону Бойля:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{d_1}{d_2}.$$

По плотность газа в третьем состоянии та же, что и во втором, так как объем и масса газа вследствие закрытия крана не изменилась, т. е. $d_2 = d$, следовательно:

$$\frac{d_1}{d} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Сравнив это выражение с первым, получим:

$$\frac{p_1}{P} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^k$$

или после логарифмирования:*

$$k = \frac{\lg p_1 - \lg P}{\lg p_1 - \lg p_2}. \quad 65$$

Наиболее точными опытами по этому методу являются опыты Рентгена (1860—1873). Метод был усовершенствован Луммером и Прингсхеймом, Маковером и автором. Употребляется большой шар (60—120 л), и кран после расширения не закрывается, а остается открытым и отмечаются температуры T_1 и T_2 до и после расширения, измеряемые с помощью сопротивления тонкой (0,001—0,01 мм диаметром) платиновой проволоки в центре шара. Из (64а) легко показать, что

$$k = \frac{\lg p_1 - \lg P}{\lg \frac{p_1}{P} - \lg \frac{T_1}{T_2}}. \quad 66$$

Необходимо ввести поправку на излучение от стенок шара к термометру; поправка достигает 0,002; также необходимо принять во внимание отступление газа от законов идеального газа.

Из величины k можно вычислить отдельно c_p и c_v с помощью видоизмененного (34а), исправленного относительно отклонений от идеального состояния. Поправка по Бертело равна:

$$c_p - c_v = R \left(1 + \frac{27}{16} \pi \tau^3 \right) = 1,987 \left(1 + \frac{27}{16} \pi \tau^3 \right), \quad 67$$

где $\pi = \frac{p}{p_c}$ и $\tau = \frac{T}{T_c}$; p_c и T_c — критические давление и температура.

Величина c_v , приведенная к идеальному состоянию, равна:

$$c_v^{(0)} = c_v - \frac{27}{32} R\pi\tau^2. \quad 68$$

* Работа, совершенная молею идеального газа при адиабатическом расширении, равна:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{C dv}{v^k} = C \int_{v_1}^{v_2} v^{-k} dv,$$

так как здесь

$$pv^k = C = p_1 v_1^k = p_2 v_2^k.$$

Интегрирование дает:

$$A = C \left(-k + 1 \right) v^{-k+1} \Big|_{v_1}^{v_2} = (k-1) C \left(\frac{1}{v_1^{k-1}} - \frac{1}{v_2^{k-1}} \right),$$

или на основании (а):

$$A = (k-1) \left(\frac{p_1 v_1^k}{v_1^{k-1}} - \frac{p_2 v_2^k}{v_2^{k-1}} \right) = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{k-1}. \quad 69$$

Но $p_1 v_1 = RT_1$; $p_2 v_2 = RT_2$, следовательно:

$$A = \frac{R}{k-1} (T_1 - T_2). \quad * \quad 69a$$

§ 38. Скорость звука в газе. Скорость распространения звука в жидкости и газе дается уравнением:

$$u^2 = -v^2 \frac{dp}{dv} = \frac{d\rho}{d\rho} = \frac{\epsilon}{\rho}, \quad 70$$

где ϵ — коэффициент упругости и ρ — плотности = $\frac{1}{v}$ жидкости в покое.

Коэффициент изотермической упругости для идеального газа находится из (53):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \frac{k_1}{v_2}.$$

Что определению $\epsilon = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$, следовательно:

$$\epsilon_T = \frac{k_1}{v} = p. \quad 71$$

Коэффициент изотермической упругости идеального газа численно равен давлению.

Если мы подставим (71) в (70), то получим для скорости звука формулу Ньютона:

$$u = \sqrt{\frac{p}{\rho}} = \sqrt{pv},$$

которая дает для воздуха при $p = 76 \cdot 13,59 \cdot 981 = 1\,013\,215$ *дин/см* (прибл.), $\rho = 0,00129$ *г/см*; $u = 280$ *м/сек*. Эта величина слишком низка; Лаплас и Пуассон указали, что быстрые сжатия и расширения в звуковой волне являются скорее адиабатическими, чем изотермическими, и следовательно в (70) следует подставлять ϵ_0 , но не ϵ_T . Коэффициент адиабатической упругости для идеального газа по определению:

$$\epsilon_0 = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0.$$

Из (64b):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 = -\text{const} \frac{k}{v^{k+1}},$$

следовательно:

$$\epsilon_0 = kp, \quad 72$$

а тогда:

$$u = \sqrt{\frac{kp}{\rho}} = \sqrt{kp v} = \sqrt{\frac{kRT}{M}}, \quad 73$$

откуда:

$$k = \frac{u^2 M}{RT}. \quad 73a$$

Скорость не зависит от p ($pv = \text{const}$), пропорциональна \sqrt{T} и обратно пропорциональна \sqrt{M} . Принимая $k = 1,403$, получаем из (73) для воздуха при 0° : $u = 280 \cdot \sqrt{1,403} = 331,6$ *м/сек* в согласии с наблюдаемым значением.

Уравнение (73) требует поправки на отклонение от газовых законов, которая дается уравнением:

$$k = \frac{u^2 M}{RT} \left[1 - \frac{9}{64} \pi \tau (1 - 6\tau^2) \right], \quad 74$$

где $\pi = \frac{p}{p_c}$, $\tau = \frac{T_c}{T}$.

Скорость звука в свободном сухом воздухе при 0° была найдена Хемблом равной 331,44 *м/сек* и 331,28 *м/сек*, откуда с помощью (74)

имеем $k = 1,4039$ и $1,4026$ соответственно; в среднем $k = 1,4033$, что почти совершенно совпадает с величиной ($1,4034$), найденной автором адиабатическим методом.

Вместо измерения скорости в свободном воздухе ее можно измерить в трубках. Этим методом пользовался Реньо и др.; последние измерения принадлежат Диксону, Кемпбеллу и Паркеру. Необходимы поправки на заглушающее влияние стенок трубки. Полученный для воздуха при 0° результат находится в хорошем согласии с вышеприведенной величиной; были найдены также значения для воздуха и других газов при высоких температурах.

Наконец можно пользоваться методом стоячих волн (колонна воздуха, заключенного в трубку, приводится в колебание, и отмечается положение узловых точек путем распределения в трубке тонкой пыли) или нахождением максимальной или минимальной силы звука при передвижении поршня. В методе, использованном недавно автором и В. Г. Шляхтером вплоть до 1000° , источником звука служил телефон, приводимый в действие специальным осциллятором, давшим совершенно постоянную частоту (3000 в 1 сек.); авторы пользовались передвижным поршнем и слуховой трубкой.

§ 39. Предельные плотности. По закону Авогадро отношение весов равных объемов двух газов при одинаковых условиях температуры и давления равно отношению их молекулярных весов. На практике принято определять нормальную плотность, т. е. вес 1 л газа в граммах, измеренный при 0° и 1 ат давления, причем вес приведен к уровню моря и 45° широты. Отношение нормальных плотностей двух газов должно быть следовательно равно отношению молекулярных весов, и так как для кислорода молекулярный вес принят равным 32 ($O_2 = 32$), то молекулярный вес любого газа может быть найден сравнением нормальных плотностей его и кислорода.

На самом же деле, вследствие отклонений от закона Бойля и происходящего отсюда неравенства коэффициентов сжатия, этот метод не дает точных результатов; однако так как отклонения уменьшаются с убыванием давления и по исследованиям Релея повидимому исчезают при очень малых давлениях, можно с достаточной достоверностью предположить, что отношение плотностей двух газов при очень малых давлениях, т. е. отношение предельных плотностей ($p \rightarrow 0$), точно даст отношение молекулярных весов (Д. Берглю, 1899).

Если масса газа W г занимает при 0° и при давлении p объем v , то коэффициент $\frac{W}{pv}$ может быть назван *плотностью на единицу давления*. Если бы газ подчинялся закону Бойля $pv = \text{const}$, эта величина оставалась бы постоянной при всех давлениях. Вследствие же отклонений от закона Бойля величина коэффициента зависит от давления. При $p = 1$ мы имеем

нормальную плотность; если $p \rightarrow 0$, коэффициент приближается к значению для идеального газа, к предельной плотности. Отношение же предельных плотностей двух газов равно отношению молекулярных весов:

$$M_a : M_b = \frac{W_a}{(p_0 v_0)_a} : \frac{W_b}{(p_0 v_0)_b}, \quad 75$$

где $p_0 v_0$ — предельное значение pv при $p \rightarrow 0$.

Обозначим через D нормальную плотность газа, тогда $D = \frac{W}{p_1 v_1}$, где $p_1 v_1$ — значение pv при $p = 1$.

Уравнение (75) принимает вид:

$$M_a : M_b = D_a \left(\frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} \right)_a : D_b \left(\frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} \right)_b. \quad 76$$

Отношение $\frac{p_1 v_1}{p_0 v_0}$ может быть определено двумя способами.

1. Для газов, лишь слегка отклоняющихся от закона Бойля между нулевым давлением и 1 ат (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO), относительное отклонение от закона Бойля может быть принято пропорциональным давлению:

$$\frac{p_0 v_0 - pv}{p_0 v_0} = Ap, \quad 77$$

где A есть величина, постоянная для данного газа при 0° , и называется коэффициентом уклонения газа от закона Бойля. Его величина может быть найдена из двух измерений между 1 ат и нулевым давлением или вычислена из уравнения состояния (§ 45). Таким образом, если $p = 1$, $pv = p_1 v_1$, то

$$\frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} = 1 - A,$$

следовательно уравнение (76) переписывается так:

$$\frac{M_a}{M_b} = \frac{D_a (1 - A_a)}{D_b (1 - A_b)}. \quad 78$$

	Нормальная плотность	Коэффициент уклонения
Водород	0,089873	- 0,00054
Кислород	1,42900	+ 0,000964

$$\frac{\text{Пред. плотность } H_2}{\text{Пред. плотность } O_2} = \frac{\text{мол. вес } H_2}{\text{мол. вес } O_2} = \frac{0,089873 (1 + 0,00054)}{1,42900 (1 - 0,000964)} = \frac{1}{15,876}$$

Если $O_2 = 32,00$, $H_2 = \frac{32}{15,876} = 2,0156$, следовательно $H = 1,0078$, что почти совершенно совпадает в величинной, найденной Морлеем из синтеза воды.

2. Для более сжимаемых газов (CO_2 , N_2O , HCl , NH_3) предположение (77) перестает быть справедливым. В этом случае приходится определять $p_0 v_0$ экстраполяцией кривой изображающей значения $p v$ при различных давлениях.

Нормальная плотность $HCl = 1,63915$; $p_1 v_1$ (для произвольной массы газа) = 54 803, $p_0 v_0$ (экстраполировано) = 55 213, откуда:

$$\text{Предельная плотность } HCl = 1,63915 \cdot \frac{54\,803}{55\,213} = 1,62698.$$

Нормальная плотность $O_2 = 1,42900$. Для $p_1 v_1$ найдены, для $p_0 v_0$ экстраполированы и для предельной плотности вычислены следующие значения:

$p_1 v_1$	$p_0 v_0$	Пред. плотность O_2
139,628	139,769	1,42756
138,959	139,087	1,42768
56,256	56,311	1,42760
Среднее . . .		1,42762

$$\text{Мол. вес } HCl = 32 \cdot \frac{1,62698}{1,42762} = 36,469.$$

$$\text{Ат. вес } Cl = 36,469 - 1,008 = 35,461.$$

Величина, найденная Эдгардом при прямом синтезе HCl и равная 35,462, превосходно совпадает с вычисленной. Определение атомных весов методом предельных плотностей дает результаты по меньшей мере столь же точные, как и химические методы, а в некоторых случаях оно указало на источники ошибок в последних, до тех пор не предполагавшиеся. Атомный вес серебра, который был основанием гравиметрического метода и принимался равным 107,94, оказался равным 107,88, после того как методом предельных плотностей были определены величины для хлора и азота.

В следующей таблице даны коэффициенты уклонения некоторых обычных газов при 0° (Релей).

Кислород	+ 0,00094	Окись углерода	+ 0,00081
Водород	- 0,00053	Угольный ангидрид	+ 0,00668
Азот	+ 0,00056	Закись азота	+ 0,00747

Бурт (1910) дает для неона — 0,00105, гелия: 0,00000. Грей и Бурт (1910) дают для хлористого водорода + 0,00748.

ЗАДАЧИ.

1. Вычислить в калориях джоулях и *есм* теплоту, поглощаемую при изотермическом расширении 15 г кислорода от атмосферного давления до объема 100 л при 15°. Найти начальный объем и конечное давление.

2. Найти: 1) работу (в эргах), затрачиваемую на изотермическое сжатие 60 г кислорода от 20 л до 1 л при температуре 15°, и 2) работу, совершаемую этим газом при адиабатическом расширении до первоначального объема.

3. Найти работу (в эргах), совершаемую при следующих условиях: 1) изотермическое расширение одного моля идеального газа от $v_1 = 1$ л до $v_2 = 10$ л при 17°, 2) адиабатическое расширение одного моля кислорода от 1 л до 10 л при начальной температуре 0° и отношении теплоемкостей 1,4.

4. Найти величину одной литр-атмосферы в эргах и *есм* (плотность ртути при 0° 13,596).

5. Газ, находившийся первоначально под давлением 800,90 мм и при температуре 19,5°, расширяется адиабатически до давления 755,6 мм. Температура непосредственно после расширения равна 14,66°. Считая газ идеальным, вычислить $k = \frac{c_p}{c_v}$.

6. Некоторое количество аргона при 0° и 1 ат расширяется адиабатически до 0,1 ат. Какова конечная температура ($k = 1,667$).

7. 5 л газа при 27° расширятся адиабатически до объема в 6,02 л при 5°. Найти c_p и c_v (считая газ идеальным).

8. Показать, что для газа, подчиняющегося закону $p v = RT$, имеют место:

$$c_p - c_v = R - p \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_v + v \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_p = R - T \left(\frac{\partial r_p}{\partial T} \right)_v + T \left(\frac{\partial c_v}{\partial T} \right)_p.$$

9. Скорость звука в O_2 при 0° равна $3,172 \cdot 10^4$ см/сек. Плотность O_2 при этой температуре равна 1,42900. Каково отношение теплоемкостей для O_2 при 0°?

10. Скорость звука в водороде равна 1286 м/сек, плотность — 0,08987 (при 0° и 1 ат). Найти $\frac{c_p}{c_v}$ для этого газа.

11. Скорость звука в воде при 25° равна 1457 м/сек. Коэффициент изотермического сжатия воды $48,9 \cdot 10^{-6}$ мегабар⁻¹ (10^{-6} дин/см.²) Найти отношение $\frac{c_p}{c_v}$ для жидкой воды. Коэффициент расширения ($10 - 20^\circ$) равен $15 \cdot 10^{-6}$; подтвердить указанную величину скорости звука.

12. Скорость звука в окиси углерода при 0° равна $3,371 \cdot 10^4$ см/сек. Найти k , считая CO идеальным газом.

13. Нормальная плотность закиси азота 1,9777 г/л. Нормальная плотность водорода 0,089873. Найти молекулярный вес закиси азота ($N = 14$).

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

ИЗМЕНЕНИЯ АГГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ.

§ 40. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Уравнение Клапейрона (47) приложимо как к гомогенным, так и к гетерогенным системам. Скрытая теплота расширения l есть теплота,

поглощаемая при увеличении объема системы на единицу, тогда как скрытая теплота испарения или плавления L_c или L_f (§ 5) относится к переходу единицы массы из одной фазы в другую. Если v_f и v_g — удельные объемы жидкости и пара, то для испарения:

$$l = \frac{L_c}{(v_g - v_f)}$$

и из (47):

$$L_c = T(v_g - v_f) \frac{dp}{dT} \quad 79$$

Так как $v_g > v_f$ и $L_c > 0$, то $\frac{dp}{dT} > 0$. Вместо частной производной $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ введена полная производная $\frac{dp}{dT}$, так как p зависит только от T (по данным опыта).

Внешняя работа испарения равна $p(v_g - v_f)$, отсюда приращение внутренней энергии при испарении $L_i = L_c - p(v_g - v_f)$ называется внутренней скрытой теплотой.

Уравнение (79) получено Клапейроном, В. Томсоном и Р. Клаузиусом; оно совершенно точно.

Другой вывод. Пусть некоторые количества жидкости и пара находятся в равновесии в цилиндре с поршнем при температуре $T - dT$ и давлении $p - dp$. Пусть PR и QS (рис. 13) будут изотермы $T - dT$ и T , причем P и Q соответствуют давлениям $p - dp$ и p : PR и OS горизонтальны вследствие того, что в присутствии двух фаз p зависит только от T . Система подвергается изменению по обратному циклу Карно.

1. Она сжимается адиабатически по AB до достижения температуры T .

2. Цилиндр переносится к горячему резервуару, и система расширяется изотермически, до тех пор пока не испарится единица массы жидкости; изменение объема $dv = BC$, поглощенное тепло равно L_i .

3. Цилиндр переносится на тепло-непроницаемую подставку, и система расширяется по BC до температуры $T - dT$.

4. Цилиндр переносится к холодному резервуару и сжимается изотермически по DA до достижения начального состояния.

Так как dT мало, отрезки адиабат AB и CD можно считать прямыми. Проведем BF и CE перпендикулярно к оси объемов. Работа, совершенная в течение цикла = площади параллелограмма $ABCD$ = площади прямо-

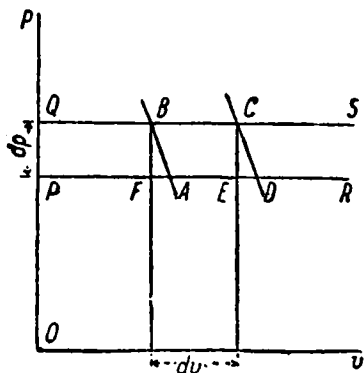


Рис. 13.

угольника $FBCF = FB \cdot BC$. Но FB — приращение давления при постоянном объеме, соответствующее приращению температуры dT и равное $\left(\frac{dp}{dT}\right) Td$; BC — приращение объема при испарении единицы массы жидкости, равное $v_g - v_f$.

Работа цикла равна $\left(\frac{dp}{dT}\right) dT (v_g - v_f) = L_e \frac{dT}{T}$ по (46), откуда:

$$L_e = T (v_g - v_f) \frac{dp}{dT}. \quad 79$$

Пример. Испарение воды при 100° под давлением 1 ат ; T — точка кипения $= 273 + 100 = 373^\circ$; v_g — удельный объем насыщенного пара $= 1674 \text{ см}^3$; v_f — удельный объем жидкости $= 1 \text{ см}^3$ с достаточной точностью; $\frac{dp}{dT} = 27,12 \text{ мм Нг на } 1^\circ$ вблизи $100^\circ = \frac{27,12 \cdot 1013225}{760} \text{ дин/см}^2 \text{ на } 1^\circ$, следовательно:

$$L_e = \frac{373 \cdot 1674 \cdot 27,12 \cdot 1013225}{760 \cdot 4,18 \cdot 10^7} = 593,7 \text{ кал}$$

(наблюденная величина $538,7 \text{ кал}$).

Плотность насыщенного пара. Уравнение (79) дает ко-
свенный метод нахождения плотности насыщенного пара $\rho = \frac{1}{v_g}$. Прямым методом пользовались Ферберн и Тэт, и усовершенствовали его Кноблаух, Линде и Клебе. Другим методом может служить закон Кайете и Матнаса (§ 47), Юнг нашел также, что $\lg\left(\frac{1}{v_g}\right) = A + B \lg p$, где p — давление пара, A и B — константы для каждого вещества. Другое уравнение: $\frac{dp}{p} = \frac{Bp}{p}$. Отношения фактических плотностей пара к идеальным (вычисленным из газовых законов) были определены Юнгом. Числовые данные можно найти в курсе физики Виякельмана.

Скрытая теплота испарения одного моля $\lambda_e = ML_e$; если v_g и v_f — молекулярные объемы, то

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_e}{T} \cdot \frac{1}{v_g - v_f}. \quad 80$$

v_f можно пренебречь по сравнению с v_g при температурах далеких от критической следовательно можно принять, что

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_e}{T v_g}. \quad 81$$

Если насыщенный пар подчиняется газовым законам (что приблизительно верно при низких температурах и низких давлениях), то $v_g = \frac{RT}{p}$, тогда $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_e p}{RT^2}$, или

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda_c}{RT^2}. \quad 82$$

Пример. Для воды (см. выше): $R = 1,987$ кал, $p = 760$ мм, $T = 373^\circ$, $\frac{dp}{dT} = 27,12$ мм на 1° , следовательно:

$$L_e = \frac{\lambda_c}{M} = \frac{1,987 \cdot 373^2 \cdot 27,12}{760 \cdot 18} = 548,0 \text{ кал.}$$

Эта величина приблизительно на 2% больше наблюдаемой; при этом давлении пар далек от идеального газа.

Следующая таблица дает значения $\frac{dp}{dT}$ для некоторых обычных жидкостей при их температурах кипения:

Вещество	Точка кипения (абс.)	$\frac{dp}{dT}$ мм на 1°	Вещество	Точка кипения (абс.)	$\frac{dp}{dT}$ мм на 1°
Хлор	239,4	33,2'	Эфир	307,6	26,9
Бром	331,75	25,2	Ацетон	330,0	26,4
Ртуть	629,75	13,4	Этиловый спирт	351,3	30,35
Аммиак	240,1	37,7	Этил-ацетат . .	350,15	25,1
Сера	717,55	12,2	Анилин	457,4	19,6
Сернистый ангидрид	262,9	33,7	Фенол	456,0	20,5
Бензол	353,2	23,45	Этил-формаат .	327,3	26,6
Толуол	383,7	21,75	Уксусная кислота	391,5	23,19
m-кислота	412,0	21,1	Вода	373	27,12
Хлорбензол	405,0	20,5			

Интегрируем (82), принимая λ_c независимым от температуры:

$$\ln p = - \frac{\lambda_c}{RT} + \text{const}, \quad 83$$

или, если p_1 и p_2 — давления при T_1 и T_2 , то

$$\lambda_c = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} = 4,576 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{p_2}{p_1} \text{ кал.} \quad 84$$

Допущение, что λ_c не зависит от температуры, действительно лишь для ограниченного интервала температур (для

10—20°). Для воды $L_c = 538,7$ при 100° и убывает на 0,63 кал на 1° между 90 и 100°. Уравнение (84) может служить для определения λ_c из давлений пара при двух температурах, близких друг к другу. Если (83) дано в форме

$$\lg p = \frac{A}{T} + B, \quad 85$$

то «константа» A зависит на деле от температуры. Более точные результаты получим, если допустим, что λ_c — линейная функция T :

$$\lambda_c = \lambda_0 + aT \quad (a = \text{const}), \quad 86$$

тогда

$$\ln p = \int \frac{\lambda_0 + aT}{RT^2} dT = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{a}{R} \ln T + \text{const}, \quad 87$$

или

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \lg T + C, \quad 87a$$

где A , B и C — константы. Юлиусберг показал, что это уравнение, данное Кирхгоффом, приложимо к более чем 70 веществам вплоть до критической точки с наибольшей ошибкой в 3%. Оно повидному наиболее полезно из всех уравнений для давлений пара и сохраняет значение и для растворов, причем константы изменяются с концентрацией.

Для связи между упругостью пара и температурой было предложено много эмпирических формул. Хорошие результаты дает формула Бертрана (1887): $p = A \left(\frac{T - B}{T} \right)^n$, где A , B и n — константы; n можно обычно придавать значение 50. Равкин (1849) пользовался уравнением

$\lg p = \alpha - \frac{\beta}{T} - \frac{\gamma}{T^2}$, где α , β и γ — константы. Полезные результаты, хотя и не строго точные (§ 49), дает формула Ван дер Ваальса (1899):

$\lg \left(\frac{p_c}{p} \right) = a \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right)$, где p_c и T_c — критические величины, a равно 3,0 приблизительно. По Фон-Юптнеру a — функция температуры:

$a = a_0 + \alpha \frac{T}{T_c} + \beta \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)$, α и β постоянны. Цедерберг полагает

$a = \alpha \beta \left(\frac{T}{T_c} - \gamma \right)^2$, где α , β и γ — константы, Цедерберг пользуется также формулой:

$$\lg \frac{p}{p_c} = -\frac{\lambda_0}{4,57 T} + 2,5 \lg T - \frac{B}{4,57 T^{3/4}}$$

где B — константа,

При интегрировании кривых давлений паров часто бывает полезно правило Рамзая и Юнга. Пусть $T_A, T_{A'}$ — две абсолютные температуры, при которых давления пара вещества A равны p и p' ; T_B и $T_{B'}$ — абсолютные температуры, при которых давления паров вещества B равны p и p' . Тогда

$$\frac{T_{A'}}{T_{B'}} = \frac{T_A}{T_B} + c (T_{A'} - T_B),$$

где c — константа, обычно очень малая. Для химически подобных веществ (C_2H_6, Cl и C_2H_6, Br ; эфиры) $c = 0$ и $\frac{T_{A'}}{T_{B'}} = \frac{T_A}{T_B}$, откуда $\frac{(T_{A'} - T_A)}{(T_{B'} - T_B)} = \frac{T_A}{T_B} = \text{const}$, правило, данное Дюрином (1878). Величина c при различных температурах непостоянна для «ассоциированных» жидкостей (вода, спирты, уксусная кислота).

Значение константы a в (86) и (87) может быть найдено следующим образом:

$$\lambda_e = Q = \Delta U + A = \lambda_0 + aT.$$

Работа $dA = p dv$; при постоянном давлении $A = p(v_g - v_f)$ пренебрегаем v_f , тогда $A = pv_g$ или работа испарения моля вещества:

$$A = RT \text{ (приблизительно)}. \quad 87b$$

Следовательно

$\lambda_0 + aT = \Delta U + RT$ или $\Delta U = \lambda_0 + (a - R)T$,
откуда:

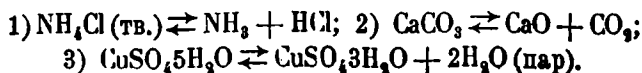
$$\frac{d\Delta U}{dT} = a - R = c_{v,g} - c_{v,f};$$

на основании (38a):

$$a = (c_{v,g} + R) - c_{v,f} = c_{p,g} - c_{v,f}. \quad 88$$

Следовательно a равно молекулярной теплоемкости пара при постоянном давлении минус теплоемкость равной массы жидкости (для жидкости c_p и c_v весьма близки).

§ 41. Теплота диссоциации. Первое приложение термодинамики к химии было сделано Горстманом в 1869 г. по отношению к термической диссоциации. В некоторых системах, как показал опыт, давление подобно давлению пара чистой жидкости является функцией только температуры: $p = f(T)$. В таких случаях все фазы системы должны обладать в состоянии равновесия неизменным составом: примерами термической диссоциации такого типа являются:



Случаи, подобные 4) $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, сюда не подходят, так как состав, а следовательно и давление зависит как от температуры, так и от объема (§ 88).

Рассмотрим реакцию (1). Пусть v_{NH_4Cl} — молекулярный объем твердого хлористого аммония, v_{HCl} и v_{NH_3} — молекулярные объемы газообразных NH_3 и HCl . Если диссоциация полная, то изменение объема на один диссоциированный моль:

$$\Delta v = v_{HCl} + v_{NH_3} - v_{NH_4Cl} = v_{NH_3} + v_{HCl} = \frac{2RT}{p}$$

(приблизительно, если пренебречь объемом твердого тела).

Теплота диссоциации моля вещества дается уравнением (79):

$$\lambda_d = T\Delta v \frac{dp}{dT} = 2RT^2 \frac{d \ln p}{dT}.$$

Если λ_d — постоянно, то $\ln p = -\frac{\lambda_d}{2RT} + \text{const}$, следовательно:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda_d}{2R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad 89$$

Для n молей газообразных продуктов полной диссоциации

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda_d}{nR} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad 89a$$

или

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda_d}{4,576 n} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad 89b$$

В случае (3) примем Q равной теплоте, поглощенной при гидратации жидкой водой: $CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$ (жидк.) = $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Эта величина не получается путем простого сложения скрытых теплот испарения и гидратации водяным паром, так как скрытая теплота испарения, данная в таблицах, относится к точке кипения и заметно изменяется с температурой.

Мы можем провести гидратацию следующим образом:

1. n молей водяного пара при температуре T и под давлением диссоциации p сжимаются изотермически до давления пара чистой воды p_0 . Энергия пара при этом не изменяется (по предположению, пар — идеальный газ, § 33).

2. Сгущаем пар в жидкую воду, прирост внутренней энергии равен $-n\lambda_e + nRT$.

3. Изменяем давление жидкости воды от p_0 до p ; изменение энергии незначительно.

4. Приводим жидкую воду в соприкосновение с твердой солью, пусть поглощается теплота Q ; работа незначительна.

Прирост энергии при процессах 1—4 равен: $n\lambda_e + nRT + Q = [\alpha]$. Прирост энергии при прямом взаимодействии n молей водяных паров с солью равен: $-n\lambda_d + nRT = [\beta]$. Но $[\alpha] = [\beta]$, следовательно $Q = n(\lambda_e - \lambda_d)$ или если $\bar{Q} = -Q$ есть теплота, выделенная при гидратации соли жидкой водой, то

$$\bar{Q} = n(\lambda_d - \lambda_e) = nRT^2 \frac{d \ln p}{dT} - nRT^2 \frac{d \ln p_0}{dT},$$

$$\bar{Q} = nRT^2 \frac{d \ln \frac{p}{p_0}}{dT}. \quad 90$$

Положим $\frac{p}{p_0} = x$ и интегрируем (90), приняв \bar{Q} постоянным, тогда

$$n \log \frac{x_2}{x_1} = \frac{Q}{4,576} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad 90a$$

Для случая сернокислой меди: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ найдены следующие данные. Давления пара определялись пропусканием одного и того же объема воздуха над гидратом и над чистой водой, причем влага поглощалась из насыщенных паров в обоих случаях.

t°	p мм	p_0 мм	x	\bar{Q} вычисл. для моли жидкой H_2O
25,0	7,92	23,76	0,3334	3 630 (25 — 30°)
30,0	11,74	31,83	0,3689	3 290 (30 — 35°)
35,0	17,01	42,19	0,4031	3 460 (25 — 35°)
Среднее . . .				3 460

Томсен нашел прямым наблюдением $\bar{Q} = 3 410$ кал. Фроейн путем статических измерений давлений нашел 3 340 кал: ошибка на 0,01 мм в p изменяет \bar{Q} на 25 кал.

Измерение веса вещества, уносимого током инертного газа, может таким образом быть применимо к определению давлений паров. Таким образом Вартенберг нашел упругости паров металлов и солей при высоких температурах. Давления пара, найденные при различных скоростях газа, экстраполируются для нулевой скорости. Из подобных данных можно вычислить скрытые теплоты испарения металлов и других веществ с помощью (84).

§ 42. Плавление. Явление плавления аналогично испарению: каждому давлению отвечает определенная точка плавления, в которой жидкость и твердое тело находятся в равновесии; далее $p = f(T)$, и при превращении единицы массы из твердого состояния в жидкость поглощается определенное количество тепла, скрытая теплота плавления L_f .

Изменения объема и количества поглощенного тепла при плавлении меньше, чем при испарении:

Вещество	$v_f - v_s$	$v_g - v_f$	l_f	L_e кал
Вода	-0,091 см ³	+ 1673 см ³	80	538
Уксусная кислота	+ 0,121 >	+ 385 >	43	87

Индексы f, s, g указывают на жидкость, твердое тело и газ.

В немногих случаях (например у воды) наблюдается расширение ($v_f < v_s$); в большинстве случаев происходит сжатие ($v_f > v_s$). Во всех случаях L_f найдено положительным.

Уравнение (47) приложимо таким образом к плавлению; для этого случая таким путем, как и (79), Клаузиус и Кельвин нашли:

$$L_f = T(v_f - v_s) \frac{dp}{dT}. \quad 91$$

Значения v относятся к фактическому давлению опыта. Для $\frac{dp}{dT}$ возможны два знака, соответственно знаку для $\Delta v = (v_f - v_s)$. Если последний положителен ($v_f > v_s$, вещество расширяется при плавлении), то $\frac{dp}{dT} > 0$ и $\frac{dT}{dp} > 0$, т. е. температура плавления при увеличении давления повышается. Если Δv отрицательно ($v_f < v_s$, вещество сжимается при плавлении, как например обыкновенный лед), то $\frac{dT}{dp} < 0$, т. е. точка плавления понижается при повышении давления. Оба случая могут быть названы типом серы и типом льда соответственно.

Пример 1. Для воды: $L_f = 80,04 \text{ кал} = 4,2 \cdot 10^7 \cdot 80,04 \text{ эрг}$; $v_f = 1,000 \text{ см}^3$, $v_s = 1,091 \text{ см}^3$; $T = 273$. Если $dp = 1 \text{ ат} = 1\,013\,225 \text{ дин/см}^2$, тогда

$$dT = \frac{1\,013\,225 \cdot 273 \cdot (-0,091)}{80,04 \cdot 4,2 \cdot 10^7} = -0,0075^\circ \text{ на ат.}$$

Первые опыты, произведенные лордом Кельвином в 1850 г. показали, что $dT = -0,0072^\circ$ на ат. Дьюар (1892) нашел, что эта величина остается постоянной до 700 ат.

Пример 2. Де Виссер (1892) нашел для уксусной кислоты: $dT = +0,02435^\circ$ на ат. Но для уксусной кислоты $L_f = 46,42$ кал, $T = 289,6^\circ$, $\Delta v = +0,0001595$ л/г, $L_f = 46,42/24,22$ л-ат, следовательно:

$$dT = \frac{289,6 \cdot 0,0001595}{46,42} = +0,0241^\circ \text{ на ат,}$$

что находится в хорошем согласии с опытом.

Подобные же вычисления приложимы и к аллотропическим изменениям, которые происходят при определенной температуре (температура превращения) для данного давления, с поглощением или выделением определенного количества тепла L_u на 1 г.

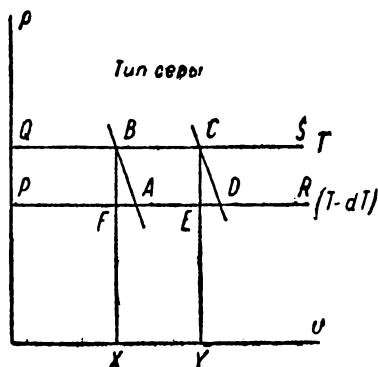


Рис. 14.

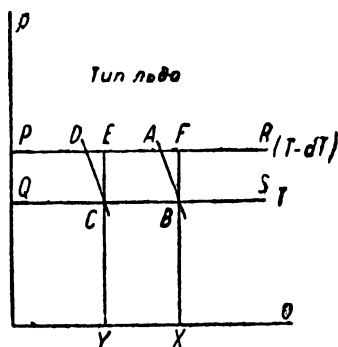


Рис. 15.

Для превращения ромбической серы в моноклиническую Рейхер нашел (1883): $v' - v = +0,0000126$ см³, $L_u = 2,52$ кал, $T = 273 + 95,6^\circ$, откуда $\frac{dT}{dp} = +0,045^\circ$ на атмосферу. Наблюденная величина: $0,05^\circ$ на атмосферу. Это же уравнение можно применить к смещению эвтектической точки с давлением, в этом случае Q есть теплота, поглощенная при плавлении 1 г смеси. Экспериментальное изучение этой области особенно продвинулось вперед благодаря исследованиям Таммана и Бриджмена.

Уравнение (91) может быть выведено с помощью кругового процесса, как в § 40. Теперь мы имеем два случая, представленные на рис. 14 и 15.

Смесь твердого тела и жидкости в равновесии при темпе-

ратуре $T - dT$ и давлении $p - dp$ представлена точкой A . Пусть PR и QS будут изотермы, соответствующие $T - dT$ и T .

1. Система сжимается (рис. 14) или расширяется (рис. 15) адиабатически до достижения температуры T .

2. Цилиндр переносится к горячему резервуару, и система расширяется (рис. 14) или сжимается (рис. 15), пока единица массы твердого тела не расплавится при поглощении тепла L_f .

3. Система расширяется (рис. 14) или сжимается (рис. 15) адиабатически до достижения температуры $T - dT$.

4. Цилиндр переносится в холодному резервуару, и система сжимается (рис. 14) или расширяется (рис. 15), пока не будет из D достигнуто состояние A .

Работа, совершенная в течение цикла равна: $FR \cdot BC = = \frac{dp}{dT} dT (v_f - v_s)$. Теплота, полученная телом от горячего резервуара, равна L_f , следовательно по теореме Карно:

$$\frac{dp}{dT} dT (v_f - v_s) = L_f \cdot \frac{dT}{T},$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_f}{T(v_f - v_s)}. \quad 91$$

Задачи.

1. По Тейлору и Смигу упругость насыщенного пара эфира p , выраженная в миллиметрах Hg, связана с абсолютной температурой T следующим уравнением:

$$\log p = -\frac{2168,599}{T} + 13,882702 - 0,01814165 T + + 0,00001718195 T^2 \text{ при } T < 273^\circ \text{ К.}$$

Удельный объем пара эфира при -30° равен 5515,5, удельный объем жидкости при той же температуре 1,30041. Вычислить скрытую теплоту газообразования эфира при -30° .

2. Упругости пара жидкого аммиака равны:

0°	5°	10°	15°	20°
4,19	5,04	6,02	7,14	8,41 ат

Удельные объемы жидкости и газа при тех же температурах равны:

1,566	1,582	1,598	1,616	1,634 см ³
293,9	245,2	206,0	174,1	148,0 >

Вычислить скрытую теплоту испарения при 5° , 10° и 15° и сравнить с величинами, вычисленными в предположении, что пары аммиака — идеальный газ.

3. Упругости диссоциации гидросульфида аммония при различных температурах (Изамер) равны (в миллиметрах):

$9,5^\circ - 175$	$15^\circ - 259$	$22^\circ - 410$
$12^\circ - 212$	$18^\circ - 322$	$25,1^\circ - 501$

Найти теплоту диссоциации и сравнить с экспериментальной величиной 22800 кал ($\frac{dp}{dT} = \frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1}$ для малых температурных интервалов).

4. Точка плавления p -толуидина зависит от давления по уравнению: $t = 45 + a(p - 1) - b(p - 1)^2$, где t — точка плавления под давлением p атмосфер, $a = 0,014215$ и $b = 0,0000430$. Вычислить точку плавления под давлением 7 ат и найти, при каком давлении точка плавления 45,4°. Найти также скрытую теплоту расширения на единицу объема для p -толуидина в точке плавления.

5. Скрытая теплота плавления нафталина в нормальной точке плавления (79,9°) равна 35,62 кал. Величина $v_l - v_s = 0,146$. Найти изменение точки плавления при изменении давления на 1 ат и сравнить с экспериментальной величиной 0,0357°.

6. Вычислить теплоту гидратации следующих реакций (Партигтон и Хентингфорд):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; упругость пара при 25° — 7,92; 30° — 11,74; 35° — 17,01 мм.

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; упругость пара при 25° — 11,10; 30° — 15,25; 35° — 20,74 мм.

7. Скрытая теплота плавления льда при 0° — 79,77 кал; скрытая теплота замерзания переохлажденной воды при —6,5° — 76,03 мм. Найти теплоемкость льда.

8. Бакстер, Хивн и Холмс дают следующие измерения упругости пара иода: 55° — 3,084; 45° — 1,498; 35° — 0,699; 25° — 0,305 мм. Найти скрытую теплоту возгонки при 50°.

9. Точка плавления J_2 , 114°. Возрастание упругости пара при возрастании температуры на 1° в точке плавления 4,35 мм. Вычислить молекулярную теплоту возгонки твердого J_2 в точке плавления, если упругость пара J_2 в точке плавления 88,88 мм.

10. Вычислить скрытую теплоту возгонки льда при —10°. Упругости пара льда: 1,862 мм при —10,5°; 1,947 при —10°; 2,035 при —9,5°.

11. Вычислить c_v для ртути; $c_p = 0,0333$ при 0°; коэффициент расширения 0,00018, коэффициент сжатия (в атмосферах) 0,03. Вычислить также возрастание давления, необходимое для сохранения постоянного объема при нагревании от 0 до 1°.

12. Спераявский (1912) нашел следующие величины упругостей пара насыщенного раствора $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p в миллиметрах) при различных температурах:

t°	p	t°	p
25,0	15,97	35,95	29,71
28,35	19,42	37,8	32,75
30,35	21,76	38,4	33,86

Показать, что эти числа согласуются со второй формулой Бэрграна $p = m \cdot 10^{-n/T}$; m и n — константы.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ.

§ 43. Явление Джоуля—Гомсона. В § 33 было указано, что закону Джоуля:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$$

реальные газы подчиняются только приблизительно; дальнейшие исследования Джоуля и Томсона (Кельвин) дали результаты, показавшие, каких размеров достигают эти отклонения от идеального состояния. Поток газа продавливался при постоянном давлении, превышающем атмосферное, через пористый тампон из бумажной шерсти или шелка, помещенный в трубку из букового дерева. Температура газа измерялась по обе стороны тампона термометрами, и после введения различных поправок находилось изменение температуры газа после его расширения при прохождении через тампон.

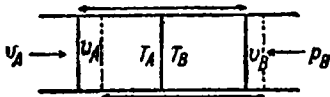


Рис. 16.

Пусть p_A , v_A , T_A и p_B , v_B , T_B будут давления, удельные объемы и абсолютные температуры газа соответственно перед и за тампоном (рис. 16). Мы можем представить это прохождение протекающим так, что объем v_A проходит через тампон под

действием поршня, подвергающегося постоянному давлению p_A , и затем выходит из пробки, передвигая на объем v_B поршень по другую сторону тампона, находящийся под давлением p_B .

Если Q —поглощенная при прохождении через пробку единицы массы газа теплота, U_A и U_B —внутренние энергии в начальном и конечном состоянии, то:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + A = (U_B - U_A) + (p_B v_B - p_A v_A) = \\ &= (U_B + p_B v_B) - (U_A + p_A v_A) = H_B - H_A \quad (\S 20). \end{aligned}$$

Для адиабатических условий $Q=0$ и H постоянно. При независимых переменных p и T

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p;$$

из (36), (36а), (32) и (51b) следует:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} = \frac{T^2}{c_p} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T}\right)_p, \quad 92$$

уравнение, дающее эффект нагревания или охлаждения на единицу падения давления в тампоне или клапане расширения,—это и есть так называемый эффект Джоуля-Томсона.

Для идеального газа: $pv = \frac{RT}{M}$, откуда $l\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{RT}{Mp} = v$, следовательно:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0. \quad 93$$

Это условие удовлетворяется для любого газа, для которого

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}. \quad 94$$

Опыты Джоуля и Кельвина показали, что $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ очень мало и почти постоянно для умеренных разностей давлений. Для воздуха:

$$\Delta T = 0,276 \left(\frac{273}{T}\right)^2 \Delta p \quad (\Delta p \text{ в атмосферах}),$$

где T — начальная температура в градусах Кельвина. Для других газов имеют место подобные же уравнения, но с другими константами вместо 0,276. Эти уравнения лишь приближены, величина $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ может изменять знак с изменением температуры и при этом проходит через нулевое значение, так что уравнение (94) есть условие точки инверсии. Мы вернемся к этому позднее (§ 50).

Эффект Джоуля, т. е. изменение температуры газа, претерпевающего адиабатическое изменение объема без совершения внешней работы (§ 33), может быть вычислен следующим образом ($dU=0$, так как $dQ=0$ и $dA=0$):

$dU = dQ - dA = (c_v dT + l dv) - p dv = c_v dT + (l - p) dv = 0$,
отсюда:

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

и из (47):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_U = - \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] / c_v = - \frac{T^2}{c_v} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T}\right)_v. \quad 95$$

Таким образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_U = 0, \text{ когда } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}. \quad 95а$$

Уравнение (92) дает поправку для газового термометра с постоянным давлением, уравнение (95) — для газового термометра с постоянным объемом. Величина $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_U$ однако мала слишком для точного измерения.

§ 44. Сжижение газов. Падение температуры, происходящее при расширении газа через клапан вследствие эффекта Джоуля-Томсона, используется для сжижения воздуха и других газов, причем падение температуры нарастает благодаря пропусканию охлажденного газа над металлическими трубками, ведущими сжатый газ к расширительному клапану. Водород обнаруживает при пропускании через клапан при обычной температуре небольшое нагревание, но имеет точку инверсии при $-80,5^\circ$ и 113 ат . После предварительного охлаждения сжатого водорода ниже этой температуры он охлаждается далее при расширении и может быть сжижен. Точка инверсии гелия лежит при -240° . Возможно, что подобного рода температура инверсии имеется во всех случаях.

Машина Клода для сжижения газов построена на ином принципе. Клод заставляет газ совершать при расширении внешнюю работу, причем теплота, эквивалентная этой работе, отнимается от газа.

Наблюдаемое при расширении газа охлаждение не является следствием только отклонения от закона Бойля $p_A v_A - p_B v_B$, но включает и эффект Джоуля $U_B - U_A$. Известно, что для 1 кг воздуха при v , выраженном в м^3 , p в кг/м^2 , pv при 1 ат равна 8000 кгм и при 95 ат 7744 кгм . Работа при свободном расширении от 95 до 1 ат , обязанная отклонению от закона Бойля, равна следовательно 256 кгм или $0,6 \text{ кал}$. Максимальное падение температуры вследствие этой причины было бы $0,6/v_0 = 0,6/0,17 = 3,5^\circ$ или $0,036^\circ$ на 1 ат . Падение же вследствие эффекта Джоуля-Кельвина составляет $0,2732^\circ$ на 1 ат , т. е. в 8 раз больше. При еще больших давлениях отклонение от закона Бойля становится меньше, потому что при 95 ат pv имеет минимум

§ 45. Уравнения состояния или характеристические уравнения. Сжижение газов путем охлаждения и сжатия к

критические явления, открытые Андрюсом (1869), ясно показывают, что уравнение состояния идеальных газов, не обнимающее этих важных явлений, может стать при высоких давлениях весьма неудовлетворительным. Для описания наблюдаемых свойств газов было предложено много различных уравнений состояния; описание их можно найти в специальных трудах (62—68).

Первая попытка исправления уравнения идеального газа принадлежит Хирну (1867), который принял:

$$p(v-b) = RT, \quad 96$$

где b — константа, так называемый кообъем.

Дальнейшее усложнение введено Ван дер Вальсом (1873) в его знаменитом уравнении:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT, \quad 97$$

где a — вторая константа. Если мы положим в (97) $v = \text{const}$, тогда $p = VT - A$, где A и B — константы. Если p и T даны при постоянном объеме, то кривые (изохоры) должны быть прямыми. Это было подтверждено обширными исследованиями Рамзая и Юнга над эфиром.

Последующие уравнения состояния большей частью являются видоизменениями уравнения Ван дер Ваальса, имевшими целью учесть несомненную зависимость a и b от температуры и давления.

Из них мы рассмотрим лишь уравнение Д. Бертло:

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v-b) = RT, \quad 98$$

где a уравнения Ван дер Ваальса заменено через $\frac{a}{T}$, в уравнении Бертло a — новая константа. Это уравнение дает хорошие результаты для газов при сравнительно малых давлениях (до 5 ат).

Величины a и b зависят от единиц давления и объема и от массы газа. Если p дано в атмосферах, v — в см³ на моль, то $R = 82,02$ см³ ат/градус. По Ван дер Ваальсу величина b равна четырехкратному объему молекул в объеме v , по О. Е. Мейеру этот множитель равен $4\sqrt{2}$; Ван Лаар полагает, что b — фактический объем, занимаемый молекулами.

§ 46. Критические константы. Одним из наиболее значительных достоинств уравнения Ван дер Ваальса яв-

ляется возможность количественного описания с его помощью критического состояния и явлений сжижения газов. Уравнение (97), написанное в форме кубического относительно v :

$$v^3 - v^2 \frac{RT}{p+b} + v \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0,$$

наглядно показывает, что каждой паре значений p и T отвечают три значения v . Из теории уравнений известно, что

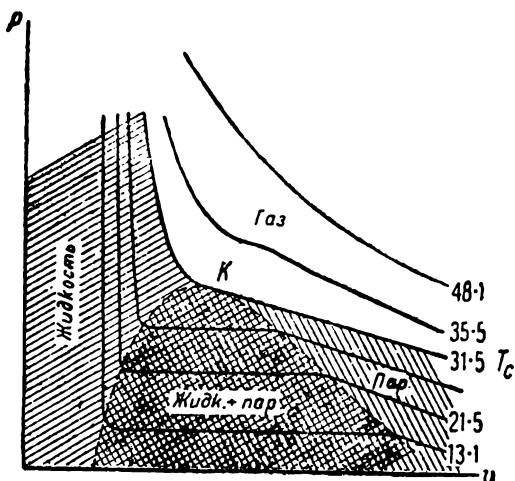


Рис. 17.

эти три корня или 1) все действительные или 2) один действительный, а два — мнимых. Физическое толкование их состоит в том, что соответственно условиям температуры и давления вещество может существовать или в трех различных состояниях (не считая кристаллических состояний) с определенными удельными объемами, или только в одном состоянии (мнимые корни

не имеют физического смысла). В первом случае наименьшая величина для v соответствует жидкости, наибольшая — газу, точная интерпретация средней величины затруднительна, но ниже мы увидим, что это состояние — лабильно (неустойчиво, не может быть реализовано, но имеет большое теоретическое значение). Второй случай, когда имеется лишь одно действительное значение v , оно может быть отнесено к веществу выше его критической температуры.

Эти отношения становятся особенно ясными при сравнении фактических изотерм, найденных для углекислого ангидрида Андриусом (1893) (рис. 17) с серией теоретических, полученных путем построения диаграммы соответствующих значений p и v при различных температурах из уравнения Ван дер Ваальса (рис. 18).

Рис. 17 изображает изотермы для различных температур одного и того же количества углекислоты. Ниже $31,3^\circ$ сжи-

жение начинается справа при определенном для каждой температуры давлении, и кривая становится затем горизонтальной и давление постоянным, пока присутствуют две фазы (газ и жидкость). Когда все превратилось в жидкость, кривая поворачивает резко и круто вверх, так как жидкость сжимается очень мало. У кривых при более высоких температурах два конца горизонтальной линии, представляющей сосуществование жидкости и газа, сближаются, и при $31,3^\circ$ изотерма не имеет горизонтального участка, но обладает точкой перегиба при 75 ат . В то же время в трубке, в которой газ сжимается, не наблюдается сжатия. Выше $31,3^\circ$ изотермы постепенно приближаются к форме гиперболы.

Для каждого газа или пара имеется определенная температура, выше которой вещество не может быть сжато одним давлением. Эта температура называется *критической* (t_c или T_c). Критическая температура — это наивысшая температура, при которой газ может быть сжат давлением; наинизшее давление, еще производящее сжатие, называется *критическим давлением* p_c . Оно дается ординатой *точки перегиба критической изотермы* (при $31,3^\circ$ в разбираемом случае), т. е. ординатой критической точки K . Удельный объем вещества при критическом давлении и критической температуре называется *критическим объемом* v_c .

Условием для критического состояния, как видно из диаграммы, является наличие у изотермы p_v точки перегиба. Последняя имеется при

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0. \quad 99$$

Таким образом коэффициент сжатия в критической точке равен $-\infty$.

На рис. 18 изображена теоретическая изотерма по уравнению Ван дер Ваальса при температуре ниже критической. Реальная изотерма состоит из левой и правой части и горизонтального отрезка ac ; изотерма, полученная из уравнения, имеет вид кривой $adec$, пересекающей ac в трех точках a , b и c при определенных температуре и давлении. Точке a

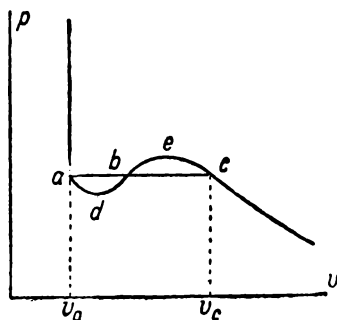


Рис. 18.

отвечает объем жидкости v_a , точке c — объем газа v , а точке b — объем v_b , соответствующий неустойчивому промежуточному гомогенному состоянию, лежащему на гипотетическом участке изотермы de , на котором давление возрастает с объемом. Экстраполированные участки ad и ce изображают соответственно перегретую жидкость и переохлажденный пар и осуществимы на опыте. На критической изотерме точки a , b и c сливаются в точку перегиба; в последней

$$v_a = v_b = v = \text{критическому объему} = v_c.$$

Из (97) в форме $p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$ и (99) мы находим для критической точки:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{2a}{v_c^3} - \frac{RT_c}{(v_c - b)^2} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{2a}{v_c^3} = \frac{RT_c}{(v_c - b)^2}, \quad 99a$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = -\frac{6a}{v_c^4} + 2 \frac{RT_c}{(v_c - b)^3} = 0.$$

* Подставляем в последнее выражение значение

$$\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \quad \text{из (99a), получаем:}$$

$$-\frac{3}{v_c} + \frac{2}{v_c - b} = 0 \quad \text{или} \quad v_c = 3b.$$

Полученное значение v_c подставляем в (99a):

$$\frac{2a}{(3b)^3} = \frac{RT_c}{(2b)^2},$$

откуда

$$T_c = \frac{1}{R} \cdot \frac{8a}{27b}; \quad \text{из (97): } p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Таким образом критические постоянные могут быть выражены через постоянные уравнения Ван дер Ваальса и обратно:

$$v_c = 3b; \quad p_c = \frac{a}{27b^2}; \quad T_c = \frac{1}{R} \cdot \frac{8a}{27b^2}, \quad 100$$

откуда

$$a = 3p_c v_c^2; \quad b = \frac{v_c}{3}; \quad R = \frac{8p_c v_c}{3T_c}. \quad 100a$$

Для 1 г вещества при p в атмосферах и v в см^3 b выражается в $\text{см}^3/\text{г}$, a — в $\frac{\text{атм. см}^6}{\text{г}^2}$. *

§ 47. Теория соответственных состояний. Выразим значения p , v и T в (97) через доли критических значений:

$$\left. \begin{aligned} \text{или} \quad p &= \pi p_c; \quad v = \varphi v_c; \quad T = \vartheta T_c \\ \pi &= \frac{p}{p_c}; \quad \varphi = \frac{v}{v_c}; \quad \vartheta = \frac{T}{T_c}. \end{aligned} \right\} 101$$

π , φ и ϑ известны под названием *приведенных давления, объема и температуры*. Тогда формула (97) примет вид:

$$\left(\pi p_c + \frac{a}{\varphi^2 v_c^2} \right) (\varphi v_c - b) = R \vartheta T_c$$

подставив значения a , b и R из (100а) и сократив, получим:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\vartheta. \quad 102$$

Все характеристические константы (a , b и R) исчезли, и уравнение справедливо для любого вещества, при условии постоянства состава молекул в исследуемых пределах температуры и давления.

Уравнение (102) называется *приведенным уравнением*. Состояния веществ, характеризуемые одинаковыми величинами π , φ и ϑ , называются *соответственными состояниями*.

Многие уравнения помимо (97) приводят к закону соответственных состояний, хотя частный вид уравнения, соответствующего (102), изменяется от случая к случаю. Общая форма закона соответственных состояний утверждает, что все вещества ведут себя одинаково при тех же значениях π , φ и ϑ . Это утверждение приблизительно справедливо.

Наиболее общей формой уравнения состояния является:

$$F(p, v, T, c_1, c_2, c_3, \dots) = 0, \quad 103$$

где c_1, c_2, \dots — константы, характерные для данного вещества, включая сюда молекулярный вес, так как R одинаково лишь для эквимолекулярных количеств. В критической точке два уравнения (99) позволяют нам выразить три константы (в 103) через критические данные. Если получаемое при этом уравнение является приведенным, оно не должно содержать кон-

стант, характерных для вещества, следовательно (103) может содержать лишь три таких константы. В этом случае оно всегда может быть написано в форме:

$$f(p, v, T, p_c, v_c, T_c) = 0,$$

и так как оно должно быть независимо от принятых единиц, то его надо привести к виду $\Phi\left(\frac{p}{p_c}, \frac{T}{T_c}, \frac{v}{v_c}\right)$ или

$$\Phi(\pi, \varphi, \theta) = 0. \quad 104$$

Следовательно уравнение состояния приводит к закону соответственных состояний в тех случаях, когда оно содержит три характеристических постоянных и имеет критическую точку. Уравнения, содержащие более трех критических констант (например Клаузиуса и Во я), принимают во внимание отклонения от закона соответственных состояний.

Опыты для проверки закона соответственных состояний были проделаны Амага (1896) и Рава (1897). Рава наносил на график логарифмы давлений и объемов для различных веществ при различных температурах:

$$\log \varphi = \log v - \log v_c = \log v - \text{const}$$

и аналогично

$$\log \pi = \log p - \log p_c = \log p - \text{const}.$$

Теоретические значения логарифмов φ и π по (102) для различных значений θ также были нанесены на отдельный график. Наблюдаемые величины $\log p$ и $\log v$ наносились на лист прозрачной бумаги, и последний накладывался на лист с теоретическими кривыми. Так как переход $\log p$ к $\log \pi$ и от $\log v$ к $\log \varphi$ требует простого прибавления постоянной величины, то две системы кривых должны совместиться при смещении одного листа относительно другого параллельно осям p и v . Приводилась к совмещению критическая точка, и было найдено, что обе системы кривых не совпадали, но взаимно пересекались. Следовательно приведенное уравнение Ван дер Ваальса неточно. Чрезвычайно тщательные исследования Юнга показали, что даже закон соответственных состояний не вполне верен.

Другим методом проверки теории соответственных состояний, выведенной из уравнения Ван дер Ваальса, пользовался Юнг (1900). Уравнение (100а) дает:

$$\frac{RT_c}{p_c v_c} = \frac{18}{3} = 2,67.$$

Если ρ_c выражено в атмосферах, v_c в $\text{см}^3/\text{г}$, тогда $R = \frac{82,1}{M}$,

и если $\rho_c = \frac{1}{v_c} =$ плотности в $\text{г}/\text{см}^3$, то

$$\frac{RT_c}{\rho_c v_c} = \frac{82,1}{M} \cdot \frac{\rho_c T_c}{\rho_c} = 2,67.$$

Д. Бергло (уравнение) принимает $\frac{RT_c}{\rho_c v_c} = \frac{32}{9} = 3,56$.

Опытная величина найдена равной 3,75 (15/4) для большинства веществ; для аргона — 3,424, для кислорода — 3,419, для азота — 3,421, для ксенона — 3,605. Уравнение Ван дер Ваальса и в этом случае количественно не выполняется.

Если мы предположим, что $v = v_0 = b$ при $T = 0$, тогда из отношения $v_c = 3b$, выведенного из уравнения Ван дер Ваальса, мы найдем, что $\frac{v_c}{v_0} =$

$= 3$. Значение этого отношения может быть вычислено с помощью эмпирической закономерности, найденной Кайете и Матпасом (1886), известной под именем закона прямолинейного диаметра. Если ρ_f и ρ_g — плотности жидкости и насыщенного пара в равновесии с ней, тогда $\frac{\rho_f + \rho_g}{2}$ являются линейной функцией температуры. Если ρ_f и ρ_g изображены как функции температуры, то геометрическим местом точек, делящих пополам прямые, соединяющие ρ_f и ρ_g , будет прямая линия (рис. 19):

$$\frac{1}{2} (\rho_f + \rho_g) = \rho_0 - \alpha t, \quad 105$$

где ρ_0 — средняя плотность жидкости и пара при 0° . При критической температуре $\rho_f = \rho_g = \rho_0 + \alpha t_c$. Если прямая экстраполируется до $T = 0$, величина ρ будет равна половине плотности жидкости при абсолютном нуле, так как плотность пара будет равна нулю. Таким образом было найдено, что $\frac{v_c}{v_0}$ равно трем, а меняется от 3,6 до 4. Уравнение Бергло

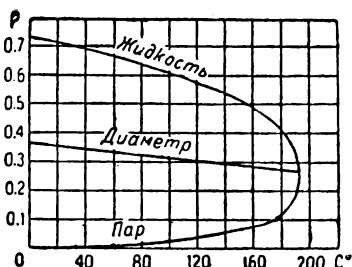


Рис. 19.

(§ 51) дает $\frac{v_c}{v_0} = 4$, т. е. находится в лучшем согласии с фактами.

§ 48. Правило Максвелла. Теоретическая изотерма (рис. 18, § 45), даваемая уравнением Ван дер Ваальса или другим характеристическим уравнением, приводит к трем значениям v для данной пары значений p и T (§ 46). Реальная изотерма представлена двумя крайними участками, характерными для однородных жидкости и пара, и горизонтальным участком abc , который отвечает двум фазам, т. е. гетерогенной системе.

Если вещество совершит замкнутый изотермический цикл $adbca$, то совершенная работа будет равна нулю по (44), так как работа = площади петли = $-(\text{площади } adb) + (\text{площади } bca) = 0$. Следовательно площадь abd = площади bca , очевидно, что линия гетерогенных состояний должна пересечь теоретическую изотерму так, чтобы замкнуть сверху и снизу равные площади. Этот вывод, определяющий положение ac на каждой изотерме, был впервые дан Максвеллом.

§ 49. Упругости пара. Уравнение состояния приложимо только к однородным состояниям, но с помощью правила Максвелла (§ 48) оно может быть приложено и к гетерогенной системе жидкости, находящейся в равновесии с паром. Предположим, что система переходит от состояния a к состоянию c (рис. 18, § 46), один раз по теоретической изотерме $adbca$ (однородная система), другой раз по реальной изотерме ac (гетерогенная система) и давление $p_0 = \text{const}$. Работы, совершенные на двух путях, равны, так как температуры постоянны:

$$\int_{v_f}^{v_g} p dv = p_0(v_g - v_f), \quad 106$$

или

$$\int_{\varphi_f}^{\varphi_g} \pi d\varphi = \tau_0(\varphi_g - \varphi_f), \quad 107$$

где τ_0 — приведенное давление пара $\frac{p}{p_c}$.

Если в интеграл (107) подставить выражение π из приведенного уравнения состояния, то интегрированием получим:

$$f(\tau_0, \varphi_f, \varphi_g, \vartheta) = 0. \quad 108$$

Если приведенное уравнение будет приложено к одной

жидкости или к одному только пару, то получится еще два уравнения:

$$f(\pi_v, \varphi_f, \theta) = 0, \quad 109$$

$$f(\pi_v, \varphi_g, \theta) = 0. \quad 110$$

Из этих трех уравнений можно определить π_v , φ_f , φ_g как функции приведенной температуры

$$\pi_v = f_1(\theta); \quad \varphi_g = f_2(\theta); \quad \varphi_f = f_3(\theta). \quad 111$$

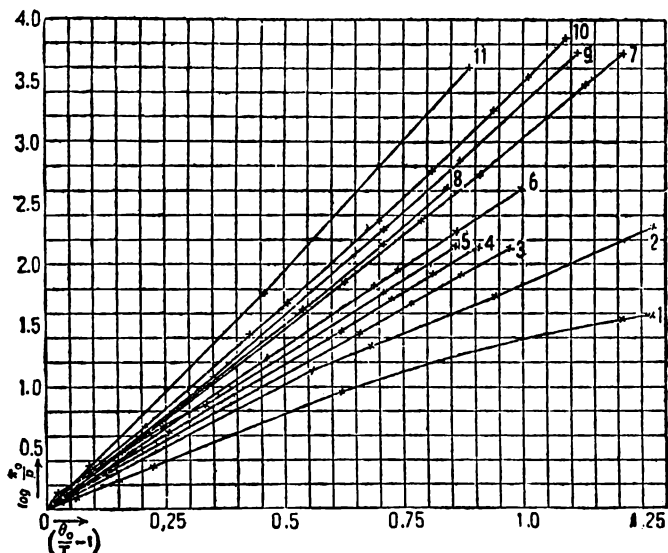


Рис. 20.

Таким образом приведенные давления пара, объемы пара и жидкости должны быть одинаковы для всех веществ при равных приведенных температурах.

Большое количество опытов, произведенных Юнгом, показало, что для нормальных жидкостей это выполняется, хотя и не совсем точно, в то время как «ассоциированные» жидкости обнаруживают большие отклонения. Вывод, требующий совпадения кривых приведенных давлений пара для нормальных веществ, $\pi_v = f_1(\theta)$, проверялся Бинджемом (1906) путем исследования кривых $\log \frac{p_c}{p} = f\left(\frac{T_c}{T} - 1\right)$. Оказалось (рис. 20), что кривые дают по мере приближения к $T=0$ все

большо отклонения. Повидимому можно разбить вещества на три группы: 1) с малой молекулой и низкой критической температурой; водород и гелий; 2) нормальные вещества, как бензол и эфир; 3) «ассоциированные» вещества, как вода и спирт. Ван дер Ваальс предложил для давления парожидкости эмпирическое уравнение:

$$\log \frac{p_c}{p} = a \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right), \quad 112$$

где a — константа, очень близкая к 3,0. Вышеприведенные кривые показывают, что a изменяется от вещества к веществу и что уравнение лишь приблизительно справедливо, так как кривые не являются прямыми линиями.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона (80) при подстановке (101) примет вид:

$$\frac{\lambda_c}{T_c} = \frac{p_c v_c}{T_c} \cdot \frac{d\pi}{d\vartheta} (\vartheta_0 - \vartheta_l), \quad 113$$

но по Ван дер Ваальсу (100а): $\frac{p_c v_c}{T_c} = \frac{3R}{8}$, по Берглю

(129с): $\frac{p_c v_c}{T_c} = \frac{9R}{32}$, следовательно при соответственных темпе-

ратурах $\frac{\lambda_c}{T_c}$ должны быть равны для всех веществ. По Гульдбергу (1890) точки кипения под атмосферным давлением приблизительно равны двум третям критической температуры,

следовательно, если T — точка кипения, $\frac{\lambda_c}{T_0}$ должно быть одинаково для всех веществ. Это утверждение известно как *правило Трутона*.

Величина $\frac{\lambda_c}{T_0}$ равна для нормальных веществ приблизительно 21. Если подставить однако в уравнение (113) величины из уравнения Ван дер Ваальса, то $\frac{\lambda_c}{T_0}$ должно быть равным 10,8.

Нернст предложил две модификации правила Трутона:

$$\frac{\lambda_c}{T_0} = 9,5 \log T_0 - 0,007 T_0, \quad 114$$

и

$$\frac{\lambda_0}{T_0} = 8,5 \log T_0. \quad 115$$

Биндгем предложил:

$$\frac{\lambda_c}{T_0} = 17 + 0,011 T_0. \quad 116$$

По аналогии с правилом Трутона можно ожидать, что частные от деления молекулярных теплот возгонки и диссоциации на абсолютные температуры, при которых давления равны 1 ат, будут постоянны. Де Форкран показал, что это соблюдается довольно точно; величины констант соответственно равны 30 и 32. Нернст предложил для диссоциации карбонатов следующее уравнение:

$$\frac{\lambda_d}{T_0} = 4,571 (1,75 \log T_0 + 3,2), \quad 117$$

дающее для широких пределов температур величину 32.

§. 50. Уравнение Бертло. Вместо уравнения Ван дер Ваальса Бертло предложил другое, в котором константа a заменена $\frac{a}{T}$, т. е. зависит от температуры:

$$\left(p + \frac{a}{T v^2}\right)(v - b) = RT. \quad 118$$

Это уравнение дает чрезвычайно близкое совпадение с опытом при давлениях, не превышающих нескольких атмосфер. Будучи написано в виде:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T v^2},$$

оно даст при дифференцировании

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b} + \frac{a}{v^2 T^2}. \quad 119$$

Таким образом термический коэффициент упругости β зависит от температуры, что не вытекает из уравнения Ван дер Ваальса, но найдено на опыте.

Величины a и b могут быть выражены через критические константы по методу, данному в § 46, причем a теперь заменяется через $\frac{a}{T_c}$;

$$a = 3p_c v_c^3 T_c; \quad b = \frac{v_c}{3}; \quad R = \frac{8p_c v_c}{3T_c}. \quad 120$$

Но вместо этих уравнений Бертло пользуется следующими эмпирическими отношениями, дающими лучшие результаты на практике:

$$a = \frac{16}{3} p_c v_c^2 T_c; \quad b = \frac{v_c}{4}; \quad R = \frac{32}{9} \cdot \frac{p_c v_c}{T_c}. \quad 121$$

Подставляя (121) в (116), мы получим приведенное уравнение Бертло, также как в § 47:

$$\left(\pi + \frac{16}{3} \cdot \frac{1}{\vartheta \vartheta^2} \right) \left(\varphi - \frac{1}{4} \right) = \frac{32}{g} \vartheta, \quad 122$$

которое справедливо для любой массы газа.

Более подробное исследование показывает, что уравнение Бертло для давлений ниже 5 ат дает достаточно точные результаты. Но при более высоких давлениях оно становится гораздо менее точным: при таких давлениях приходится пользоваться другими уравнениями с гораздо меньшей уверенностью. ¹

Задачи.

1. Величины a и b , отнесенные к 1 молю метилamina (давление в миллиметрах, объем в метрах) равны: $a = 5620$ и $b = 0,061$. Найти величины a и b , выраженные в см^3 и атмосферах. Найти величину R в уравнении Ван дер Ваальса в обоих случаях.

2. Критическая температура аммиака — 130° , критическое давление 115 ат. Найти величины a и b в уравнении Ван дер Ваальса с указанием единиц и начертить изотермы для 17, 130 и 160° .

3. Величины a и b для азота: $a = 1660$, $b = 1,32$ (отнесенные к 1 г, 1 см^3 и 1 ат). Найти t_c , p_c и v_c .

4. t_c для эфира равно $193,8^\circ$; $p_c = 2706 \text{ см Нг}$. Вычислить константы a и b (Ван дер Ваальса) для эфира и из них критическую плотность.

5. Начертить ряд изотерм для CO_2 , используя уравнение:

$$\left(p + \frac{0,00874}{v^2} \right) (v - 0,0023) = 1,00642 \frac{T}{273}.$$

6. Найти величины a и b уравнения Ван дер Ваальса для следующих веществ, выраженные в граммах, атмосферах и литрах:

	H_2	N_2	CO_2	NH_3	SO_2
$p_c \text{ ат}$	20	33	73	115	78,9
t_c°	— 234,5	— 146	31,1	130	155,4

¹ См. А. Эйкен, loc. cit. § 22.

7. Величины $\frac{p^0}{RT}$ на моль SO_2 при 0° равны 0,9973 при $p = 0,1 \text{ ат}$ и 0,9759 при $p = 1 \text{ ат}$. Плотность при нормальных условиях ($0^\circ, 1 \text{ ат}$) 2,9266 г/л. Найти атомный вес серы ($0 = 16$) (см. §§ 39, 51).

8. Удельный объем насыщенного пара $\text{SnCl}_4 = 78,4$ при 130° и $22,0$ при 190° , в то время как удельный объем жидкого $\text{SnCl}_4 = 0,5866$ и $0,5696$ при тех же температурах. Критическая плотность $\text{SnCl}_4 = 0,7423$ г/см³; найти критические температуру и давление и затем величины a и b уравнения ван дер Ваальса для этого вещества.

9. Начертить прямоугольный диаметр Кайете п Матнаса для эфира из следующих величин; d — плотность жидкости или пара при температуре t° .

d	t°	d	t°	d	t°
0,0952	172,6°	0,2231	191,05	1,3593	190,8
0,1167	182,15	0,2558	194,5	0,3734	188,9
0,1389	187,15	0, 8+3	194,1	0,3844	187,3
0,1822	192,3	0,3094	193,5	0,4456	175,7
				0,4608	169,3

Показать, что критическая температура $194,4^\circ$ (что согласуется с опытной величиной, наблюдаемой Юнгом).

10. В случае нормального пентана при 0° плотности жидкости и пара 0,6454 и 0,0008. При 190° эти величины равны 0,3445 и 0,1261. Критическая температура $197,2^\circ$. Найти критическую плотность (Юнг дает величину 0,2323).

11. По Зайончевскому упругость пара SO_2 равна 60 ат при $T = 412,9^\circ$; упругость пара эфира $28,4 \text{ ат}$ при $T = 445,8^\circ$. Критические константы для SO_2 : $T_c = 423,4^\circ$, $p_c = 78,9 \text{ ат}$; для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$: $T_c = 463^\circ$; $p_c = 36,9 \text{ ат}$. Проверить уравнение $\pi_v = f(\delta)$.

12. Константы уравнения Ван дер Ваальса для анлилина: $b = 137$ и $a = 26,6 \cdot 10^6$ (давление выражено в атмосферах и объем в кубических сантиметрах). Начертить кривую превращения для анлилина.

13. Начертить кривую превращения для аммиака; даны: $a = 4,05$ и $b = 36,4 \cdot 10^{-3}$ (объем выражен в литрах, давление в атмосферах).

14. Критические данные для CO_2 : $T_c = 304^\circ$, $p_c = 73 \text{ ат}$, $a = 3,61 \cdot 10^6$, $b = 42,8$ (ат, см³). Амага нашел следующие отношения между p и v для этого газа:

$t^\circ = 40^\circ$		$t^\circ = 80^\circ$	
объем	$p \text{ ат}$	объем	$p \text{ ат}$
1	1,148	1	1,295
0,024	39,0	0,024	46,6
0,013	59,7	0,0164	63,0
0,010	68,6	0,010	91,3
0,0058	83,1	0,0058	123,8
0,0032	98,0	0,0025	346,0
0,002	470,0		

Проверить приведенное уравнение Ван дер Ваальса с помощью приведенных данных.

15. Точка кипения CCl_4 , нормального пентана и уксусной кислоты $76,7^\circ$, $36,2^\circ$ и $118,5^\circ$. Скрытые теплоты найдены Юнгом:

	80°	140°	200°
CCl_4	46,00	39,92	32,61 кал/г
n-пентан	75,33	56,58	37,8 »
уксусная кислота	91,59	91,83	85,55 »

Найти значение константы Трутона для этих трех веществ.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ.

§ 51. Растворы газов в жидкостях. Количество газа, растворенного в жидкости и находящегося в равновесии со свободным газом, зависит от: 1) химического характера газа и жидкости, 2) от давления и 3) от температуры. Зависимость от давления выражается *законом Генри*: количество газа, растворимое в жидкости при данной температуре, пропорционально давлению. *Дальтон* в 1803 г. нашел, что, в случае смеси газов, растворимое количество каждого из газов не зависит от присутствия остальных и пропорционально давлению (§§ 80, 84) газа в смеси, находящейся в равновесии с жидкостью.

Давление газа пропорционально концентрации $c = \frac{n}{v} =$
 $=$ числу молей в литре. Уравнение (57а) может быть написано в виде:

$$p = cRT. \quad 123$$

По закону Генри (концентрация в растворе): (концентрацию в газовом пространстве) $= \text{const}$. Это отношение (при данной температуре) определяется *Оствальдом* как растворимость S газа в жидкости.

Приведем моль газа, занимающий объем v_0 при давлении p_0 в соприкосновении с объемом жидкости V в цилиндре под поршнем. Требуется найти давление p после изменения объема

газа, находящегося в соприкосновении с жидкостью, до α , принимая объем жидкости постоянным. Мы имеем: $p_0 v_0 = RT$ и $p x = nRT$, где n — количество молей газа, нерастворившегося и $(1 - n)$ — растворившегося в жидкости.

$$S = \frac{\text{концентрация в жидкости}}{\text{концентрация в газе}} = \frac{1 - n}{V} \bigg/ \frac{n}{\alpha} =$$

$$= \frac{(1 - n)\alpha}{nV} = \frac{p_0 v_0 - p x}{p V}, \quad (124)$$

а так как $p x = n p_0 v_0$, то

$$p = \frac{p_0 v_0}{\alpha + S V}. \quad (125)$$

Если $x = 0$, $V = \frac{p_0 v_0}{p S}$ — наименьшему объему жидкости, необходимому для растворения 1 моля газа при давлении p .

Таким образом из (124) $S = \frac{p_0 v_0}{p V} = \frac{\text{концентрация в жидкости}}{\text{концентрация в газе}}$.

§ 52. Осмотическое давление. Некоторые перепонки обнаруживают избирательную проницаемость по отношению к растворенным веществам. Так ферроцианид меди, осажденный на стенках пористого сосуда, пропускает воду, но не растворенный сахар, или другие вещества. Если жидкий раствор, например сахара, отделен от чистого растворителя такой *избирательно-проницаемой перегородкой* и если π, π' — давления, под которыми должны находиться соответственно растворитель и раствор в состоянии равновесия (рис. 21), то $\pi' - \pi = P_{\pi, T}$ определяется как *осмотическое давление раствора* при данной температуре и при растворителе, находящемся под давлением π . Оно не зависит от природы перегородки, лишь бы последняя обладала совершенной избирательной проницаемостью.

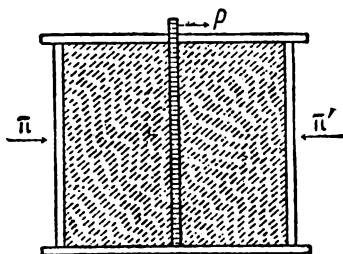


Рис. 21.

Рассмотрим два идентичных раствора, отделенных от чистого растворителя перегородками $[\alpha]$ и $[\beta]$ и находящихся под давлениями P_α и P_β . Тогда на перемещение перегородки $[\alpha]$, при которой из раствора выделяется объем растворителя dV , затрачивается внешними силами работа $P_\alpha dV$. Отделенный

растворитель смешиваем с раствором через перегородку $[\beta]$, причем совершенная системой работа равна $P_\beta dV$. Таким образом мы получаем изотермический цикл, следовательно по (44) $P_\alpha dV - P_\beta dV = 0$ и $P_\alpha = P_\beta$.

Законы осмотического давления впервые были исследованы с точки зрения термодинамики Вант Гоффом. Нижеприведенные рассуждения принадлежат лорду Релею; полная теория для растворов всех концентраций дана А. В. Портером.

Рассмотрим 1 моль газа и объем V растворителя, необходимый для растворения всего газа при давлении p_0 . Пусть объем газа при p_0 равен v_0 . Тогда $S = \frac{v_0}{V}$. Газ

может быть обратимо растворен в растворителе путем обратимого расширения до очень большого объема и последующего растворения при давлении, возрастающем постепенно так, что в каждый момент давление газа соответствует, по закону Генри, растворенному количеству. Последние следы газа переходят в раствор под давлением p_0 . Заклучим газ и жидкость в цилиндр, снабженный непроницаемым поршнем α , закрепленный диафрагмой β , проницаемой для газа, но не для жидкости, поршнем γ , проницаемым для жидкости, но не для растворенного газа, и непроницаемой перегородкой δ , которая может по желанию быть размещена над β (рис. 22); совершим теперь следующий изотермический и обратимый процесс.

Рис. 22.

1. Расширяем газ до очень большого объема x , причем δ находится над β . Давление p в любой момент расширения равно $\frac{p_0 v_0}{x}$; работа, совершаемая газом при расширении:

$$\int_{v_0}^x p dv = p_0 v_0 \int_{v_0}^x \frac{dx}{x} = p_0 v_0 \ln \frac{x}{v_0}. \quad 126$$

2. Удалив δ , растворяем газ, производя давление на α (при растворении газа жидкость не изменяет объема, β и γ сохраняют свое положение). Давление в каждый момент дается уравнением (125); совершенная газом работа:

$$\int_x^0 p dv = - \int_0^x p dv = p_0 v_0 \int_x^0 \frac{dx}{x + SV} = - p_0 v_0 \ln \frac{x + SV}{SV}.$$

Вся работа, затраченная на растворение газа, равна:

$$p_0 v_0 \left\{ \ln \frac{x + SV}{SV} + \ln \frac{v_0}{x} \right\} = p_0 v_0 \left\{ \ln \frac{x + SV}{x} + \ln \frac{v_0}{SV} \right\} \rightarrow 0,$$

так как $v_0 = SV$ и $\frac{x + SV}{x} \rightarrow 1$ при $x = \infty$. Газ растворился

обратно без затраты работы.

Поднимаем одновременно α и γ соответственно на объемы v_0 и V так, что раствор сохраняет свой состав; при этом совершается работа $p_0 v_0 - PV$.

Цикл завершен, следовательно по (44):

$$PV = p_0 v_0 = RT. \quad 127$$

Для n молей газа $p_0 v_0 = nRT$ и $PV = nRT$ или:

$$P = RT \cdot \frac{n}{V} = cRT. \quad 128$$

Уравнение (127), справедливое для всех температур, показывает, что законы осмотического давления для разбавленных растворов формально идентичны с законами идеальных газов. *При постоянной температуре осмотическое давление пропорционально концентрации или обратно пропорционально объему (закон Бойля); при постоянном объеме осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре (закон Гей-Люссака и Шарля); и так как константа R в обоих случаях одна и та же, то эквимольные количества разных веществ, растворенные в равных объемах любого растворителя, производят равные осмотические давления (закон Авогадро).* Предполагается, что молекулярный вес растворенного в различных растворителях вещества один и тот же, что не всегда имеет место. Так как мы можем приписать некоторую летучесть в той или иной мере каждому веществу, то доказательство является совершенно общим.

Опыты Перрена и других приводят к предположению, что причина давления одна и та же и для газов и для ра-

створов, а именно молекулярная бомбардировка. Этот вопрос лежит за пределами термодинамики, которая дает возможность вывода законов осмотического давления независимо от какого-либо механизма этого явления. Прямые измерения осмотического давления водных растворов, произведенные Пфеффером, позднее Беркли и Гартли, а также Морзе, показывают хорошее согласие (§ 128) при малых концентрациях ($c < 0,1$); с увеличением c наблюдаемое осмотическое давление все более и более превышает вычисленные величины. А. В. Портер показал, что формула для идеальных газов может быть заменена формулой Хирна (§ 45): $P(V-b) = RT$ в качестве второго приближения. Формула Хирна истолковывается им с помощью гидратации.

§ 53. Упругость пара разбавленных растворов. Пусть раствор содержит w граммов нелетучего растворенного вещества и W граммов летучего растворителя. Если m и M — соответственно молекулярные веса растворенного вещества и растворителя, то количества наличных молей: $n = \frac{w}{m}$ и $N = \frac{W}{M}$.

Пусть имеется еще дополнительная масса чистого растворителя W' граммов или $N' = \frac{W'}{M}$ молей, причем N' мало по сравнению с N . Упругости пара чистого растворителя и раствора соответственно равны p_0 и p .

N' молей растворителя изотермически и обратимо прибавляются к раствору следующим образом:

1. N' молей растворителя изотермически и обратимо испаряются под давлением p_0 . Если $v' =$ объему жидкости и $V' =$ объему пара, то при испарении совершается работа:

$$A_1 = p_0(V_0' - v') = (\text{приблизительно}) p_0 V_0' = N' RT,$$

если пар подчиняется газовым законам.

2. N' молей пара расширяются изотермически и обратимо от давления чистого растворителя p_0 до давления пара раствора (при той же температуре T) p . При этом совершается работа:

$$A_2 = N' RT \ln \frac{V'}{V_0'} = N' RT \ln \frac{p_0}{p},$$

где V_0' и V' — объемы пара (соответственно) при давлениях p_0 и p .

3. Пар приводится в соприкосновение с раствором, с которым он теперь находится в равновесии, и сгущается под давлением p , которое в продолжение процесса заметно не ме-

няется, поскольку N' мало по сравнению с N . Совершается работа:

$$A_3 = -p(V' + \Delta v) = (\text{приближенно}) -pV' = -N'RT,$$

где Δv — увеличение объема раствора, которым мы пренебрегаем по сравнению с V' .

Процесс закончен. Вся работа, совершенная в продолжение процесса:

$$A_1 + A_2 + A_3 = N'RT + N'RT \ln \frac{p_0}{p} - N'RT = N'RT \ln \frac{p_0}{p}.$$

Если $N' = 1$, то работа, совершенная при переносе одного моля растворителя в раствор:

$$A = RT \ln \frac{p_0}{p}. \quad 129$$

Так как растворитель и раствор смешиваются самопроизвольно (сами собой), то, по принципу рассеяния энергии (§ 60), работа эта положительна; значит $p_0 > p$, т. е. упругость пара раствора меньше упругости пара чистого растворителя при той же температуре.

N' молей растворителя могут быть снова отделены от раствора с помощью полупроницаемой перегородки. Заклучим раствор в цилиндр, снабженный поршнем, пронцаемым только для чистого растворителя, и доведем давление на раствор до величины осмотического давления P . Так как раствор почти несжимаем, работа, совершенная при этом, ничтожна. Затем приводим перегородку в соприкосновение с растворителем, с которым раствор под давлением P находится в равновесии, и вытесняем из раствора через перегородку N' молей растворителя. Давление в течение процесса остается постоянным, если N' мало сравнительно с N .

Совершаемая работа равна $-P\Delta v$. Но теперь система находится в начальном состоянии, следовательно по (44) полная работа равна 0, отсюда:

$$P\Delta v = N'RT \ln \frac{p_0}{p}. \quad 130$$

Но Δv — объем N' молей растворителя (полный объем раствора по прибавлении N' молей растворителя принимается равным сумме объемов первоначального раствора и прибавленного растворителя). Если в объеме Δv содержится n' молей растворенного вещества, то по (128):

$$P\Delta v = n'RT = N'RT \ln \frac{p_0}{p},$$

откуда

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{n'}{N'} = \frac{\text{число молей растворенного вещества}}{\text{число молей растворителя}}. \quad 131$$

По $\ln \left(\frac{p_0}{p} \right) = \ln \left(1 + \frac{p_0 - p}{p} \right) = \frac{p_0 - p}{p}$ при малых $p_0 - p$,

т. е. для разбавленных растворов. Отсюда

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{n'}{N'}$$

или (опуская штрихи)

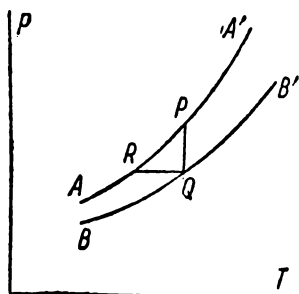
$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n}. \quad 132$$

Этот закон был экспериментально найден Раулем в 1886 г. Зависимость между p_0 и p была термодинамически выведена независимо Гуп и Шапероном в 1888 и Аррениусом в 1889 г. N' относится к числу молей пара, перенесенного в раствор, т. е. содержит в себе молекулярный вес пара растворителя; указаний же на молекулярный вес жидкого растворителя в этих выводах не имеется.

В очень разбавленных растворах можно пренебречь n по сравнению с N , тогда

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N}. \quad 133$$

§ 54. Точка кипения разбавленных растворов. Пусть AA' и BB' (на рис. 23) изображают (соответственно) части кривых упругости пара растворителя и раствора. Тогда по (132) относительное понижение упругости пара $\frac{p_0 - p}{p_0}$ не зависит от температуры (закон фон Бабо, § 95). Проведем PQ и QR , параллельные осям, тогда $PQ = RQ \operatorname{tg} PRQ$ или



$$p_0 - p = \Delta T \operatorname{tg} PRQ, \quad 134$$

где ΔT — повышение точки кипения раствора под давлением p ,

Рис. 23.

равным ординате RQ . Если RQ мало, то

$$\operatorname{tg} PRQ = \frac{dp}{dT} \text{ для чистого растворителя} = \frac{p_0 \lambda_c}{RT_0^2}$$

по (82), причем T_0 — точка кипения чистого растворителя; подставляем это значение $\operatorname{tg} PRQ$ в (134), делим обе стороны выражения на p_0 , получаем:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\lambda_c \Delta T}{RT_0^2} = \frac{\lambda_c \Delta T}{2T_0^2}, \quad 135$$

откуда с помощью (132)

$$\frac{n}{N+n} = \frac{\lambda_c \Delta T}{RT_0^2} = \frac{\lambda_c \Delta T}{2T_0^2}, \quad 136$$

где λ_c и R выражены в *калориях* $R = 1,987 \infty 2$. Таким образом для 1 моля растворенного вещества в 100 молях растворителя

$$E = \Delta T = 0,02 \frac{T_0^2}{\lambda_c}; \quad 137$$

E — молекулярное повышение точки кипения, выраженное через свойства чистого растворителя. Уравнение (137), выведенное Вант Гоффом в 1887 г., подвергнуто проверке Бекманом в 1889 г. Оно является основанием для одного из методов определения молекулярных весов.

Если $p_0 - p$ слишком велико для предположения, что $\operatorname{tg} PRQ = \frac{dp}{dT}$, то можно интегрировать (82), предполагая λ_c постоянным:

$$\ln p = -\frac{\lambda_c}{RT} + \text{const},$$

где p — упругость пара чистого растворителя в точке кипения T раствора. В точке кипения T_0 растворителя ($p_0 = 1 \text{ ат}$)

$$\ln p_0 = -\frac{\lambda_c}{RT_0} + \text{const},$$

следовательно

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{n}{N} \text{ (прибл.)} = \frac{\lambda_c}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] = \frac{\lambda_c}{RTT_0} \Delta T. \quad 138$$

Полагая приближенно $TT_0 = T_0^2$, мы получим (137).

§ 55. Вычисление осмотического давления. Положим в уравнении (130) $N' = N$; если M и ρ — молекулярный вес и плотность растворителя, то после подстановки в (130) получим:

$$P = \frac{\rho}{M} \cdot R T \ln \frac{p_0}{p}. \quad 139$$

Для получения P в атмосферах необходимо выразить объем в литрах и положить $R = 0,082$ л-атм. Тогда

$$P = \frac{0,082 \cdot 1000 \rho T}{M} \ln \frac{p_0}{p}. \quad 140$$

Из (138) и (139), имея $\frac{\lambda_e}{M} = L_e$ и $T - T_0 = \Delta T$, получаем:

$$\frac{P}{\rho L_e} = \frac{\Delta T}{T_0}. \quad 141$$

Выражая L_e в литро-атмосферах (L_e кал = $\frac{L_e}{24,2}$ л-атм) и с помощью (140), получаем P в атмосферах:

$$P = \frac{\Delta T \cdot 1000 \rho L_e}{24,2 T_0} \text{ атм}. \quad 142$$

§ 56. Точки замерзания разбавленных растворов. Точкой замерзания раствора является температура, при которой раствор находится в равновесии с замерзшим растворителем («льдом»). Предполагается, что при замерзании выделяется чистый растворитель, что обычно и наблюдается. Следовательно упругость пара раствора в точке замерзания должна быть равна упругости пара твердого растворителя при той же температуре (Гульдберг, 1870).

Кривые упругости пара раствора и льда должны пересечься в точке замерзания. Но кривая упругости пара раствора лежит ниже кривой упругости пара растворителя на всем их протяжении и, так как последняя пересекает кривую упругости пара льда в точке замерзания чистого растворителя, то кривая упругости пара раствора должна пересечь кривую для льда при температуре ниже точки замерзания чистого раство-

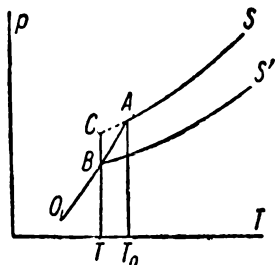


Рис. 24.

рителя. Таким образом точка замерзания растворителя понижается с прибавлением растворенного вещества.

На рис. 24 OA и AS изображают соответственно кривые упругости пара льда и растворителя, BS' — кривую для разбавленного раствора, AC — кривая упругости пара переохлажденной жидкости. T_0 — точка замерзания чистого растворителя, T — раствора.

$$\text{Для } CS \text{ мы имеем } \frac{d \ln p_e}{dT} = \frac{\lambda_e}{RT^2}, \text{ для } OA - \frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\lambda_s}{RT^2};$$

p_e и p_s — упругости пара жидкости и твердого тела, λ_e и λ_s — молекулярные скрытые теплоты испарения и возгонки. Предполагается, что пар подчиняется газовым законам, что справедливо с достаточной точностью вследствие незначительности давлений. Принимая λ_e и λ_s постоянными, имеем:

$$\ln p_e = -\frac{\lambda_e}{RT} + c' \text{ и } \ln p_s = -\frac{\lambda_s}{RT} + c'',$$

где c' и c'' — константы.

При T_0 $p_e = p_s = p_0'$ — общей упругости паров льда и жидкого растворителя. Таким образом:

$$\ln p_0' = -\frac{\lambda_e}{RT_0} + c' \text{ и } \ln p_0' = -\frac{\lambda_s}{RT_0} + c'',$$

откуда

$$\ln \frac{p_s}{p_0} = -\frac{\lambda_s}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \text{ и } \ln \frac{p_e}{p_0} = -\frac{\lambda_e}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

и

$$\ln \frac{p_e}{p_s} = \frac{\lambda_s - \lambda_e}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right),$$

по $p_e = p_0 =$ упругости пара переохлажденного растворителя в C , $p_s = p =$ упругости пара раствора в точке замерзания, $\lambda_s - \lambda_e = \lambda_f =$ молекулярной теплоте плавления,¹ следовательно:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{\lambda_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \frac{\lambda_f}{RTT_0} \Delta T. \quad 143$$

¹ Это отношение является строго справедливым в тройной точке, в которой сосуществуют при одних и тех же температуре и давлении три фазы. В этом случае, если L_e , L_f , L_s — скрытые теплоты испарения, плавления и возгонки; v_l , v_s и v_g — удельные объемы жидкости, твердого тела и пара; p_0 — равновесное давление; U_l , U_s и U_g — внутренние энергии, то $L_e = U_g - U_l + p_0(v_g - v_l)$; $L_s = U_g - U_s + p_0(v_g - v_s)$; $L_f = -U_l - U_s + p_0(v_l - v_s)$, откуда $L_s = L_e + L_f$. Величина L_f обычно относится к $p=1$ ат. Но величина $p(v_l - v_s)$ так мала по сравнению с L_f , что необходимо очень высокое давление для того, чтобы разница сделалась заметной.

Уравнение (165) выведено Гульдбергом (1870), который принимал во внимание зависимость λ_f от T , пренебрегаемую нами вследствие ее малой величины. Если λ_f выражено в калориях, то $R = 1,987 \infty 2$.

Комбинируя (143) и (139), находим:

$$\frac{P}{\rho L_f} = \frac{\Delta T}{T_0}, \quad 144$$

где $L_f = \frac{\lambda_f}{M}$ и $\Delta T = T_0 - T$ равно понижению точки замерзания. Из (141) имеем:

$$P = \frac{\Delta T \cdot 1000 \rho L_f}{24,2 T_0} \text{ ат.} \quad 145$$

Экспериментальный метод определения молекулярных весов с помощью точек замерзания дан Раулем и разработан в современном виде Бекманом.

Рауль выражал свои результаты через *молекулярное понижение* Δ для 1 моля растворенного вещества в 100 г растворителя. Объем растворителя, равный $\frac{100}{\rho}$, может быть приравнен к объему разбавленного раствора.

Из (131) и (143) находим:

$$\frac{n}{N} = \frac{\lambda_f \Delta T}{RTT_0} = \frac{\lambda_f \Delta T}{2TT_0},$$

если λ_f в калориях.

Если в 100 г растворителя растворено w г вещества с молекулярным весом m , то $n = \frac{w}{m}$. Если M — молекулярный вес растворителя, то $N = \frac{100}{M}$, так что

$$\frac{wM}{100m} = \frac{\lambda_f \Delta T}{2TT_0} = \frac{\lambda_f \Delta T}{2T_0^2} \text{ (приблиз.),}$$

а так как $L_f = \frac{\lambda_f}{M}$, то

$$\Delta T = \frac{0,02 T_0^2 n}{L_f}, \quad 146$$

при $n = \frac{\bar{w}}{m}$ = числу молей растворенного вещества в 100 г растворителя.

Если $n=1$, то ΔT равно молекулярному понижению Δ , откуда

$$\Delta = \frac{0,02T_0^2}{L_f} \quad 147$$

Таким образом:

$$\Delta : \Delta T = m : w. \quad 148$$

Следовательно, определив Δ для раствора вещества с известным молекулярным весом, можно вычислить m . Уравнение (147) выведено Вант Гоффом в 1886 г. и приближенно проверено для многих веществ Эйкманом в 1889 г.

Вещество	Δ	$0,02T_0^2$	$T_0 - 273$	L_f опытн.	L_f вычисл.
		L_f опытн.			
Вода	18,58	18,5	0	79,63	78,75
Муравьиная кислота	28	27,5	8	57,38	56,4
Уксусная кислота	39	39,0	17	43,10	43,1
Стеариновая »	45	47,8	64	47,6	50,5
Бензол	51,2	51,9	5,4	29,9	30,3
Паратолуидин	53	51	42,1	39	37,9
Фенол	73	68,07	41,5	29,06	21,5
Бензофенон	98	95	48,0	21,70	21,03

В случае веществ, полимеризирующихся или диссоциирующих при растворении, осмотическое давление дается уравнением $P = icRT$, где i — множитель Вант Гоффа, связанный степенью диссоциации α ; i равно фактическому числу молекул, деленному на число молекул при допущении отсутствия ассоциации или диссоциации. Для бинарного электролита $i = 1 + \alpha$, где α — степень электролитической диссоциации:

$$\Delta = \frac{0,02inT_0^2}{L_f}, \quad 149$$

так что с помощью измерения точек замерзания можно определить i .

Согласно между величинами i , найденным для разбавленных растворов посредством измерения осмотического давления, упругости пара и точек замерзания, является необходимым следствием термодинамики.

Задачи.

1. Замкнутый сосуд емкостью в 2 л содержал первоначально 1 л воды и 1 л воздуха при 0° и 1 ат. Коэффициенты адсорбции при 0° равны: для O₂ — 0,04980, для N₂ — 0,02388, для А — 0,05780. Состав воздуха в объемных процентах: N₂ — 78,06, O₂ — 21,00, А — 0,94. Парциальное давление водяного пара при 0° — 4,58 мм. Найти парциальные давления и общее давление после насыщения жидкости.

2. Упругость пара ртути в миллиметрах при T° абс. дается (15 — 270°) формулой $\log p = 15,24431 - 3623,932/T - 2,367233 \log T$. Найти скрытую теплоту испарения на 1 г при 100°.

3. Упругость пара спирта при 30, 40, 70 и 80° равны 78,1; 133,4; 541 и 812 мм. Найти скрытую теплоту испарения в точке кипения (78,3°) и сравнить с измеренной величиной 205 кал.

4. Упругости пара вода при 0, 15, 30 и 55° равны 0,03; 0,131; 0,469 и 3,08 мм. Найти скрытую теплоту возгонки при 25°.

5. Раствор 66 г камфоры, C₁₀H₁₆O, в 1000 г этилового спирта C₂H₅O кипит при 79,31°. Чистый спирт кипит при 78,81°. Найти скрытую теплоту испарения спирта в его точке кипения.

6. Скрытая теплота плавления аммиака при — 75° равна 1840 кал/моль. Растворы щелочных металлов в жидком NH₃ легко получают; каково понижение точки замерзания для раствора 3 г натрия в 50 см³ жидкого аммиака (плотность аммиака при — 75° равна 0,7).

7. Плотность бензола в точке плавления равна 0,8943 (5,4°), скрытая теплота плавления 30,08 кал/г. При прибавлении фенола точка замерзания понижается на 0,54°. Вычислить осмотическое давление раствора при 5,4° и состав его.

8. Показать, что если скрытые теплоты испарения и возгонки выражаются формулами: $\lambda_e = \lambda_0^{(e)} + (C_p - C_s) T$ и $\lambda_s = \lambda_0^{(s)} + (C_p - C_s) T$, где C_p, C_i, C_s — молекулярные теплоемкости пара, жидкости и твердого тела, то:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{\Delta f \lambda_0^{(f)}}{R(T_0 T)} - \frac{C_i - C_s}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2} + \frac{C_i - C_s}{3} \cdot \frac{(\Delta T)^2}{T_0^3},$$

где $\lambda_f = \lambda_0^{(f)} + (C_p - C_s) T$ равно скрытой теплоте плавления (на моль); T₀, T — точки замерзания чистого растворителя и раствора и $\Delta T = T_0 - T$.

9. Понижение точки замерзания 1,9488 — молекулярного раствора KCl в воде равно 6,37° · λ_f для воды — 1435,5 кал при 0°, разность молекулярных теплоемкостей льда и воды равна 9,04. Упругость пара воды при 20° равна 17,539 мм; вычислить упругость пара раствора KCl.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

ЭНТРОПИЯ И «ПОЛЕЗНАЯ» ЭНЕРГИЯ.

§ 57. Энтропия. Для простого цикла Карно $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$

или $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$ (45). Если мы отнесем количества теплоты не к резервуарам, а к телу; подвергающемуся круговому процессу, то Q₁, выделенное источником тепла, будет поглощено

телом и следовательно положительным, тогда как Q_2 , поглощенное холодильником, выделяется телом и будет отрицательно. Вводя эти обозначения, получим:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \Sigma \frac{Q}{T} = 0 \quad 150$$

для простого цикла Карно.

Боле сложные циклы во всех случаях, когда состояние системы может быть выражено двумя переменными, например p и v , могут быть разбиты на большое количество малых адиабатических и изотермических изменений, составляющих серию малых циклов Карно (рис. 25), к каждому из которых применимо уравнение (150). Адиабатические части этих малых циклов, лежащие внутри площади, занимаемой реальным циклом, в пределе попарно сокращаются, так как каждый участок приходится дважды в противоположных направлениях, а изотермические части составляют внешние границы реального цикла. Таким образом мы можем и для последнего написать: ¹

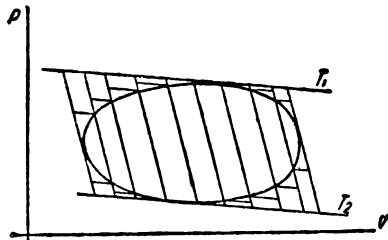


Рис. 25.

$$\Sigma \frac{Q}{T} = \oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad 151$$

Для изотермического обратимого цикла:

$$\frac{1}{T} \oint dQ = 0, \text{ следовательно } \oint dQ = 0, \quad 152$$

а это и есть уравнение (44а).

¹ Бесконечно-малый цикл Карно состоит из бесконечно-малых отрезков изотерм вдоль которых тело получает dQ_1 и отдает dQ_2 тепла; адиабаты конечны (рис. 25), а поэтому и в таком цикле разность температур нагревателя и охладителя конечна. Для каждого бесконечно-малого цикла имеет силу основное уравнение в форме: $\frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} = 0$. Очевидно, что сумма таких выражений для ряда циклов тоже равна нулю, т. е.

$$\frac{dQ_1'}{T_1'} - \frac{dQ_2'}{T_2'} + \frac{dQ_1''}{T_1''} - \frac{dQ_2''}{T_2''} + \frac{dQ_1'''}{T_1'''} - \frac{dQ_2'''}{T_2'''} + \dots = 0.$$

В пределе эта алгебраическая сумма равна (так как число членов бесконечно)

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad 151$$

где \oint — интеграл, взятый по замкнутому контуру. *

* Так как интеграл $\oint \frac{dQ}{T}$, взятый по замкнутому контуру, равен нулю, то по § 10а подынтегральная величина является полным дифференциалом некоторой функции состояния, и этот же интеграл, взятый между пределами A и B , не зависит от пути перехода системы от состояния A к состоянию B *. На самом деле разделим цикл на две части (рис. 3, § 9), и интегрируем $\frac{dQ}{T}$ вдоль каждой:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{M A}^B \frac{dQ}{T} + \int_{N B}^A \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{или} \quad \int_{M A}^B \frac{dQ}{T} = \int_{N A}^B \frac{dQ}{T}. \quad 153$$

Таким образом $\frac{dQ}{T}$ должно быть полным дифференциалом некоторой функции S , носящей название *энтропии*, изменение которой не зависит от частного вида обратимого пути.

Если система или часть системы поглощает при абсолютной температуре T тепло dQ , то частное

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad 154$$

носит название прироста энтропии системы, являющегося следствием этого поглощения тепла. Если A и B — два состояния системы, которые могут быть связаны рядом обратимых изменений, то увеличение энтропии системы при переходе от состояния A в состояние B определяется выражением:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A; \quad 155$$

интеграл берется вдоль ряда обратимых изменений. Изменение энтропии тела или системы всегда будет равно $S_B - S_A$ по вышеприведенному определению, независимо от того, совершается ли реальный переход от A до B необратимо или обратимо, так как энтропия тела зависит только от состояния системы. Но если переход совершен необратимо, то величина

$S_B - S_A$ не будет равна $\int_A^B \frac{dQ'}{T}$, где dQ' обозначает элемент тепла, поглощенный при необратимом изменении.

Теперь мы можем сравнить результаты первого и второго законов.

Первый закон [уравнение (10)]: $\int_A^B (dQ - dA) = U_B - U_A$, для всех переходов, обратимых и необратимых.

Второй закон [уравнение (155)]: $\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$, только для обратимых переходов.

Если единица массы однородного вещества нагревается обратимо при определенных условиях, то прирост энтропии равен:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{cdT}{T}, \quad 156$$

где c — теплоемкость при определенных условиях; отсюда

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{c}{T}. \quad 157$$

Если единица массы однородного вещества превращается с поглощением тепла в другое агрегатное состояние, увеличение энтропии равно:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{L}{T}, \quad 158$$

где L — скрытая теплота данного изменения состояния.

§ 58. Максимальная работа. Процесс доставляет максимальное количество работы, когда он проведен обратимо. Справедливость этого утверждения можно видеть путем рассмотрения ряда реальных случаев.

* 1. **Расширение газа.** В выражении $A = \int p dv$ учитывается то давление, которое должно быть преодолено, а не упругость самого газа. Если газ находится в цилиндре под поршнем и его давление на поршень (снизу вверх) равно p , а давление внешних сил на поршень (сверху вниз) $p - dp$, то произойдет обратимое расширение газа; если давление внешних сил на поршень $p + dp$, то произойдет обратимое сжатие. В формуле для работы давление p газа и внешних сил одно и то же. Но пусть давление внешних сил на поршень $p' < p$ на конечную величину, тогда расширение будет необратимым, работа $A' < A$, так как в формуле для нее надо

взять то давление, которое газ должен преодолеть. Если внешнее давление — нуль, то и работа расширения тоже нуль; газ, расширяясь в пустоту, работы не совершает. Таким образом в зависимости от внешнего давления работа расширения газа изменяется от нуля до максимальной; последняя имеет место, если процесс идет обратимо.*

2. Переход тепла от горячего тела к холодному. Если горячее тело приведено в соприкосновение с холодным, то тепло переходит путем теплопроводности и не совершается никакой работы. Это тепло может быть превращено в работу с помощью машины Карно, для которой два тела служат нагревателем и холодильником и, если абсолютные температуры равны T_1 и T_2 , то из тепла Q_1 , поглощенного при T_1 , получается работа $Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, и отдается холодильнику тепло

$Q_2 = Q_1 - \left[Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1} \right] = Q_1 \frac{T_2}{T_1}$. При переходе тепла путем теплопроводности возможность получения этой работы утрачивается.

§ 59. Принцип рассеяния (деградации) энергии. В результате соображений § 58 мы можем предположить, что работа, получаемая при любом необратимом процессе, меньше максимально возможной. Все необратимые процессы сопровождаются рассеянием (обесцениванием) энергии из более полезной в менее полезную форму. Наиболее полезным видом энергии является работа, и во всех случаях, когда энергия, которая могла бы быть превращена в работу, не превращается в нее, она обесценивается, переходя в менее полезный вид, которым может быть (и обычно является) тепло какого-либо тела (как в прим. 2 § 58, но не обязательно, как в прим. 1). Теплота тела при постоянной температуре совершенно бесполезна для превращения в работу, пока в нашем распоряжении нет более низкой температуры, как это следует из второго закона. Лорд Кельвин, который ввел понятие полезной и обесцененной (бесполезной) энергии и рассеяния энергии в 1852 г., указал, что конечным результатом бесчисленных необратимых процессов, происходящих во вселенной, является превращение всего запаса энергии «вселенной» в теплоту при равномерной температуре. Когда это произойдет, то все процессы прекратятся.

Полезная энергия может быть определена как энергия, способная сполна превратиться в полезную работу с помощью обратимого процесса. С этой точки зрения можно классифици-

ровать различные виды энергии по их практической ценности как источника работы; энергия поднятого груза представляет собой пример энергии, которая непосредственно может прерратиться в работу; некоторое количество тепла в каком-либо веле или совсем бесполезно, или полезно лишь отчасти (для тел с конечными температурами).

§ 60. Энтропия и полезная энергия. Максимальная работа, которую можно получить из теплоты Q_1 , взятой у тела определенного состава и объема при температуре T_1 , равна по (46):

$$A = Q_1 - Q_2 = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right),$$

где T_2 — низшая температура, возможная для холодильника обратимой машины. Дополнение до Q_1 , т. е. $Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1}$, является бесполезной энергией, отдаваемой холодильнику в виде теплоты. Она пропорциональна низшей доступной температуре T_2 и обратно пропорциональна температуре тела, от которой Q_1 взято. $\frac{Q_1}{T_1}$ — энтропия тепла Q_1 , при температуре T_1 , отсюда: энтропия равна бесполезной энергии, деленной на низшую возможную в данных условиях температуру. Энтропия и бесполезная энергия должны возрастать вместе; увеличение энтропии обозначает уменьшение полезной энергии или рассеяние энергии.

Но по § 59 самопроизвольные процессы сопровождаются уменьшением полезной энергии, следовательно возрастанием энтропии; все процессы в системе прекращаются, когда полезная энергия системы достигает минимального, или энтропия — максимального значения (см. § 68).

§ 61. Свободная энергия. Для превращения части внутренней энергии системы в полезную работу не всегда необходима разность температур, но состояние системы должно измениться. *Энергия, полезная при постоянной температуре, называется свободной энергией*, которую мы обозначим через F .

Так, при изотермическом расширении газа можно получить работу в неограниченных количествах. В этом случае работа получается за счет тепла, поглощаемого газом извне, которое становится полезным, если газ имеет возможность расширяться с уменьшением давления. После расширения состояние газа изменилось, объем увеличился и повторение процесса невозможно. Для приведения газа в первоначальное состояние не-

обходимо затратить на его сжатие то же количество работы, которое было получено раньше при расширении; работа сжатия выделяется в окружающее пространство в виде бесполезного тепла.

При растворении цинка в кислоте выделяется теплота, но если вести растворение цинка обратимо (в гальваническом элементе), то получается электрическая энергия, которая может быть полностью превращена в полезную работу. Здесь опять состояние системы изменилось, и повторение процесса невозможно без восстановления цинка из раствора, требующего затраты полезной работы.

Энергия, бесполезная при изотермических процессах, называется *связанной энергией*. Сумма изменений свободной и связанной энергий равна изменению внутренней энергии. При необратимых изменениях свободная энергия превращается в связанную. Увеличение связанной энергии соответствует поглощению скрытой теплоты, но не только при изменениях состояния. Обратимый гальванический элемент можно заставить работать при постоянной температуре, погрузив его в термостат. Изменение свободной энергии может быть использовано в виде электрической энергии, но элемент, даже работающий обратимо, в общем случае поглощает или выделяет теплоту. Существование этой скрытой теплоты в гальваническом элементе ясно описано Гельмгольцем (§ 76). Если ток от элемента протекает через сопротивление, погруженное в ванну, то кроме переноса скрытой теплоты в ванне выделится теплота вследствие сопротивления, и запас свободной энергии уменьшится на эквивалентное количество.

Для изотермических обратимых изменений совершенная максимальная работа будет равна уменьшению свободной энергии:

$$A_p = F_1 - F_2 = -\Delta F. \quad 159$$

Это вытекает из определения свободной энергии, как полезной энергии при изотермических изменениях. Если изменение мало, то:

$$dA = -dF. \quad 160$$

Что dF есть полный дифференциал, вытекает из (44), так как работа, совершенная при обратимом изотермическом процессе, т. е. убыль свободной энергии, не зависит от пути, по которому проведено изменение от начального состояния до конечного. Свободная энергия системы зависит таким образом только от состояния системы. Если система переходит изотер-

мически из состояния A в состояние B , убыль равна всегда $F_A - F_B$, но эта убыль равна совершенной работе только для обратимого перехода. Для необратимых изменений из принципа рассеяния энергии следует, что в этих случаях работа меньше максимальной работы A , так что для необратимых изменений уравнение (160) заменится неравенством:

$$dA < -dF. \quad 161$$

Упражнение. Истолковать неравенство $-dA > dF$. Мы опять можем сравнить уравнения, выражающие первый и второй законы термодинамики.

Первый закон: $\bar{Q}_v = U_1 - U_2$ для всех процессов.

Второй закон: $A = F_1 - F_2$ только для изотермических обратных процессов.

Свойства свободной энергии гораздо труднее поддаются пониманию, чем свойства внутренней энергии. Так, в примере (1) на § 58 вся убыль свободной энергии газа произошла за счет энергии извне. Впервые понятием о свободной энергии воспользовался Гиббс в 1875 г.; важные применения ее были даны Гельмгольцем в 1882 г.

§ 62. Необратимые процессы. Из опытных данных мы приходим к утверждениям: 1) каждый процесс, протекающий самопроизвольно, может, будучи проведен обратимо, совершить полезную работу; 2) каждый самопроизвольный процесс необратим. Эти утверждения приводят нас к принципу рассеяния энергии, по которому каждый самопроизвольный процесс ведет к рассеянию энергии. Формальный вывод этого принципа из двух законов термодинамики затруднителен, однако его нельзя рассматривать как особый закон, так как приложение двух законов показывает его справедливость в каждом частном случае. Теплота переходит из теплых мест в холодные, газы стремятся к смешению и не разделяются самопроизвольно и т. д. Можно показать, что в каждом случае происходит потеря возможной работы, т. е. рассеяние энергии. Если мы признаем этот принцип верным, мы можем до известной степени предсказывать направление самопроизвольных процессов, так как последние должны сопровождаться рассеянием энергии. Если мы можем вычислить полезную энергию двух состояний системы, то состояние с большей полезной энергией будет стремиться перейти в состояние с меньшей полезной энергией. Так можно показать, что свободная энергия смеси газов меньше суммы свободных энергий несмешанных газов при тех же температуре и давлении (§ 63). Следовательно можно ожидать, что различные газы, приведенные в соприкосновение, будут смешиваться каким-либо способом, сопровождающимся рассеянием энергии, и действительно газы смешиваются диффузией.

После смешения они уже не разделяются, так как это означало бы увеличение полезной энергии при самопроизвольном процессе, что противоречит принципу рассеяния.

Возможно смешение газа обратимым путем с совершением полезной работы. Эквивалентное этой работе количество энергии рассеивается при самопроизвольном смешении, но уменьшение свободной энергии газов одинаково как для обратимого, так и для необратимого смешения, так как свободная энергия зависит только от состояния системы.

§ 63. Обратимое смешение идеальных газов. Обратимое смешение газов может быть проведено с помощью избирательно-

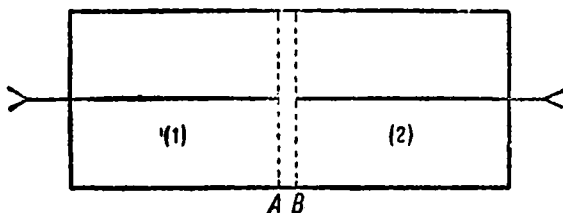


Рис. 26.

проницаемых перегородок. Каждый газ производит давление на перегородку непроницаемую для него, но не производит давления на проницаемую.

Пусть один моль газа I отделяется от одного моля газа II в цилиндре, изображенном на рис. 26, посредством двух избирательно-проницаемых поршней: *A*, свободно проницаемого для газа I, но непроницаемого для II, и *B*, проницаемого для II и непроницаемого для I. Поршни стремятся раздвинуться, *A* — под давлением газа II, *B* — под давлением I. Если эти давления уравновешены давлениями, оказываемыми извне на стержни поршней и весь аппарат погружен в большую ванну с температурой *T*, смешение может быть проведено изотермически и обратимо. Путем давления на поршни смесь газов может быть обратимо разделена на составные части.

Если имеется m_1 молей газа I и m_2 молей газа II, то работа, совершенная при смешении газов, будет равна:

$$A_1 = m_1 RT \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}$$

газом I, расширяющимся от объема v_1 до общего объема $v_1 + v_2$, и

$$A_2 = m_2 RT \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$$

газом II, расширяющимся от объема v_2 до общего объема $v_1 + v_2$. Полезная работа равна:

$$A = A_1 + A_2 = RT \left\{ m_1 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + m_2 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2} \right\}. \quad 162$$

Если $m_1 = 1$ и $m_2 = 1$, то $v_1 = v_2$ и $A = 2 RT \ln 2$.

Работа, совершенная при обратимом смешении газов, положительна, следовательно свободная энергия смеси газов меньше суммы свободных энергий отдельных газов. Таким образом смешение является самопроизвольным процессом, так как оно сопровождается рассеянием энергии при смешении газов без совершения работы. Обратное, для разделения газов, смешавшихся путем диффузии, требуется затрата работы. При этом не происходит изменения внутренней энергии газа, так как последняя для идеальных газов зависит только от температуры, и при смешении идеальных газов без химического взаимодействия тепло не поглощается и не выделяется. Поэтому при обратимом смешении должна поглотиться из окружающей пространство эквивалентная совершенной работе теплота, и обратно — при разделении газов выделяется бесполезная теплота в эквивалентном затраченной работе количестве. В последнем случае для эквимолекулярных количеств газа рассеивается $2 RT \ln 2$ полезной работы в виде теплоты.

§ 64. Демоны Максвелла. Мы можем представить себе разделение газовой смеси проведенным без рассеяния энергии с помощью существ, могущих иметь дело с отдельными молекулами. Такие существа, придуманные Максвеллом, обычно называются демонами (сознание, разум). Разделим смесь на две части перегородкой с дверью и приставим к этой двери демона, который дает проход молекулам газа I в одном направлении и молекулам газа II в другом. Молекулы, лежащие в противоположных направлениях, находят дверь закрытой. Молекулы предполагаются совершенно упругими и двигающимися согласно кинетической теории газов. Таким образом смесь разделяется на газы I и II без затраты работы.

Если аппарат заполнен одним газом, то, заставив демона пропускать быстрые молекулы в одном направлении и медленные в другом, можно разделить газ на горячую и холодную части. При этом предполагается, что быстрые молекулы соответствуют более высокой температуре, чем медленные, и что газ, температура которого кажется по термометру однородной, содержит молекулы, двигающиеся со всеми возможными скоростями, согласно кинетической теории газов. Если поместить в обе половинки сосуда части термометры, то будет получаться

электрический ток, способный совершать полезную работу. Таким образом можно получить работу с помощью системы, находящейся первоначально при однородной температуре.

Вышеизложенные результаты очевидно находятся в противоречии со вторым законом термодинамики. Последний не может быть справедливым в том же смысле, что и первый закон, он справедлив лишь статистически, т. е. имеет значение лишь для собрания молекул, но не обязателен для отдельной молекулы. Он может быть нарушен воображаемым аппаратом, способным управлять движениями отдельных молекул или микроскопическим состоянием системы, но не может быть нарушен реальными аппаратами, управляющими только системой в целом.

Очевидно, что полное понимание второго закона может быть достигнуто только с помощью молекулярной теории; путем приложения теории статистики к такой динамической системе, как газ, Больцман, Гиббс и Планк получили результаты, освещающие этот вопрос. Разработанная ими наука «статистическая механика» лежит однако за пределами чистой термодинамики (ср. § 67).

§ 65. Закон последовательных превращений. Предположим, что система A обладает свободной энергией F_A и способна переходить в системы B , C , D , . . . , для которых можно найти значения свободной энергии F_B , F_C , F_D , Спрашивается, что произойдет с системой A , предоставленной самой себе?

Возможными являются все изменения, при которых свободная энергия убывает. Если $F_B < F_A$; $F_C < F_A$; $F_D > F_A$, то возможными будут превращения $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow C$, но не $A \rightarrow D$. Мы можем с уверенностью утверждать, что $A \rightarrow D$ не произойдет самопроизвольно. Но какой из возможных процессов $A \rightarrow B$ или $A \rightarrow C$ произойдет, если $F_A - F_B > F_A - F_C$, мы предсказать не можем. Нельзя даже утверждать, что какой-либо из этих двух процессов будет фактически происходить. Так например алмаз не может перейти в угольный ангидрид в присутствии кислорода в газообразном состоянии, хотя эта реакция сопровождается уменьшением свободной энергии, пока система не будет нагрета. Говорят, что первая система удерживается в своем состоянии пассивными сопротивлениями. Таким же образом сгорание алмаза в угольный ангидрид сопровождается большим уменьшением свободной энергии, чем сгорание в окись углерода, однако первый процесс протекает спонтанно лишь в присутствии катализатора, например влаги. Вообще говоря, процессы, сопровождающиеся максимальной

убылью свободной энергии, происходят редко, чаще происходят процессы с меньшей убылью свободной энергии и система переходит в конечное состояние последовательными скачками. Примером может служить хорошо известное взаимодействие хлора и раствора едкого натра. Устойчивым является состояние: хлористый натрий плюс кислород, однако вначале образуется гипохлорат, который затем может перейти в хлорат. Последний переходит в хлорид и кислород только при высокой температуре или в присутствии катализатора. Катализатор каким-то неизвестным способом удаляет пассивные сопротивления в системе.

Таким образом принцип рассеяния энергии указывает нам, как же процессы не будут происходить самопроизвольно, но он ничего не говорит о том, какой из возможных процессов будет совершаться или будет ли вообще протекать процесс при данных условиях.

§ 66. Необратимые процессы. Можно показать, что в каждом отдельном случае необратимого процесса имеет место рассеяние энергии или возрастание энтропии и с достоверностью предположить, что этот закон приложим ко всем необратимым процессам, т. е. ко всему, фактически совершающемуся в природе.

Планк рассматривает этот вопрос с другой точки зрения. Процессы протекают в природе в определенном направлении: тепло переходит от горячих тел к холодным, жидкости и газы смешиваются и не разделяются и т. д. Поэтому, если существует принципиальное различие между необратимыми и обратимыми процессами, то оно может быть связано с однородным изменением некоторой величины, характеризующей состояние системы и связанной определенным образом с изменением состояния. Так как во множестве отдельных случаев можно показать наличие увеличения энтропии или уменьшения полезной энергии, то можно предположить, что это свойственно всем реальным, т. е. необратимым процессам.

§ 67. Другие выражения второго закона термодинамики. Когда система заключает тела с различной температурой, то наиболее удобным выражением второго закона является формулировка Кельвина: невозможно получить работу охлаждением тела ниже самой низкой температуры системы.

Рассуждения § 28 привели нас к выражению второго закона, предложенному Клаузиусом: тепло не может само собой, т. е. без компенсации, перейти от холодного тела к теплу. С помощью обратимой тепловой машины можно показать, что обе эти формулировки, так же как и принятая в § 26, являются равнозначными выражениями одного закона.

Формулировка Клаузиуса не находится в резком противоречии с рассуждением о демонах Максвелла (§ 64), так как работа получается все же за счет «горячих» молекул, обладающих большей кинетической энергией. Невозможно конечно говорить о «температуре» одной молекулы в свободном пространстве, но одна молекула в замкнутом объеме может иметь температуру.

Большим успехом в направлении физической интерпретации энтропии и систематизации необратимых процессов явились работы Больцмана (1878), который, следуя мысли Гиббса, показал, что определение энтропии можно рассматривать как вопрос теории вероятностей. Второй закон зависит не столько от своеобразия молекулярных движений, обуславливающих тепловую энергию газа, сколько от невозможности внешнего наблюдения огромного числа молекул в материальных телах. Кинетические энергии этих молекул не могут быть сосредоточены в одном направлении для совершения соединенного воздействия, но рассеиваются диффузно по всей массе газов. Таким образом энергия газа стремится самопроизвольно распространиться, и в то же время энтропия возрастает.

По Больцману, энтропия S связана с так называемой вероятностью состояния W простым отношением:

$$S = k \ln W, \quad 163$$

где k — универсальная константа, $k = \frac{R}{N_0}$, где N_0 — авогадрово число. Предположение Планка об отсутствии аддитивной константы в уравнении (163) эквивалентно теореме Нернста (см. впрочем гл. XVIII) и находится в согласии с теорией квант.

Вероятность W определяет вероятность системы по сравнению с системой, в которой координаты всех молекул имеют одну и ту же среднюю величину.

§ 68. Изотермические процессы. Теплота, поглощенная при любом изотермическом процессе, по (154):

$$Q = \int dQ = \int T dS = T \int dS. \quad 164$$

В этом случае Q зависит лишь от начального и конечного состояний и dQ есть полный дифференциал. Совершенная работа равна:

$$\text{в общем случае } A = \int dQ - \int dU = \int dQ - (U_2 - U_1) \quad 165$$

$$\text{для обратимых процессов } A = \int T dS - (U_2 - U_1) \quad 166$$

для изотермических обратимых процессов

$$A_T = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1). \quad 167$$

Следовательно A_T в последнем случае зависит только от начального и конечного состояний, и dA_T есть полный дифференциал. Уравнение (167) может быть преобразовано так:

$$A_T = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2), \quad 168$$

т. е. максимальная работа, совершенная при изотермическом процессе, может быть представлена разностью значений функции $(U - TS)$ в начальном и конечном состоянии.

Максимальная работа определяется для этого случая как убыль свободной энергии (§ 61), следовательно по (159):

$$F = U - TS. \quad 169$$

Для малого изотермического обратимого изменения $dA_T = -dF$; но если изменение необратимо, то совершенная работа $dA_T < -dF$ по принципу рассеяния энергии, откуда по (167):

$$dQ - dU \leq T dS - dU; \quad dQ \leq T dS; \quad \frac{dQ}{T} \leq dS; \quad 170$$

знак равенства относится к обратимым процессам. Уравнение (170) показывает, что для необратимых процессов тепло, поглощенное системой, меньше, чем это соответствует увеличению энтропии, откуда следует, что в этих случаях энтропия создается в самой системе, т. е. необратимые процессы ведут к увеличению энтропии.

Однако мы предположили, что реальные процессы необратимы, следовательно условием устойчивого равновесия является невозможность необратимых процессов. Это имеет место, когда в системе или свободная энергия равна минимуму, или энтропия равна максимуму. При этом рассматриваются лишь состояния истинного равновесия, при котором малое изменение внешних условий вызывает малое изменение состояния равновесия.

* § 69. Характеристические функции. Внутренняя энергия и тепловая функция. Станем рассматривать только обратимые процессы. По первому закону термодинамики из (15)

$$dU = dQ - dA = dQ - p dv, \quad \text{по второму закону } dS = \frac{dQ}{T} \quad (154);$$

подставив значение dQ из (154) в первое выражение, получим:

$$dU = T dS - dA = T dS - p dv. \quad 171$$

Уравнение (171) — одно из самых общих уравнений физики; оно охватывает оба закона термодинамики.

Если принять за независимые переменные системы v и S , то $U = f(v, S)$, и по (171) получаем:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S dv + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS = T dS - p dv,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S = -p; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T. \quad 172$$

Таким образом давление есть не что иное как частная производная от внутренней энергии по объему системы при постоянной энтропии, взятая с обратным знаком, другими словами, давление есть мера убыли энергии системы с увеличением объема при постоянной энтропии. Абсолютная же температура является мерой изменения внутренней энергии с изменением энтропии системы при постоянном объеме.

Функция $U = f(v, S)$ называется *характеристической (термодинамической) функцией*; так называются функции, через производные которых (разных порядков) наиболее просто и притом в явной форме могут быть выражены термодинамические свойства системы.

Возьмем вторые производные от (172):

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = 1/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = 1/\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_v, \quad 173$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = 1/\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S = -1/\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_S, \quad 174$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = -1/\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial S}; \quad 175$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v} = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S = 1/\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}. \quad 176$$

Из (175) и (176):

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S. \quad 176a$$

Так как по второму закону $dQ = T dS$, а для адиабатических (обратимых) процессов $dQ = 0$, то и $T dS = 0$, следовательно

$$S = \text{const}, \quad 177$$

т. е. в системах, претерпевающих обратимые адиабатические процессы, энтропия не изменяется, другими словами, *процессы адиабатические суть процессы изэнтропические*

Если система определяется независимыми v и T , то $S = \varphi(v, T)$, и по (25) можем написать:

$$T dS = l dv + c_v dT = T \left(\frac{dS}{dv} \right)_T dv + T \left(\frac{dS}{dT} \right)_v dT.$$

Приравняв коэффициенты при дифференциалах независимых переменных, получим:

$$\left(\frac{dS}{dv} \right)_T = \frac{l}{T}; \quad \left(\frac{dS}{dT} \right)_v = \frac{c_v}{T}. \quad 178$$

Аналогичные формулы для производных от S получим, если воспользуемся уравнениями (25a) и (25b); значения таких производных знакомят нас ближе с энтропией и позволяют вычислить самое энтропию в интегральной форме, если известно кроме того уравнение состояния системы.

Из сопоставления (173) и (178) видно, что

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_v = \frac{T}{c_v}. \quad 179$$

Функция $U = f(v, S)$ графически представляет поверхность; если мы на горизонтальных осях будем откладывать v и S , а на вертикальной значения U , то выражения производных от U через известные термические и calorические коэффициенты позволяют нам составить себе представление о такой *термодинамической поверхности*. На самом деле уравнения (172) показывают, что поверхность $U = f(v, S)$ падает с ростом давления и поднимается с ростом температуры. По (174) и (179) в устойчивых состояниях системы

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2} \right)_T > 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_v > 0,$$

ибо T и c_v всегда положительны, а адиабатический коэффициент сжатия $\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S$ в устойчивых состояниях всегда отрицателен; следовательно поверхность $U = f(v, S)$ для таких состояний обращена выпуклостью к горизонтальной координатной плоскости.

Более детальное и конкретное знакомство с этой поверхностью требует знания связи между v , p и T , т. е. знания уравнения состояния. Следует подчеркнуть, что функция $U(v, S)$ в качестве характеристической с точки зрения практической неудобна тем, что здесь одна из независимых переменных энтропия S , которой мы не умеем непосредственно измерять, подобно тому как мы измеряем объем, давление и температуру.

Другой характеристической функцией является известная нам энтальпия или тепловая функция (35) $H = U + pv$. Дифференцируем (35):

$$dH = dU + p dv + v dp;$$

подставив значение dU из (171), получим:

$$dH = T dS + v dp. \quad 180$$

H проявляет свойства характеристической функции, если ее рассматривать как функции от p и S , т. е. $H=f(p, S)$, тогда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS = T dS + v dp,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = v. \quad 181$$

Взяв вторые производные от обоих уравнений (181) и приравняв их, получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p \text{ или } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p. \quad 182$$

И эта функция страдает тем неудобством, что одной из независимых переменных является энтропия S .

* § 70. **Характеристические функции. Свободная энергия и термодинамический потенциал.** Свободная энергия, или ψ -функция, по (169) $F=\psi=U-TS$; если мы ее продифференцируем и подставим вместо dU выражение (171), то получим:

$$dF = -S dT - p dv. \quad 183$$

F является характеристической функцией, если ее рассматривать как функцию от v и T : $F=\psi(v, T)$, тогда

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v dT = -S dT - p dv,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S. \quad 184$$

Взяв вторые производные, получим:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = -\frac{c_v}{T}, \quad 185$$

по (178):

$$\frac{\partial^2 F}{\partial v \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T. \quad 186$$

Эта функция удобна тем, что ее независимые переменные v и T легко доступны для измерения.

Четвертой характеристической функцией является термо-

динамический потенциал, или ζ -функция; ее обозначают через Z , ζ или Φ . По определению

$$Z = U - TS + pv. \quad 187$$

Поступив с нею, как и раньше, т. е. продифференцировав (187) и подставив вместо dU его значение из (171), получим:

$$dZ = v dp - S dT. \quad 188$$

Следовательно Z будет характеристической функцией при независимых переменных p и T , т. е. $Z = f(p, T)$, тогда

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p dT = v dp - S dT,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = v, \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = -S. \quad 189$$

Приравняв вторые производные от (189), получим:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \quad 190$$

Уравнения (176а), (182), (186) и (190) иногда называются уравнениями Максвелла.

В химической термодинамике особо важную роль играют $F(v, T)$ и $Z(p, T)$ -функции, благодаря тому что они характеристичны при удобных с точки зрения опыта независимых переменных. Исторически большее значение раньше придавали свободной энергии $F(v, T)$; в тех случаях, когда по условиям опыта следовало брать в качестве независимых переменных p и T , функция F давала сложные и неясные ответы; это и понятно, так как функция $F(p, T)$ не характеристическая. Все трудности отпадают, если в зависимости от опытных условий мы станем применять или $F(v, T)$ или $Z(p, T)$ для изучения явлений. Обе функции одинаково важны. *

§ 71. Условия равновесия. Для малого обратимого изотермического изменения совершенная работа равна уменьшению свободной энергии: $dA_T = -dF$, откуда:

$$(dF + dA)_T = 0. \quad 191$$

Это есть условие равновесия при постоянной температуре, так как система по необходимости находится в равновесии, если возможны только обратимые изменения.

Если внешняя работа есть $dA = p dv$, то

$$(dF + p dv)_T = 0,$$

откуда, если $dv = 0$, т. е. если объем постоянен,

$$(dF)_{v,T} = 0. \quad 192$$

Это уравнение является *условием равновесия при постоянных температуре и объеме*.

Так как по определению $Z = U - TS + pv$, а $F = U - TS$, то мы можем написать:

$$Z = F + pv, \text{ откуда } dZ = dF + p dv \quad 193$$

при постоянном давлении, или

$$dZ = dF + dA, \quad 193a$$

так как $dA = p dv$. Здесь dZ — полный дифференциал, ибо при *постоянном* давлении $A = p(v_2 - v_1)$.

Из условия равновесия при постоянной температуре (191) получаем условие равновесия при постоянных температуре и давлении:

$$(dZ)_{p,T} = 0. \quad 194$$

Z носит название термодинамического потенциала, по аналогии с потенциальными функциями в динамике:

$$\phi_1 - \phi_2 = \text{работе.}$$

Для обратимых изменений по (154) $dS - \frac{dQ}{T} = 0$, т. е.

$$dS - (dU + p dv)/T = 0,$$

откуда условием равновесия при постоянных энергии и объеме будет:

$$(dS)_{v,U} = 0. \quad 195$$

Так как всем обратимым процессам свойственны состояния равновесия, а все процессы, при которых полезная энергия увеличивается или энтропия уменьшается, невозможны, то общее условие устойчивого равновесия может быть написано в виде:

$$(dF)_{v,T} \geq 0, \quad 196$$

$$(dS)_{v,U} \leq 0, \quad 196a$$

$$(dZ)_{p,T} \geq 0. \quad 196b$$

Все эти уравнения выведены из принципа рассеяния энергии. Уравнение (196а) вытекает из того факта, что изменение термодинамического потенциала есть изменение полезной энергии, с поправкой на внешнюю работу при p постоянном:

$$\begin{aligned} -\Delta Z &= -\Delta F - p\Delta v, \\ -\Delta Z &= A_T - p\Delta v = A_{T,p} \end{aligned} \quad 197$$

Совершенная работа минус работа расширения при постоянном давлении равна уменьшению термодинамического потенциала.

— ΔZ есть мера электрической, химической или внутренней работы, совершенной системой при постоянном давлении.

§ 72. Устойчивость равновесия. В статике различают три типа равновесия: устойчивое, неустойчивое и безразличное. Типичным примером первого является конус, опирающийся на основание, второго — конус, опирающийся на вершину, третьего — конус, опирающийся на сторону. Существенно различным для этих трех случаев является поведение системы при малом смещении равновесия. При устойчивом равновесии потенциальная энергия при малом смещении увеличивается (так как центр тяжести поднимается), при неустойчивом равновесии потенциальная энергия при смещении уменьшается (центр тяжести опускается), при безразличном — потенциальная энергия остается постоянной (положение центра тяжести по вертикали не изменяется). Описанные три случая характеризуются соответственно минимумом, максимумом и постоянным значением потенциальной энергии.

Потенциальная энергия статики, очевидно, является частным случаем полезной энергии термодинамики, когда исключены тепловые изменения. Обобщение вышесказанного (известное под именем теоремы Дирихле) приводит к утверждению, что устойчивым является состояние системы с минимальной полезной энергией:

$$(d^2F)_{v,T} > 0 \text{ и } (d^2Z)_{p,T} > 0. \quad 198$$

К этим условиям мы можем добавить условие максимальной энтропии:

$$(d^2S)_{v,U} < 0. \quad 198a$$

Примером безразличного равновесия может служить жидкость, соприкасающаяся с насыщенным паром. В случае малого увеличения объема системы количество пара увеличивается, и давление остается постоянным. Изменение Z равно нулю. Примером устойчивого равновесия служит газ под равновесным давлением. Малые изменения внешнего давления производят малые изотермические или адиабатические изменения объема; первоначальный объем восстанавливается при возвращении системы к первоначальному давлению. В качестве примера неустойчивого равновесия можно взять перегретую жидкость, которая бурно вскипает при уменьшении внешнего давления.

Ф. Массье первый показал, что все характерные свойства системы могут быть выражены через одну из двух функций или их производные:

$$H = -\frac{U - TS}{T} = -\frac{F}{T}; \quad H' = -\frac{U - TS + pv}{T} = -\frac{Z}{T}$$

которые он для единицы массы назвал характеристическими функциями. Позднее Планк пользовался второй функцией в качестве потенциальной функции, обозначаемой через Φ ; она имеет для системы при постоянных температуре и давлении те же свойства, что и энтропия при постоянных энергии и объеме.

Максвелл нашел, что максимальная работа изотермического процесса может быть представлена как убыль функции $U - TS$, которую он назвал в 1875 г. полезной энергией; название это предложено Гиббсом в 1873 г. Гиббс пользовался также функцией $U - TS + pv$, а в более позднем мемуаре тремя функциями: $\psi = U - TS$; $\zeta = U - TS + pv$; $\chi = U + pv$, которые он назвал силовой функцией при постоянной температуре, силовой функцией при постоянном давлении и тепловой функцией при постоянном давлении. Это те же наши функции F , Z и H .

В 1882 г. Гельмгольц обобщил потенциальную функцию механики и получил функцию, которая при данной температуре представляет собой максимум работы, которую возможно получить при изменении конфигурации и которая может быть переведена к другой температуре с помощью второго закона термодинамики. Он назвал ее свободной энергией, которая и является нашей F .

Максвелл, разбирая труд Гиббса (на который он первый обратил внимание), указывает, что существование системы зависит от размеров, свойственных системе, т. е. количества компонентов, объемов, энтропий, а также от интенсивностей системы: температуры и потенциалов компонентов. В своей теории теплоты он также замечает, что величины, характеризующие состояние системы, можно разделить на два класса, один включает интенсивности (давления, температуру, и другой — емкости (объем, энтропия). Это наши обобщенные координаты (§ 74).

§ 73. Теплоемкость насыщенного пара. Пусть в сосуде заключена единица массы вещества, состоящая из m частей пара и $(1 - m)$ частей жидкости, находящихся в равновесии при температуре T . Увеличим температуру до $T + dT$, причем количество пара увеличивается на dm и давление возрастает до давления насыщенного пара при $T + dT$. Количество теплоты, поглощаемое при нагревании единицы массы пара в присутствии жидкости на 1° при одновременном возрастании давления и при условии, что пар постоянно остается насыщенным, называется теплоемкостью насыщенного пара σ . Если C есть теплоемкость жидкости при этих условиях, то тепло, поглощенное при указанном нагревании, пойдет на испарение dm количества вещества, на нагревание жидкости и пара при указанном условии, т. е.

$$dQ = L_e dm + [c(1 - m) + \sigma m] dT.$$

Делим обе стороны уравнения на T :

$$\frac{dQ}{T} = dS = \frac{L_e}{T} dm + \frac{c(1 - m) + \sigma m}{T} dT.$$

Так как dS есть полный дифференциал, то по § 10а

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{L_e}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial m} \left[\frac{c(1 - m) + \sigma m}{T} \right],$$

откуда

$$\frac{\partial L_e}{\partial T} = \sigma - c + \frac{L_e}{T}.$$

Для воды при 100° имеем: $c = 1,01$; $L_e = 538,7$; $\frac{dL_e}{dT} = 0,61$; $T = 373$; $\sigma = 1,01 - 0,61 - 1,44 = -1,04$. Теплоемкость насыщенного пара воды отрицательна, но у некоторых других веществ, например у эфира, она положительна.

Связь между σ , c и величинами c_p , теплоемкостями при постоянном давлении, может быть найдена следующим образом.

* По определению теплоемкость $\sigma = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_m$. Формулу (25а) мы можем написать так:

$$\frac{dQ}{dT} = c_p + h \frac{dp}{dT}.$$

Применив эту формулу к данному случаю и подставив вместо h его значение из (51b), получим для пара:

$$\sigma = c_p'' - T \left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{dT},$$

где индекс '' относится к пару. Для жидкости таким же путем получим:

$$c = c_p' - T \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{dT}.$$

Так как для жидкости вдали от критического состояния $\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p$ очень мало, то $c \cong c_p'$. Подставив два последних выражения в (199), найдем:

$$\frac{dL_e}{dT} - \frac{L_e}{T} = c_p'' - c_p' - T \frac{dp}{dT} \left[\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p \right] \quad 200$$

или на основании (79):

$$c_p'' - c_p' = \frac{dL_e}{dT} + \left[v'' - v' - T \frac{\partial}{\partial T} (v'' - v') \right] \frac{dp}{dT}. \quad 200a$$

Возможность отрицательных теплоемкостей насыщенного пара объясняется тем фактом, что чем выше температура, тем меньше удельный объем насыщенного пара, следовательно при повышении температуры происходит увеличение давления и сжатие пара; сжатие же его сопровождается выделением некоторого количества теплоты q , к этой теплоте надо прибавить σ теплоты, чтобы окончательно повысить температуру пара, насыщенного на 1° . Если количество теплоты q недостаточно, чтобы пар нагрелся на 1° , то σ — положительно (эфир), если же q может нагреть пар больше чем на 1° , то σ — отрицательно (вода, сероуглерод, ацетон и др.).*

Уравнение (199) выведено одновременно Ранкином и Клаузиусом, (200) — Планком. Так как L_e всегда убывает с ростом температуры, то σ всегда алгебраически возрастает, и если оно отрицательно, то становится равным нулю при определенной температуре и делается положительным.

Для воды при 100° из приведенных выше и дополнительных данных:

$v'' = 1674 \text{ см}^3$; $v' = 1,0 \text{ см}^3$; $\frac{dv''}{dT} = 4,813$; $\frac{dv'}{dT} = 0,001$; мы находим $c_p'' = 0,50$, тогда как Реньо нашел при температуре, несколько выше 100° , $c_p'' = 0,48$.

Это же уравнение может быть применено к плавлению льда c_p'' (вода) = 1,01; c_p' (лед) = 0,50; $T = 273$; $v'' = 1,0$; $v' = 1,09$; $L_f = 80$; $\frac{dv''}{dT} = -0,0006$; $\frac{dv'}{dT} = 0,0001$; $\frac{dL_f}{dT} = 0,66$. Следовательно, если точка плавления понизилась под давлением на 1° , то скрытая теплота плавления уменьшилась на 0,66 кал.

Задачи.

1. Найти разность энтропий 1 г воды при 0° и 100° (давление — 1 ат) считая теплоемкость воды постоянной и равной единице.

2. Найти разность энтропий 1 г воды и 1 г льда при 0° и 1 ат. Скрытая теплота плавления 80 кал/г.

3. Найти разность энтропий 1 моля воды при 10° и 1 ат и 1 моля пара при 100° и 0,1 ат, считая пар идеальным газом. Скрытая теплота испарения равна 538,7 кал/г.

4. Вычислить возрастание энтропии при превращении 1 моля брома, из твердого состояния при $-7,32^\circ$ (точка плавления) в пар при $61,55^\circ$ (точка кипения). Даны: теплоемкость жидкости = 0,107; скрытая теплота плавления = 16,185 кал/г; испарения = 43,69 кал/г.

5. По Рудбергу скрытая теплота плавления свинца равна 5,86 кал/г. Точка плавления свинца 327° . Вычислить изменение энтропии при плавлении 4 грамм-атомов.

6. Показать, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v + 1.$$

7. Показать, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_T - 1.$$

8. Показать с помощью задачи 6, что

$$k = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

9. Показать, что уменьшение энергии при возрастании объема при постоянной энтропии (адиабатические изменения) измеряется давлением.

10. Показать, что увеличение энергии при возрастании энтропии на единицу при постоянном объеме измеряется абсолютной температурой.

11. Показать, что для малых изменений состояния идеального газа

$$dQ = \frac{c_v v dp}{c_p - c_v} + \frac{c_p p dv}{c_p - c_v}.$$

12. $\frac{1}{2} c_p$ для 1 моля KCl имеет следующие значения:

T° абс = 22,8	30,1	39,0	52,8	70	86	137
$\frac{1}{2} c_p = 0,58$	0,98	1,83	2,80	3,79	4,36	5,25

Найти изменения энтропии и свободной энергии при нагревании одного моля KCl от 25° абс. до 100° абс. При абсолютном нуле $U = 0$ и $S = 0$, найти энергию и энтропию одного моля KCl при 50° абс. (с помощью графических методов).

13. Объем 1 г жидкой Hg в точке кипения равен $0,07846 \text{ см}^3$. Считая пар ртути идеальным газом, вычислить изменение свободной энергии при испарении 1 моля Hg в точке кипения (375°).

14. Вычислить разность свободных энергий одного моля жидкого Cl_2 и газообразного при давлении 1 атм и температуре $-33,6^\circ$ (точка кипения). Скрытая теплота испарения Cl_2 равна 61,9 *Кал/моль*. Считая Cl_2 идеальным газом, найти разность внутренних энергий в двух состояниях.

15. Точка кипения этилового спирта при 760 мм давления равна $78,4^\circ$; коэффициент кубического расширения 0,001101 (средний); плотность при $17^\circ - 0,9983$. Считая пары спирта идеальным газом, вычислить изменение свободной энергии при испарении 1 моля спирта в точке кипения.

16. Найти изменение свободной энергии при испарении 1 моля воды при 100° и 1 атм; $v_g = 1674 \text{ см}^3$; $v_l = 1 \text{ см}^3$. Найти также изменение термодинамического потенциала.

17. Показать, что

$$c_v = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}; \quad c_p - c_v = T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial v} \right)^2 / \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} \right).$$

18. Показать, что

$$\epsilon_t = v \frac{\partial^2 F}{\partial v^2}; \quad l = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial v}.$$

19. Показать, что $c_p = -T \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}$, $h = -T \frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial p}$.

20. Из условия, что dU для однородного тела является полным дифференциалом, вывести, что $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T}$ и что $\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right]$. Из последнего показать, что $\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$.

Возрастание точки кипения на единицу давления для хинолина равно 0,058824 (в точке кипения). Вычислить возрастание энтропии на единицу объема при этой температуре.

21. Показать с помощью уравнений предыдущей задачи, что для гомогенного вещества сумма прироста c_p на единицу давления при постоянной температуре и произведения температуры на скорость изменения $\frac{dv}{dT}$ с температурой при постоянном давлении равна нулю.

22. Удельная теплоемкость жидкого Cl_2 равна 0,223; найти разность энтропий 1 г жидкого Cl_2 при -50° и -40° (давление равно 2 атм).

23. Льюис и Рэнделл вывели для зависимости от температуры изменение термодинамического потенциала реакции $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}_2$ (газ) следующее уравнение: $-14170 + 2,75 T \ln T - 0,0028 T^2 + 0,031 T^3 + 2,73 T$, основанное на результатах Боденштейна и Каталямы (1909). Изменение термодинамического потенциала для реакции $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}$ (газ) равно 20830 *кал*; вычислить ΔZ для реакции $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2 = \text{NO}_2$ при 25° .

24. Энтропия грамм-атома графита равна 1,3 *кал/1^\circ*, алмаза 0,6 *кал/1^\circ* при 25° . По Роту и Валлаху (1913) теплота сгорания алмаза превышает теплоту сгорания графита на 180 *кал*. Вычислить значение ΔZ для превращения графита в алмаз при 25° .

25. Показать, что изотермическая система находится в равновесии, если ее внутренняя энергия равна минимуму. Отсюда показать, что идеальный газ при постоянной температуре всегда заполняет содержащий его сосуд.

26. По Мартини c_v для Cl_2 при 0° равно 0,083. Каково возрастание энтропии на один градус температуры при 0° (см. зад. 20).

27. Найти рассеяние энергии при смешении 100 $см^3$ кислорода и 400 $см^3$ азота при 17° и 1 $ат$ давления. Найти концентрацию и парциальное давление кислорода в смеси. Какое количество энтропии появляется при этом процессе?

28. Скрытая теплота испарения эфира (L_e) выражается уравнением:

$$\lg L_e = 3,165779 - 1,423343 \log (T_c - T) + 0,3939349 [\lg (T_c - T)]^2,$$

где T_c — критическая температура эфира. Удельная теплоемкость жидкого эфира по Ренью связана с температурой уравнением $c = 0,529 + 0,000592 t$. Вычислить удельную теплоемкость насыщенного пара эфира при -10° . $T_c = 193,8^\circ + 273,1^\circ$.

29. Найти тангенс угла между кривыми упругостей пара ($мм$) льда и воды при 0° . Плотность льда при $0^\circ = 0,9168$; $L_f = 79,77$; удельный объем водяного пара при 0° равен $\approx 09,905 л$.

30. Скрытая теплота испарения эфира при 20° равна 87,54, при 40° — 82,83, при 100° — 68,42 $кал$. Найти величину L_e при 0° . Удельная теплоемкость жидкого эфира 0,56; $\frac{dp}{dT}$ в точке кипения ($34,6^\circ$) равно 26,9 $мм/1^\circ$; плотность жидкого эфира при этой температуре 0,695; коэффициент расширения жидкости $1,63 \cdot 10^{-3}$, пара $-\frac{1}{273}$; удельный объем насыщенного пара эфира при $34,6^\circ$ равен 320 $см^3$. Найти c_p для пара эфира в точке кипения и сравнить с наблюдаемой величиной 0,428.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

МАКСИМАЛЬНАЯ РАБОТА.

§ 74. Уравнение максимальной работы. * Подставим в определение свободной энергии $F = U - TS$ значение S из (184), получим:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v. \quad 201$$

Пусть система изотермически переходит из первого состояния во второе; в первом состоянии $F_1 = U_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_v$, во втором $F_2 = U_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_v$, следовательно произойдет падение свободной энергии

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \frac{\partial}{\partial T} (F_1 - F_2). \quad 201a$$

По (160) в обратном процессе убыль свободной энергии равна максимальной работе: $F_1 - F_2 = A$, которую может дать

процесс; обозначим прирост энергии $U_2 - U_1$ через ΔU , тогда последнее уравнение примет вид:

$$A = -\Delta U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v \quad 202$$

или

$$A = -Q_v + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v = \bar{Q}_v + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v, \quad 202a$$

так как по § 21 $\Delta U = \bar{Q}_v = -Q_v =$ термическому эффекту процесса при постоянном объеме.*

Это уравнение, которое можно назвать уравнением максимальной работы, впервые выведено Горстманом в 1872 г., им пользовался в частном случае Гиббс и в общем виде Гельмгольц в 1882 г.

Вывод этого уравнения может быть сделан иначе. Второй закон термодинамики утверждает, что доля известного количества тепла Q_1 , отнятого у нагревателя при абсолютной температуре T_1 , которое может быть переведено в работу с помощью обратимого цикла с холодильником при температуре T_2 , равно по (46):

$$Q_1 - Q_2 = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Пусть $T_1 - T_2$ бесконечно-мало и равно dT , а $T_1 = T$. Полезная доля $Q_1 - Q_2$ тоже бесконечно мала, а так как она превращается в работу, то обозначим ее через dA и отбросим индекс у Q_1 ; следовательно в бесконечно-малом цикле

$$dA = Q \frac{dT}{T}. \quad 202b$$

Но по первому закону термодинамики $dQ = dU + dA$ или $Q = U_2 - U_1 + A = \Delta U + A$; подставив это значение Q в предыдущее выражение, получим:

$$A + \Delta U = T \frac{dA}{dT}. \quad 202c$$

* В очень многих статьях и учебниках, главным образом немецких (школа Нернста), эти формулы, весьма важные для химии, имеют несколько иной вид, благодаря тому что убыль энергии $U_1 - U_2$ считается положительной величиной и обозначается одной только буквой U ; во избежание недоразумений мы эту убыль обозначим через \bar{U} , таким образом $U_1 - U_2 = \bar{U}$. Такие обозначения стоят в связи с термо-

химическими обозначениями [§ 21, ур. (37)]. С этой точки зрения первый закон термодинамики читается так: убыль энергии в системе равна произведенной ею работе минус теплота, поглощенная системой, т. е. $\bar{U} = A - Q$, откуда $Q = A - \bar{U}$; подставляем это значение Q в (202a), получаем:

$$dA = (A - \bar{U}) \frac{dT}{T} \quad \text{или} \quad A = \bar{U} + T \frac{dA}{dT}. \quad 202d$$

Различие между (202 c) и (202 d), с одной стороны, и (202), с другой — то, что в первых не виден характер производной; из формулы же (202) ясно видно, что мы имеем с частной производной при постоянном объеме.

Если процессы протекают при постоянном давлении, то для учета их надо пользоваться термодинамическим потенциалом $Z = U - TS + pv$, или по (189) $Z = U + pv + T \left(\frac{dZ}{dT} \right)_p$. При переходе системы из первого состояния во второе разность

$$Z_1 - Z_2 = U_1 - U_2 + p(v_1 - v_2) + T \frac{\partial}{\partial T} (Z_1 - Z_2)$$

Обозначив по (197) $Z_1 - Z_2 = -\Delta Z = A_p$; $U_1 - U_2 = -\Delta U$; $v_1 - v_2 = -\Delta v$, 203 получим:

$$A_p = -\Delta U - p \Delta v + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p \quad 204$$

или

$$A_p + p \Delta v = A_p' = -\Delta U + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p, \quad 205$$

где A_p' — полная максимальная работа, а A_p — полезная максимальная работа при постоянном давлении.

При переходе системы из первого состояния во второе разность функции $H = U + pv$ при постоянном давлении равна:

$$H_1 - H_2 = U_1 - U_2 + p(v_1 - v_2),$$

или при прежних обозначениях (203):

$$-\Delta H = -\Delta U - p \Delta v = -Q_p = \bar{Q}_p, \quad 206$$

так как по § 21 падение значения H -функции равно термическому эффекту процесса при постоянном давлении. Под-

станровка (206) в (204) дает выражение для полезной максимальной работы процесса, протекающего при постоянных температуре и давлении:

$$A_p = -Q_p + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p = \bar{Q}_p + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p \quad 207$$

по § 21. *

§ 75. Системы, находящиеся под действием внешних сил. Работа в механике определяется произведением из силы на пройденный телом путь (при совпадении направления силы с направлением пути). Размерность пути — $[s]$, силы — массе \times ускорение — $[ms^{-2}]$, работы (энергии) — $[ms^2t^{-2}]$. Работа расширения равна $p\Delta v$; размерность давления = сила / площадь — $[ms^{-1}t^{-2}]$, объема — $[s^3]$, следовательно размерность работы расширения — $[ms^2t^{-2}]$. В случае работы электрических сил, равной $E d\eta$, где E — электродвижущая сила, η — количество электричества, работы поверхностного натяжения σds , где σ — поверхностное натяжение, s — величина поверхности, мы также видим, что «силы» (иначе интенсивности), входящие множителем в выражения работ, не имеют размерности силы в обычном механическом смысле слова, равным образом вторые множители (емкости) не имеют размерности пути, однако их размерности таковы, что произведение силы (интенсивности) на емкость обладает размерностью работы (энергии).

Такие «силы» и величины емкостей называются обобщенными силами и обобщенными координатами.¹

Обозначим в общем случае обобщенные координаты через x_1, x_2, \dots, x_n ; T , а обобщенные силы — через X_1, X_2, \dots, X_n . Если координаты (независимые переменные) подобраны так, что изменение температуры T в системе при постоянных x_1, x_2, \dots, x_n не вызывает никакой работы в системе, то такие переменные называются *нормальными*; так в случае газа нормальными переменными являются v и T , ибо $dQ = dU + p dv$ при $v = \text{const}$, переходит в $dQ = dU$ (работы нет); переменные p и T не нормальны, так как в выражении для dQ член $p dv$, показывающий работу, остается в силе и при $p = \text{const}$.

Следовательно в общем случае элементарная работа системы выражается уравнением:

$$dA = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = \sum X_j dx_j. \quad 208$$

Рассмотрим действие двух сил: давления p и еще какой-либо силы X , тогда

$$dA = p dv + X dx. \quad 209$$

Аналитическое выражение первого закона термодинамики примет вид:

$$dQ = dU + p dv + X dx = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{v,x} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{T,x} dv + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{T,v} dx + p dv + X dx$$

или

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{v,x} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{T,x} + p \right] dv + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{T,v} + X \right] dx; \quad 210$$

¹ Относительно перехода от обычных сил и координат к обобщенным в термодинамике см. P. Duhem (38).

если обозначим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v,x} = C_{v,x}; \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{T,x} + p = l_v; \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{T,v} + X = l_x, \quad 211$$

то

$$dQ = C_{v,x} dT + l_v dv + l_x dx. \quad 211a$$

Очевидно, что уравнение (171) для такого общего случая переписывается так:

$$dU = T dS - p dv - X dx, \quad 212$$

здесь $U = f(v, x, T)$; методом § 69 без труда найдем, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v,x} = T; \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{S,x} = -p; \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{S,v} = -X. \quad 213$$

Выражение свободной энергии $F = U - TS$ остается прежним, только здесь U — функция от $(n+1)$ переменных; уравнение же (183) переходит в

$$dF = -S dT - p dv - X dx, \quad 214$$

откуда тем же методом найдем, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v,x} = -S; \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{T,x} = -p; \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,v} = -X; \quad 215$$

подставив же это значение S в определение свободной энергии, получим:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v,x}. \quad 215a$$

В качестве независимых переменных можно взять T и силы p и X , и для этого случая можно вывести ряд формул, аналогичных тем, уже выведенным нами, в которых независимыми переменными были T и p ; надо только помнить, что здесь не только U , но и v и x суть функции от T , p и X .

Термодинамический потенциал мы обобщаем так:

$$Z = U - TS + pv + Xx; \quad 216$$

нетрудно показать, что в этом случае

$$dZ = -S dT + v dp + x dX, \quad 216a$$

и что следовательно, поскольку $Z = f(p, X, T)$, то

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,x} = -S; \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_{T,p} = x; \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,x} = v. \quad 217$$

Внешняя работа и увеличение внутренней энергии системы. На практике мы обычно имеем дело с одной какой-либо силой, реже с двумя (в том числе с давлением p). Для решения ряда вопросов в более общей форме достаточно писать формулы для одной силы X и ей отвечающей переменной x ; нетрудно заметить, что в этом случае все прежние формулы просто переписываются с заменой p на X и v на x .

Из (19) и (147) следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = l - p = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v; \quad 218$$

для более общего случая можем написать:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = -X + T \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x; \quad 218a$$

помножив (218a) на dx , получим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T dx = d_x U = -X dx + T \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x dx. \quad 218b$$

Это — одна из важнейших формул термодинамики; здесь $-Xdx$ есть работы внешней силы над системой (знак $-$), а $d_x U$ — прирост внутренней энергии системы; на первый взгляд казалось бы, что, если над системой произведена работа, то ее энергия должна возрасти на величину, эквивалентную работе. Формула (218b) показывает, что это верно только в том случае, если данная сила не зависит от температуры, т. е. если $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x = 0$; такой силой например является сила тяжести, вот почему в механике считается справедливым формула: $d_x U = -Xdx$, в физике же и химии, где все силы зависят от T , прирост энергии системы в результате произведенной над ней работы может быть больше или меньше величины, эквивалентной этой работе, в зависимости от знака производной $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x$. Применения этой формулы будут даны главным образом в гл. XVII.[§]

§ 76. Уравнение Гиббса-Гельмгольца для обратимых элементов. Важным применением уравнения максимальной работы является определение зависимости электродвижущей силы обратимого элемента от температуры.

Обратимым является такой элемент, в котором электродвижущая сила (э. д. с.), приложенная в обратном направлении и превышающая собственную э. д. с. элемента на бесконечно-малую величину, возбуждает ток и превращение веществ, обратные самопроизвольно происходящим в элементе. Обратимый элемент с примененной к нему равной и противоположно направленной электродвижущей силой образует систему, находящуюся в истинном равновесии.

Первые вычисления электродвижущей силы из термических данных были сделаны независимо Гельмгольцем и Кельвином, предположившими, что электрическая работа равна теплоте реакции, выделенной в элементе:

$$A_p = -Q_p = \bar{Q}_p. \quad 219$$

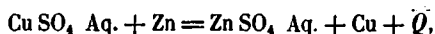
При вычислении мы принимаем $1 \text{ Кал} = 4,184 \cdot 10^{10}$ эрг; $1 \text{ джоуль} = \text{вольт} \times \text{кулон} = 10^7$ эрг, отсюда $1 \text{ Кал} = 4,184 \cdot 10^3$ джоулей. Число кулонов, переносимых химическим эквивалентом вещества, изменяющегося в элементе, дается законом Фарадея; оно равно $F = 96\,500$ кулонов ($0 = 16$).

Величина F зависит в конечном счете от атомного веса серебра, так как ампер определяется весом серебра, выделенного в одну секунду при определенных условиях из раствора серебряной соли. F зависит таким образом от принятой единицы атомных весов.

Если E — электродвижущая сила элемента в вольтах, работа разложения одного грамм-эквивалента электролита равна $EF = 96\,500 E$ джоулей, и если бы мысль Кельвина была верна, то мы имели бы, что

$$E = \bar{Q}_p \cdot \frac{4,184}{96,5} = \frac{\bar{Q}_p \text{ Кал}}{23,06} \quad 220$$

Для элемента Даниэля, на котором Кельвин проверял свое уравнение, теплота реакции может быть вычислена следующим образом:

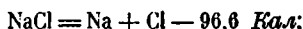


где $\bar{Q} = 49,9 \text{ Кал}$. Теплота реакции на один грамм-эквивалент равна таким образом $49,9/2 = 25 \text{ Кал}$. Вычисленный вольтаж равен $25/23,1 = 1,08$. Наблюдаемый вольтаж равен 1,09; следовательно мы имеем здесь хорошее совпадение.

Подобным же образом можно было бы пользоваться этим правилом для вычисления напряжения разложения, предполагая при этом, что минимальная электродвижущая сила, которая должна быть приложена для электролиза раствора, равна максимальной электродвижущей силе, даваемой элементом при обратной реакции. В этих случаях пренебрегают необратимыми процессами, ведущими к перенапряжению.

Другие примеры дают следующие результаты.

1. Электролиз расплавленной соли (процесс Акера)



здесь $E = \frac{96,6}{23} = 4,2 \text{ V}$ выч., опытные же $E = 6,75 \text{ V}$ (вольт).

2. Электролиз с раствором натрия в ртути (элемент Кастнера-Кельпера). Теплота растворения Na в ртути равна 19,1 Кал, откуда $E = \frac{96,6 - 19,1}{23} = 3,37 \text{ V}$, опытное $V = 4,3$. Совпадение среднее; реальные напряжения всегда выше вычисленных на 1-2 V.

Для элемента $\text{Ag} | (\text{KCl} + \text{насыщен. раствор}) | \text{AgCl} | \text{Cl}_2$, газ $E = 1,67 \text{ V}$, следовательно $A_p = 2 \cdot 1,167 \cdot 23 = 2 \cdot 26,8 \text{ Кал}$. Теплота реакции $2 \text{ Ag} + \text{Cl}_2 = 2 \text{ AgCl} + 2 \cdot 29,4 \text{ Кал}$. Только часть теплоты реакции (уменьшения внутренней энергии), равная $\frac{26,8}{29,4} = 0,91$, используется в виде электрической работы.

В некоторых случаях A_p и \bar{Q}_p могут быть даже разных знаков. Элемент, использующий эндотермическую реакцию



может давать ток, т. е. A_p положительно, в то время как Q_p отрицательно.

Очевидно, что в общем случае мысль Кельвина неверна. Дело в том, что и здесь мы должны приложить формулу (218 б). К правильной формуле мы также придем, если используем уравнение (207):

$$A_p = \bar{Q}_p + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p.$$

Член $T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p$ представляет собой скрытую теплоту, поглощаемую при обратимом действии элемента, и правило (Кельвина) верно только при $\left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p = 0$. В этом случае электродвижущая сила должна быть независима от температуры, что редко осуществляется, но приблизительно имеет место для элемента Даниэля. Истинное взаимоотношение между электродвижущей силой и теплотой реакции получается из (207) при подстановке:

$$A_p = EF \text{ (на грамм-эквивалент)}, \quad 221$$

и если \bar{Q}_p — калориметрическая теплота реакции при расчете на грамм-эквивалент, то

$$EF = \bar{Q}_p + TF \frac{dE}{dT}. \quad 222$$

Пусть

$$\bar{q} = \frac{\bar{Q}_p}{F} \text{ и } \lambda = EF - \bar{Q}_p.$$

\bar{q} есть теплота реакции (выделяющаяся) при расчете на электрохимический эквивалент, а λ — так называемая скрытая теплота элемента (поглощаемая) на химический эквивалент. λ есть мера отклонения от правила Кельвина. Тогда

$$\lambda = FT \frac{dE}{dT}, \quad 222a$$

$$E = \bar{q} + T \frac{dE}{dT}. \quad 223$$

Это уравнение, выведенное Гельмгольцем, было подтверждено несколькими исследователями, особенно Яном. Оно может служить для определения теплоты реакции, протекающей в элементе, и для сравнения с опытной величиной, или

же с помощью его можно при данной теплоте реакции вычислить температурный коэффициент элемента $\frac{dE}{dT}$. В обоих случаях совпадение с опытом удовлетворительное.

Уравнение, идентичное в принципе с уравнением Гельмгольца, выведено было в 1878 г. Гиббсом, который показал также, что, если элемент обладает точкой превращения ($E=0$ при $T=T_0$), то

$$E = q \left(1 - \frac{T}{T_0} \right). \quad 224$$

Справедливость этого отношения легко доказывается путем дифференцирования его по T :

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{q}{T_0};$$

здесь мы от (224) возвращаемся обратно к (222а). Уравнение (224) особенно ценно, так как оно позволяет вычислить свободную энергию исключительно из термических данных (q, T, T_0). Обратно, это уравнение может быть использовано для определения температур превращения.

Задачи.

1. Вычислить изменение термодинамического потенциала для цепи $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 0,01 \text{ N. KCl}$ в $\text{N. KNO}_3/1 \text{ N. KNO}_3/0,01 \text{ N. KOH} + \text{Hg}_2\text{O}/\text{Hg}$. Э. д. с. этой цепи 0,1636 В при $18,5^\circ$.

2. Найти изменение внутренней энергии в цепи $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, 0,01 \text{ N. KCl}, \text{N. KNO}_3/\text{N. KNO}_3/\text{N. KNO}_3, 0,01 \text{ N. KJ}, \text{Hg}_2\text{J}_2$ (желтый)/ Hg , э. д. с. которой 0,3086 В при $18,5^\circ$ (Бугаршки). $\frac{dE}{dT} = -0,0,27$. Вычислить также скрытую теплоту этой цепи при $18,5^\circ$.

3. Теплота реакции $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{ KBr} = \text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2 \text{ KCl}$ равна 4 010 кал; э. д. с. цепи $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, 0,01 \text{ N. KCl}$ в $\text{N. KNO}_3/\text{N. KNO}_3/0,01 \text{ N. KBr} + \text{Hg}_2\text{Br}_2$ в $\text{N. KNO}_3/\text{Hg}$ равна 0,2149 В при $43,3^\circ$. Показать, что температурный коэффициент этой цепи равен $-0,0,144 \text{ В/}^\circ$.

4. Вычислить уменьшение термодинамического потенциала для цепи $\text{Cu}/\text{N. CuSO}_4/\text{N. ZnSO}_4/\text{Zn}$, э. д. с. которого 1,1 В при 18° . Дать ответ в калориях.

5. Для цепи $\text{Ag}/0,01 \text{ N. AgNO}_3/\text{насыщ. NH}_4\text{NO}_3/0,001 \text{ N. AgNO}_3/\text{Ag}$ $E = 0,0579 \text{ В}$ при 25° . Найти убыль термодинамического потенциала и выразить ее в калориях и джоулях.

6. Растворимость AgCl при 18° равна $1,17 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 л; при $25^\circ - 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль. Вычислить среднюю теплоту растворения между этими двумя температурами. Томсон нашел на опыте величину 15 800 кал.

7. Электродный потенциал Mg в растворе MgSO_4 (1 моль/л) равен

1,55 V, Pb в растворе $Pb(NO_3)_2$ той же концентрации — 0,13 V (температура 25°; E для H_2 -электрода равна 0). Вычислить изменение термодинамического потенциала цепи, составленной из этих электродов.

8. Точка превращения ромбической и моноклинической серы лежит при 95° ($p = 1 \text{ ат}$). Атомные теплоемкости c_p этих модификаций $S_{\text{ромб.}} = 4,12 + 0,0047 T$ и $S_{\text{монокл.}} = 3,62 + 0,0072 T$. Теплота превращения моноклинической серы в ромбическую равна 77,0 кал на грамм-атом (выделяющаяся) при 0°. Показать, что при 26° ромбическая модификация более устойчива. Показать также, что теплота превращения при абсолютном нуле равна 120 кал на грамм-атом.

9. Растворимость сахарозы в воде равна:

179,2 г	на 100 г	воды при	0°
219,5	»	»	30°
320,5	»	»	70°

Найти растворимость при 50° и 10° с помощью ур-ня (221 б).

10. Растворимость янтарной кислоты в 100 г воды равна 2,35 г при 0° и 6,76 г при 24,8°. Считая кислоту недиссоциированной, найти λ , теплоту растворения моля кислоты, принимая ее независимой от температуры.

11. При 34,12° растворимость $AgCl$ в воде равна $2,74 \cdot 10^{-4} \%$, при 4,63° — $6,6 \cdot 10^{-5} \%$ (т. е. в 100 г раствора). Считая $AgCl$ полностью диссоциированным в обоих растворах и принимая теплоту растворения независимой от температуры, вычислить последнюю (теплоту) для одного моля.

12. Отношение числа молекул растворенной соли (n) к общему числу наличных молекул ($N+n$) в насыщенном растворе уксуснокислого серебра дано уравнением:

$$c = \frac{n}{N+n} = 0,80292 + 0,013647 t + 0,001099 t^2.$$

Показать, что калориметрическая теплота растворения этой соли в насыщенном растворе равна при 25° — 2,775; при 30° — 2,806; при 35° — 2,832 кал.

13. Растворимость изовалерьяновокислого серебра (моля. вес = 208,43) дается уравнением:

$$s = 0,1774 + 0,003349 (t - 0,2) + 0,006528 (t - 0,2)^2,$$

где s — растворимость в граммах на 100 г воды.

Показать, что теплота растворения моля этой соли равна 2,34 при 25° и 2,368 кал при 35°.

ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ.

ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗОВЫЕ СМЕСИ.

§ 77. Энтропия идеального газа. Прирост энтропии при изотермическом расширении одного моля идеального газа от объема v_1 до объема v_2 при температуре T равен по (61)

$$\frac{Q}{T} = R \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad 225$$

Переведем моль газа обратным путем от состояния v, T до состояния $v + dv, T + dT$; по (171)

$$dU = TdS - p dv \text{ или } dS = \frac{dU + p dv}{T}.$$

Но для идеальных газов по (16) $dU = c_v dT$ и $p = \frac{RT}{v}$, следовательно

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}, \quad 226$$

откуда

$$S = \int \frac{c_v dT}{T} + R \ln v + S_0, \quad 227$$

где константа интегрирования S_0 равна энтропии в произвольном стандартном состоянии v_0, T_0 . Таким образом абсолютное количество энтропии газа нам неизвестно, так как мы не знаем значения S_0 при какой-либо температуре. Мы можем говорить только о разности энтропий $S - S_0$ газа в двух его состояниях.

Если считать c_v постоянным, то

$$S = c_v \ln T + R \ln v + S_0. \quad 227 \text{ a}$$

Можно также проинтегрировать (226) между двумя состояниями v_1, T_1 и v_2, T_2 , тогда

$$S_2 - S_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad 227 \text{ b}$$

* § 78. Свободная энергия идеального газа. Для такого газа по (16) $dU = c_v dT$, следовательно его внутренняя энергия

$$U = \int c_v dT + U_0, \quad 228$$

где U_0 — постоянная интегрирования, равная внутренней энергии газа в стандартном состоянии v_0, T_0 . Как в случае энтропии, так и в случае внутренней энергии мы можем говорить только о их разности в двух состояниях газа, но не об их абсолютных количествах. Очевидно, что это замечание относится также ко всем тем термодинамическим функциям, в состав которых входят U или S .

Так как свободная энергия $F = U - TS$, то из (227) и (228)

$$F = U_0 - TS_0 + \int c_v dT - \int \frac{c_v}{T} dT - RT \ln v.$$

Как видно, свободная энергия даже идеального газа громоздкая функция от T , но так как мы пользуемся этой энергией только для учета *изотермических* процессов, то мы можем собрать все постоянные и температурные члены под одним знаком

$$g(T) = U_0 - TS_0 + \int c_v dT - \int \frac{c_v}{T} dT$$

и придать формуле для свободной энергии моля идеального газа следующий вид:

$$F = -RT \ln v + g(T). \quad 229$$

* § 79. Термодинамический потенциал идеального газа. Так как $Z = U - TS + pv = F + pv$, а для одного моля газа $Z = F + RT$, то, подставив в это выражение (229), получим:

$$Z = g(T) - RT(\ln v - 1).$$

Но $v = \frac{RT}{p}$ или $\ln v = \ln(RT) - \ln p$, следовательно

$$Z = RT \ln p + h(T), \quad 230$$

где

$$h(T) = g(T) - RT \ln RT + RT,$$

т. е. опять под обозначением $h(T)$ собрали только температурные и постоянные члены.

Если надо сделать расчет на g газа, то все величины §§ 77—79 делятся на молекулярный вес, за исключением конечно p и T .

§ 80. Идеальные газовые смеси. Смешение газов изучал Дальтон (1801) и пришел к следующим результатам.

1. Если два или больше газов приводятся в соприкосновение путем насаивания или соединения содержащих газы сосудов, то газы смешиваются путем диффузии.

2. Если два различных газа смешиваются при тех же температуре и давлении, то в отсутствии химической реакции: а) объем смеси равен сумме объемов составляющих газов, б) температура остается постоянной в продолжение процесса.

Мы определяем идеальную газовую смесь, как такую смесь, свободная энергия которой равна сумме свободных энергий отдельных газов, взятых при той же температуре и занимающих тот же объем, что и смесь. Мы покажем, что это определение отвечает известным свойствам газовых смесей.

Возьмем объемы v_1, v_2, \dots газов G_1, G_2, \dots , содержащихся в отдельных сосудах при общей температуре T . Пусть коли-

чества молей газов m_1, m_2, \dots . Соединим сосуды так, что газы начнут смешиваться. Температура смеси остается равной T . Объем, занимаемый смесью, $V = v_1 + v_2 + \dots$.

Свободная энергия первого газа до смешения по (229):

$$\left. \begin{aligned} m_1 F_1 &= -m_1 RT \ln \frac{v_1}{m_1} + m_1 g_1(T), \\ \text{второго} \quad m_2 F_2 &= -m_2 RT \ln \frac{v_2}{m_2} + m_2 g_2(T), \end{aligned} \right\} 229a$$

и т. д. Здесь $\frac{v_1}{m_1}, \frac{v_2}{m_2}, \dots$ — объемы газов, падающие на долю одного моля. Следовательно полная свободная энергия газов до смешения:

$$F = m_1 F_1 + m_2 F_2 + \dots = -RT \left[m_1 \ln \frac{v_1}{m_1} + m_2 \ln \frac{v_2}{m_2} + \dots \right] + m_1 g_1(T) + m_2 g_2(T) + \dots$$

Свободная энергия первого газа после смешения равна:

$$m_1 F_1' = -m_1 RT \ln \frac{V}{m_1} + m_1 g_1(T),$$

так как теперь этот газ занимает весь объем смеси V . Такая же энергия второго газа:

$$m_2 F_2' = -m_2 RT \ln \frac{V}{m_2} + m_2 g_2(T),$$

следовательно свободная энергия всех газов после смешения:

$$F' = m_1 F_1' + m_2 F_2' + \dots = -RT \left[m_1 \ln \frac{V}{m_1} + m_2 \ln \frac{V}{m_2} + \dots \right] + m_1 g_1(T) + m_2 g_2(T) + \dots \quad 230a$$

Очевидно, что разность свободных энергий до и после смешения равна:

$$F - F' = RT \left[m_1 \ln \frac{V}{v_1} + m_2 \ln \frac{V}{v_2} + \dots \right]. \quad 231$$

Так как $V > v_i$, то $F - F' > 0$, т. е. при смешении происходит уменьшение свободной энергии, следовательно смешение газов путем диффузии является самопроизвольным процессом (ср. § 63). Мы видим далее, что убыль свободной

энергии при смешении равна величине, найденной нами ранее (§ 64) без определения смеси идеальных газов.

* Сумма всех молей в смеси $\sum m = m_1 + m_2 + \dots$, по закону Авогадро в данных условиях (T и p — постоянны):

$$\frac{V}{v_1} = \frac{\sum m}{m_1}; \quad \frac{V}{v_2} = \frac{\sum m}{m_2}; \dots$$

Подставив эти выражения в (231), получим:

$$\begin{aligned} F - F' &= RT \left[m_1 \ln \frac{\sum m}{m_1} + m_2 \ln \frac{\sum m}{m_2} + \dots \right] = \\ &= RT [\sum m \ln \sum m - m_1 \ln m_1 - m_2 \ln m_2 - \dots]. \end{aligned} \quad 232$$

Если станем делать расчеты на 1 моль смеси, т. е. на $\sum m = 1$, то

$$F - F' = -RT [m_1 \ln m_1 + m_2 \ln m_2 + \dots]. \quad 233$$

Пусть дело идет о смеси двух газов: $\sum m = m_1 + m_2 = 1$: количество второго компонента часто обозначают через x , тогда $m_2 = x$, $m_1 = 1 - x$, и (233) принимает вид:

$$F - F' = -RT [(1 - x) \ln (1 - x) + x \ln x]. \quad 233a$$

($F - F' > 0$, так как $x < 1$).

В результате смешения газов свободная энергия убывает, а энтропия возрастает. Величину возрастания энтропии найдем, если примем во внимание, что по (134) $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S$, следовательно из (231), (233) и (233 а) получим:

$$\Delta S = S' - S = R \left[m_1 \ln \frac{V}{v_1} + m_2 \ln \frac{V}{v_2} + \dots \right], \quad 234$$

а для моля смеси двух газов:

$$\begin{aligned} \Delta S = S' - S &= -R [m_1 \ln m_1 + m_2 \ln m_2] = \\ &= -[(1 - x) \ln (1 - x) + x \ln x]. \end{aligned} \quad 235$$

Дифференцируем (231) по T , результат в (231) подставляем в (201 а), получаем:

$$U - U' = 0, \quad 236$$

т. е. при изотермическом смешении идеальных газов без совершения внешней работы тепло не поглощается и не выделяется. Этот результат можно рассматривать как распространение закона Джоуля (§ 33).

Перепишем уравнение (230а) так:

$$F = -RT[(m_1 + m_2 + \dots) \ln V - m_1 \ln m_1 - m_2 \ln m_2 - \dots] + \\ + m_1 g_1(T) + m_2 g_2(T) + \dots$$

и продифференцируем по v при $T = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p = -RT \frac{m_1 + m_2 + \dots}{V}$$

или

$$p = m_1 \frac{RT}{V} + m_2 \frac{RT}{V} + \dots \quad 237$$

Если обозначим

$$p_1 = m_1 \frac{RT}{V}, p_2 = m_2 \frac{RT}{V}, \dots,$$

то

$$p = p_1 + p_2 + \dots,$$

но

$$p_1 V = m_1 RT, p_2 V = m_2 RT, \dots$$

показывают, что p_1, p_2, \dots суть парциальные давления отдельных газов, т. е. давления, которые оказывал бы каждый из них, если бы один занимал весь объем. * Уравнение (237) является следовательно выражением Дальтонова закона парциальных давлений. Очевидно принятое определение идеальной смеси согласуется с известными свойствами смеси идеальных газов.

З а д а ч и.

1. Показать, что прирост энтропии при смешении 250 см³ N₂ с 500 см³ O₂ при давлении 800 мм равен 0,04 кал/1°. Показать также, что, если смешение производится при 27°, то максимальная работа равна 11,9 кал.

2. Вычислить убыль энтропии при изотермическом сжатии 25 л хлора до 15 л при 35°. Объяснить, почему эта убыль равна убыли при сжатии, например 5 л CO₂ до 3 л при той же температуре. (Принять в обоих случаях законы идеальных газов.)

3. Показать, что для газа, точно следующего уравнению Ван дер Ваальса, $S = c_v \ln T + R \ln(v - b) + S_0$, где S_0 — произвольная константа.

4. Вычислить изменение энтропии при смешении 70 л H₂ при 157° и под давлением 20 ат с 60 л N₂ при тех же температуре и давлении, считая оба газа идеальными.

5. Тридцать л NO диффундируют в 30 л SO₂ под постоянным общим давлением в 2 ат и при температуре 0°. Считая, что изменение объема не происходит, вычислить прирост энтропии.

6. Найти изменения F и Z при нагревании одного моля газа от 0 до 100°: а) при постоянном объеме 1 л, б) при постоянном давлении 1 ат.

7. Найти изменения F и Z при нагревании одного моля газа от 0 до 100° при постоянном объеме в 1 л и последующем расширении при 100° до 10 л.

8. Найти изменения F и Z при расширении одного моля газа от 1 до 10 л при 0° и последующем нагревании его при постоянном объеме до 100°. Сравнить с зад. 7. Что следует из полученных результатов?

9. Если газ подчиняется закону Бойля, то уменьшение потенциала при изотермическом расширении равно уменьшению свободной энергии. Доказать это.

10. Показать, что свободная энергия и термодинамический потенциал идеального газа, истинная удельная теплоемкость которого линейная функция температуры $c_v = a + bT$, равны

$$F = U_0 - TS_0 - aT \ln T - \frac{b}{2} T^2 - \frac{R}{M} T \ln v + aT,$$

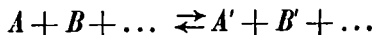
$$Z = U_0 - TS_0 - aT \ln T - \frac{b}{2} T^2 - \frac{R}{M} T (\ln v - 1) + aT.$$

Для кислорода $c_v = 0,148 + 0,000076 T$. Найти изменения F и Z для расширения одного г от $v = 1$ до $v = 10$ л при 0° , указав единицы, в которых выражены полученные результаты.

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ.

§ 81. Максимальная работа химической реакции между газами. * В химии термин «обратимый» в применении к реакциям употребляется в двух смыслах. Реакцию



мы называем обратимой, если она идет в обоих направлениях одновременно, но в одном из них более быстро, чем в другом, так что с внешней точки зрения кажется, что она идет в одном направлении, например в сторону образования A', B', \dots , но стоит в известной мере увеличить концентрации A', B', \dots , как реакция $A' + B' + \dots \rightarrow A + B + \dots$ станет преобладающей. Обратимые реакции «не идут до конца», они заканчиваются равновесным состоянием, в котором все вещества как левой, так и правой стороны химического уравнения имеются налицо в строго определенных соотношениях при определенных внешних условиях. «Обратимые» (химические) реакции до прихода в равновесное состояние идут с конечной скоростью, следовательно они идут «необратимо» с термодинамической точки зрения. Химически обратимая реакция будет и термодинамически обратимой, если мы ее проведем следующим образом. Мы исходим из равновесного состояния и затем вводим в реакционную смесь бесконечно-малые количества одного или нескольких компонентов реакции, состояние равновесия смещается в новое равновесное же состояние; если мы извлечем из смеси бесконечно-малые количества одного или нескольких компонентов, то равновесное состояние смещается в обратном направлении в новое также равновесное состояние.

Непрерывно вводя (или отнимая) от смеси нужные компоненты бесконечно-малыми порциями, мы проведем реакцию в виде непрерывного ряда состояний равновесия, такой ход реакции будет термодинамически обратимым. Понятно, что это — идеальный ход, предельный в серии реальных реакций.

Если мы станем бесконечно медленно изменять температуру или давление, то состояние равновесия химической системы будет изменяться также бесконечно мало в ту или другую сторону в зависимости от направления изменения температуры или давления. *

Таким образом состояние равновесия определяется температурой, объемом (или давлением) и химическим составом; в этом случае необходимо большее количество переменных, чем для систем с постоянным составом. Так как состояние равновесия не зависит от общих размеров системы, то переменными, определяющими состав, будут относительные количества компонентов т. е. их концентрации.

Концентрации могут быть выражены различно. Наиболее часто применяется объемно-молярная концентрация; она обозначается через c или C и определяется числом молей m в литре. Мы будем обозначать через c концентрации в равновесном состоянии и через C — начальные или другие произвольные («свободные») концентрации. Если V — общий объем, то $c_1 = \frac{m_1}{V}$.

Общим выражением для максимальной работы реакции является

$$A = F_1 - F_2 = -\Delta F.$$

Например для $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $A = (2F_{\text{H}_2} + F_{\text{O}_2}) - 2F_{\text{H}_2\text{O}}$, где величины F относятся к одному молю несмешанных газов при температуре реакции и данных произвольных концентрациях C_i .

Г А З Ы	H_2	O_2	H_2O
Свободные концентрации	C_{H_2}	C_{O_2}	$C_{\text{H}_2\text{O}}$
Концентрации равновесия	c_{H_2}	c_{O_2}	$c_{\text{H}_2\text{O}}$

Возьмем 2 моля H_2 при концентрации C_{H_2} и 1 моль O_2 при концентрации C_{O_2} и превратим их изотермически и обратимо в 2 моля H_2O при концентрации $C_{\text{H}_2\text{O}}$. Какова совершенная работа ?

По (229а, стр. 152) свободная энергия несмешанных газов (каждый в своем объеме):

$$F_1 = -RT \sum m_i \ln \frac{v_i}{m_i} + \sum m_i g_i(T) \quad 238$$

или

$$F_1 = -RT m_1 \ln \frac{v_1}{m_1} - RT m_2 \ln \frac{v_2}{m_2} - \dots + m_1 g_1(T) + \\ + m_2 g_2(T) + \dots; \quad 238a$$

так как $c = \frac{m}{v}$, то $\frac{v_i}{m_i} = \frac{1}{c_i}$; произведя эту замену в предыдущей формуле, получим:

$$F_1 = RT (m_1 \ln c_1 + m_2 \ln c_2 + \dots) + m_1 g_1(T) + m_2 g_2(T) \dots \quad 239$$

или

$$F_1 = RT \sum m \ln c + \sum m g(T). \quad 239a$$

В нашем случае

$$F_1 = 2 F_{H_2} + F_{O_2} = 2 RT \ln C_{H_2} + RT \ln C_{O_2} + 2 g(T)_{H_2} + g(T)_{O_2}$$

и

$$F_2 = 2 F_{H_2O} = 2 RT \ln C_{H_2O} + 2 g(T)_{H_2O}.$$

Следовательно

$$A = F_1 - F_2 = RT \ln \frac{C_{H_2}^2 C_{O_2}}{C_{H_2O}^2} + f(T), \quad 240$$

где

$$f(T) = 2 g(T)_{H_2} + g(T)_{O_2} - 2 g(T)_{H_2O}$$

есть функция температуры, которую мы должны теперь определить. Для этого предположим, что при равновесии концентрации трех газов в смеси равны c_{H_2} , c_{O_2} и c_{H_2O} .

Если мы проведем реакцию $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$ таким образом, что начальными концентрациями водорода и кислорода будут c_{H_2} и c_{O_2} , а концентрацией образовавшегося пара c_{H_2O} , то единственной работой будет внешняя работа (расширения или сжатия):

$$A = F_1 - F_2 = \text{внешней работе} = 0 \text{ при } v = \text{const.} \quad 240a$$

Проведем эту реакцию обратимо путем медленного непрерывного введения 2 молей H_2 при концентрации c_{H_2} и одного моля O_2 при концентрации c_{O_2} в равновесную смесь, удаляя

из нее таким же способом в то же время 2 моля газообразной H_2O при концентрации c_{H_2O} . При этом равновесная смесь газов заключена в непроницаемый ящик («ящик Вант Гоффа»), и газы вводятся в него или удаляются с помощью цилиндров, снабженных непроницаемыми поршнями и сообщающихся с ящиком через полупроницаемые перегородки, как показано на рис. 27. На последнем верхний цилиндр слева содержит водород, нижний слева — кислород и цилиндр справа — водяной пар. Если пар удаляется с той же скоростью, с какой образуется, то состав и количество равновесной смеси в ящике остаются постоянными.

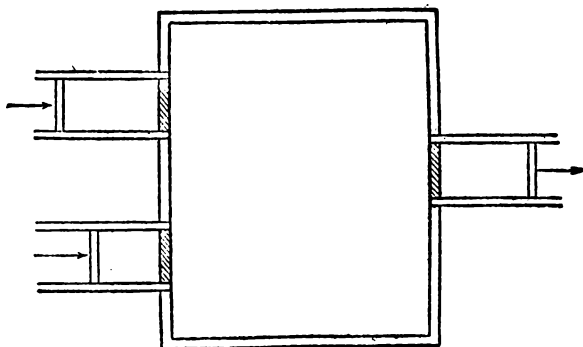


Рис. 27.

* Применим теперь уравнение (240) к данному процессу, так как здесь все концентрации равновесны, то

$$A = RT \ln \frac{c_{H_2}^2 c_{O_2}}{c_{H_2O}^2} + f(T). \quad 240 \text{ в}$$

Введем обозначения

$$\frac{c_{H_2O}^2}{c_{H_2}^2 c_{O_2}} = K \text{ или } \ln \frac{c_{H_2O}^2}{c_{H_2}^2 c_{O_2}} = \ln K; \quad 241$$

величина K называется *постоянной* (константой) *равновесия*.

Введя (241) в (240 в), получим:

$$A = -RT \ln K + f(T), \quad 241 \text{ а}$$

а из сопоставления этого выражения с (240 а) находим, что

$$f(T) = RT \ln K;$$

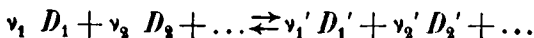
подставив же данное выражение для $f(T)$ в (240), получим окончательно:

$$A = RT \ln K + RT \ln \frac{C_{\text{H}_2}^2 C_{\text{O}_2}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

или

$$A = RT \ln K - RT \ln \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^2}{C_{\text{H}_2}^2 C_{\text{O}_2}} \quad 242$$

Этот результат легко обобщить. Пусть химическая реакция протекает по уравнению:



Для такой реакции

$$\ln K = \ln \frac{c_1^{\nu_1'} c_2^{\nu_2'} \dots}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots} \quad 243$$

или

$$\ln K = \nu_1' \ln c_1' + \nu_2' \ln c_2' + \dots - (\nu_1 \ln c_1 + \nu_2 \ln c_2 + \dots), \quad 243 \text{ а}$$

символически

$$\ln K = \sum \nu \ln c. \quad 243 \text{ б}$$

Аналогично

$$\ln \frac{C_1^{\nu_1'} C_2^{\nu_2'} \dots}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2}} = \sum \nu \ln C. \quad 243 \text{ д}$$

Уравнение (242) в общем случае примет вид:

$$A = RT \ln K - RT \sum \nu \ln C^*. \quad 244$$

Это чрезвычайно важное уравнение называется иногда *уравнением изотермы реакции*.

A зависит лишь от начального и конечного состояний системы и от T , т. е. при данной температуре — только от концентраций C . Отсюда при данной температуре K — постоянно. Это и есть закон действующих масс, выведенный путем термодинамических соображений. Данный вывод принадлежит Вант Гоффу, хотя вывод закона действующих масс был дан Горстманом в 1873 г. и Гиббсом в 1876 г. Вывод же из кинетических соображений сделан Гульбергом и Воге (Waage) в 1864 г. K постоянно только при постоянной температуре и является в общем случае функцией температуры.

§ 82. Другой вывод максимальной работы газовой реакции. Работа, совершенная при изменении концентрации одного моля идеального газа от C_1 до C_2 , равна (§ 11, 36)

$$RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{C_1}{C_2} = RT \ln \frac{\text{нач. конц.}}{\text{кон. конц.}},$$

так как концентрация обратно пропорциональна объему. Возьмем газообразные водород и кислород при свободных концентрациях C_{H_2} и C_{O_2} и превратим их в пар воды при свободной концентрации C_{H_2O} . Это превращение проводится изотермически и обратимо с помощью приспособления, описанного в § 81, причем газы во внешних цилиндрах находятся при свободных концентрациях и должны быть путем обратимого сжатия или расширения приведены к равновесным концентрациям прежде, чем они допускаются в ящик; таким же образом пар, удаляемый из ящика при равновесной концентрации, приводится к свободной концентрации изотермическим сжатием или расширением в цилиндре. Во время этих сжатий полупроницаемые перегородки закрыты, как в § 53. Полную работу легко вычислить по нижеприведенной схеме, в которой направления изменений обозначены стрелками, причем мы принимаем, что свободные концентрации больше равновесных.

Газ	Свободные конц.	Равновесные конц.	Работа расширения или сжатия
H_2	$C_{H_2} \longrightarrow$	$c_{H_2} \longleftarrow$	$\longrightarrow 2RT \ln \frac{C_{H_2}}{c_{H_2}}$
O_2	$C_{O_2} \longrightarrow$	$c_{O_2} \longleftarrow$	$\longrightarrow RT \ln \frac{C_{O_2}}{c_{O_2}}$
H_2O	$C_{H_2O} \longleftarrow$	$c_{H_2O} \longleftarrow$	$\longleftarrow 2RT \ln \frac{C_{H_2O}}{c_{H_2O}}$

Таким образом

$$\begin{aligned}
 A &= + 2RT \ln \frac{C_{H_2}}{c_{H_2}} + RT \ln \frac{C_{O_2}}{c_{O_2}} + 2RT \ln \frac{C_{H_2O}}{c_{H_2O}} = \\
 &= RT \ln \frac{C_{H_2}^2 C_{H_2O}}{c_{H_2}^2 c_{O_2}} - RT \ln \frac{C_{H_2}^2 C_{H_2O}}{c_{H_2}^2 c_{O_2}}.
 \end{aligned}$$

или

$$A = RT \ln K - RT \sum \nu \ln C \quad (244)$$

в общем случае, как и прежде.

§ 83. Химическое средство. Ю. Томсен в 1853 г. пришел к заключению, что средство между взаимодействующими веществами связано каким-то образом с изменениями энергии, сопутствующими реакции. Так, средство галогидов к водороду

отчетливо возрастает в порядке: иод, бром, хлор, фтор, так как каждый из них вытесняется из галоидоводорода любым последующим в этом ряду. Теплоты образования галоидоводородов возрастают в том же порядке:

HF — 38,5 кал; HBr — 8,44 кал; (из жидкого Br_2);

HCl — 22 кал; HI — 6,04 кал; (из твердого I_2).

Исходя из подобных сопоставлений, Томсен предложил считать теплоту реакции, т. е. уменьшение внутренней энергии, (см. § 21) мерой (химического) сродства. Для разложения экзотермических соединений необходима затрата тепла, и по Томсену такое разложение может быть произведено лишь веществами, выделяющими больше тепла, чем необходимо затратить на разложение. Например металлы: цинк, железо и магний, образующие окислы с выделением большего количества тепла, чем при образовании водяного пара из того же количества кислорода, способны разлагать пар, но если теплота окисления металла меньше теплоты образования пара (например для серебра), то металл не может разложить пар (отнять кислород).

Подобный же принцип был выдвинут Берто в 1865 г. и назван им законом максимальной работы. По этому закону предполагалось, что только реакции, сопровождающиеся выделением тепла, могут протекать самопроизвольно. Однако против этого принципа говорит следующее соображение. Правило предполагает, что реакции могут протекать лишь в одном направлении, именно в том, которое сопровождается выделением тепла; следовательно обратимые реакции невозможны. Между тем обратимых реакций очень много, и можно даже говорить о том, что всякая реакция в принципе обратима (химически); следовательно эндотермические реакции — не исключения, а правило.

Несмотря на дальнейшие остроумные допущения и дополнения, с помощью которых Берто пытался преодолеть эти затруднения, принцип максимальной работы оказался в противоречии с фактами; он должен быть признан неправильным. Во время его создания он находился однако в согласии с современным ему состоянием физических наук. Лорд Кельвин (1851) и Гельмгольц (1847) пользовались аналогичными предположениями для вычисления электродвижущих сил. Гиббс первый высказал правильный взгляд на этот вопрос, но математическая форма его статей оказалась недоступной для химиков. Гельмгольц дал в 1882 г. более понятное изложе-

ние вопроса, причем он указывал, что истинной мерой сродства является работа, которую могут совершить химические силы, т. е. уменьшение свободной энергии или максимальная работа реакции. Последняя вовсе не идентична с теплотой реакции или уменьшением внутренней энергии, они могут отличаться даже по знаку. Называя свой принцип законом наибольшей работы, а не законом наибольшего тепла, Бертло как будто предчувствовал истинное положение вещей, однако он оставался верен своей первоначальной формулировке долгое время даже после того, как стало ясно из его же собственных измерений, что принцип неверен.

Так как способны самопроизвольно протекать лишь процессы, сопровождающиеся рассеянием энергии, то убыль полезной энергии является критерием того, каким путем реакция произойдет (ср. § 66). Принцип рассеяния энергии был применен к химическим превращениям лордом Релеем в 1875 г. (см. § 64); родственным принципом энтропии Клаузиуса пользовался аналогичным образом Горстман в 1873 г. (см. § 41).

* Окончательно на правильный путь в определении химического сродства стал Вант Гофф (1884 г.). Правда, само изложение Вант Гоффа несколько отличается от современного, но сущность дела остается без изменений. *Истинной мерой сродства веществ, вступающих в реакцию, является убыль свободной энергии в системе, равная той максимальной работе, которую процесс может сделать, протекая в обратимых условиях.*

Необходимо однако отметить, что ряд трудностей долго мешал внесению полной ясности в эту сложную и трудную проблему физической химии и химической термодинамики.

Химическое сродство веществ есть *сила*, заставляющая вещества вступать в реакцию. У нас нет средств измерять эту силу непосредственно, поэтому мы судим о ней по той работе, которую эта сила может сделать. Но чтобы сила могла произвести работу, надо чтобы она встречала противодействие (сопротивление), т. е. другую силу, направленную в обратную сторону; если химическая сила и сопротивление различаются на бесконечно малую величину, то химический процесс, протекая обратимо, даст максимальную работу; в необратимых условиях часть химической силы (сродства) будет потрачена непроизводительно. Таким образом максимальная работа химического процесса есть не само сродство (сила), а мера сродства; как судить о самой химической силе по совершаемой ею работе, мы будем говорить ниже. Как всякая энергия, так и

химическая, измеряется произведением двух факторов, емкости и интенсивности. Мерой емкости в оценке химической энергии является количество превращающегося вещества; особенность химических превращений состоит в том, что такое количество может быть одним и тем же для всех веществ, вступающих и возникающих в реакции, если мы будем пользоваться химическими единицами массы, т. е. грамм-эквивалентами. Этот существенно важный факт показывает, что при измерении химической емкости грамм-эквивалентами (или молями), различия в величинах работы будет обуславливаться только различиями в величинах сил (средства). Очевидно, что для сравнительной оценки средства в различных случаях достаточно сравнения работ, производимых этими средствами. Вот почему в химии ограничиваются вычислениями максимальных работ, и не продолжают вычислений для определения величин самих сил (средства).

Уравнение максимальной работы (изотермы) в химическом процессе (244) правильно, но вывод этого уравнения при помощи кругового процесса с участием ряда полупроницаемых перегородок не может быть назван строгим. Можно только удивляться гению Вант Гоффа, пришедшему к правильным результатам таким путем.

Со времени Вант Гоффа метод круговых процессов, придумываемых *ad hoc* для вывода необходимого уравнения, широко применяется в физической химии. Конечно принципиально возражать против отдельных круговых процессов самих по себе в различных случаях нельзя; такой путь — отголосок времен, когда физико-химик, мало знакомый с математической стороной дела, обходил свойства полных дифференциалов. Но такие процессы становятся опасными, если в них участвуют различного рода полупроницаемые перегородки; не говоря уже о нереализуемости аналогичных перегородки; возможны и другие трудности. Так, в описанном выше круговом процессе с ящиком Вант Гоффа, возникают следующие вопросы: почему не принимаются во внимание изменения энтропии и свободной энергии при смешении в ящике и удалении из него газов H_2 , O_2 и H_2O и почему не учтены работы исчезновения и возникновения газов. ¹ Ниже мы приводим строгий термодинамиче-

¹ В ящике Вант Гоффа возникают два моля водяных паров и исчезают два моля водорода и один моль кислорода. Работа расширения газа при постоянном давлении равна $p(v_2 - v_1)$; если газ возникает, то $v_1 = 0$, если он исчезает (следствие химической реакции), то $v_2 = 0$, следовательно работа возникновения газа равна pv_2 , а исчезновения — pv_1 ; при расчете на один моль газа, такая работа равна RT и соответственно — RT . В случае реакции $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ вся работа равна:

$$\Delta = 2RT - 2RT - RT = -RT;$$

ский вывод уравнения изотермы; мы увидим, что формула Вант Гоффа правильна, следовательно действительно не надо в метод Вант Гоффа вводить этих поправок.

Наконец потребовалось время, для того чтобы с полной ясностью разграничить системы при постоянном объеме и системы при постоянном давлении; равноправное применение понятий о свободной энергии и о термодинамическом потенциале, о максимальной работе и о полезной максимальной работе устранили ряд недоразумений и трудностей, имевших место главным образом в немецких школах физико-химиков.*

*§ 84. Химические потенциалы. Прирост энергии в химической системе обуславливается не только поглощенной теплотой и работой, но и приростом масс компонентов:

$$dU = dQ - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n;$$

это уравнение есть выражение первого принципа термодинамики более общее, чем уравнение (15); оно стало бы еще более общим, если бы мы в него подставили вместо $p dv$ выражение (208). Здесь $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ — коэффициенты пропорциональности, приводящие члены $\mu_i dm_i$ к размерности энергии, называются *химическими потенциалами компонентов*. Так как по второму принципу $dQ = T dS$, то

$$dU = T dS - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n. \quad 245$$

Следовательно $U = f(S, v, m_1, m_2, \dots, m_n)$, откуда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, m_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{S, m_i} dv + \left(\frac{\partial U}{\partial m_1}\right)_{S, v, m_2, \dots} dm_1 + \\ + \left(\frac{\partial U}{\partial m_2}\right)_{S, v, m_1, m_3, \dots} dm_2 + \dots$$

с этим выражением для A сопоставляем (241a) и получаем:

$$f(T) = RT \ln K - RT;$$

подставив данное значение $f(T)$ в (240), получим:

$$A = RT \ln K - RT \ln \frac{C^2_{H_2O}}{C^2_{H_2} C_{O_2}} - RT \quad b$$

вместо (242). В общем случае вместо (244) получим, что

$$A = RT \ln K - RT \sum \nu \ln C - \sum \nu \cdot RT, \quad c$$

где

$$\sum \nu = \nu_1' + \nu_2' + \dots - \nu_1 - \nu_2 - \dots$$

К таким выводам приходят некоторые исследователи, в том числе и Паркинсон; в дальнейшем они отбрасывают член $\sum \nu \cdot RT$ без строгой мотивировки.

Сравнивая эти два выражения dU , находим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, m_i} = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{S, m_i} = -p; \quad 245a$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{S, v, m_1, \dots, m_{i-1}, m_{i+1}, \dots, m_n}, \quad 246$$

где $i = 1, 2, \dots$

Если мы дифференцируем выражение для свободной энергии $F = U - TS$ и подставим в результат $dF = dU - TdS - SdT$ вместо dU его значение из (245), то получим:

$$dF = -SdT - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \quad 247$$

или

$$dF = -SdT - pdv + \sum \mu_i dm_i. \quad 247a$$

Очевидно, что

$$F = f(T, v, m_1, m_2, \dots, m_n).$$

Взяв полный дифференциал dF и приравняв коэффициенты в нем и в (247) при дифференциалах одинаковых переменных, найдем:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v, m_1, \dots, m_n} = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{T, m_1, \dots, m_n} = -p, \quad 247b$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial m_i}\right)_{T, v, m_1, \dots, m_{i-1}, m_{i+1}, \dots, m_n} \quad 248$$

Аналогичное выражение и таким же путем получим для термодинамического потенциала $Z = U - TS + pv$:

$$dZ = -SdT + vdp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \quad 249$$

или

$$dZ = -SdT + vdp + \sum \mu_i dm_i. \quad 249a$$

Очевидно, что

$$Z = f(T, p, m_1, m_2, \dots, m_n);$$

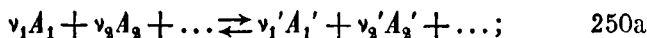
взяв полный дифференциал dZ и сравнив его с (249), найдем:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p, m_1, \dots, m_n} = -S; \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T, m_1, \dots, m_n} = v, \quad 249b$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial m_i}\right)_{T, p, m_1, \dots, m_{i-1}, m_{i+1}, \dots, m_n}. \quad 250$$

Таким образом химический потенциал компонента μ_i есть мера изменения характеристической функции с изменением количества его; химический потенциал принадлежит к числу интенсивностей, как факторов энергии. Мы не умеем измерять его, подобно температуре, давлению, электрическому потенциалу и т. п.; поэтому он играет весьма важную роль в теоретической обработке вопроса, но мы стремимся не вводить его в конечные уравнения, приложимые к опыту.

Пусть в системе происходит в малых размерах химический процесс:



пусть превращению подверглось $d\lambda$ эквивалента веществ; тогда $dm_1 = \nu_1 d\lambda$, $dm_2 = \nu_2 d\lambda$ и т. д. Подставив эти значения в (265), получим:

$$dF = -SdT - pdv + (-\nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 - \dots + \nu_1' \mu_1' + \nu_2' \mu_2' + \dots) d\lambda, \quad 250b$$

здесь знак $-$ поставлен перед веществами, исчезающими в результате реакции, и $+$ перед возникающими. По (192) при постоянных T и v в равновесном состоянии $dF = 0$, следовательно *условием равновесия химической системы при постоянных температуре и объеме является уравнение:*

$$-\nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 - \dots + \nu_1' \mu_1' + \nu_2' \mu_2' + \dots = \sum \nu \mu = 0. \quad 251$$

Это уравнение показывает, что условие равновесия дается уравнением химической реакции, в котором химические символы заменены химическими потенциалами.

Если равновесия нет, то при постоянных T и v

$$dF = (-\nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 - \dots + \nu_1' \mu_1' + \nu_2' \mu_2' + \dots) d\lambda$$

или

$$dF = (\sum \nu \mu) d\lambda, \quad 252$$

откуда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, v} = \sum \nu \mu. \quad 252a$$

Свободная энергия системы в устойчивом равновесии — минимальная из возможных; процесс может идти, если система еще не достигла этого состояния и F может уменьшаться, т. е. процесс идет слева направо ($d\lambda$ — положительно), если

$$\sum_i (\nu \mu) < 0,$$

и справа налево ($d\lambda$ — отрицательно), если

$$\sum(\nu_{\mu}) > 0. \quad 253a$$

Если систему удобнее рассматривать при постоянных T и p , то мы должны использовать Z -функцию, т. е. термодинамический потенциал. Совершенно тот же ход рассуждений над уравнением (249) приведет нас к формуле:

$$dZ = \sum(\nu_{\mu}) \cdot d\lambda \quad 253b$$

и в условиях равновесия:

$$\sum(\nu_{\mu}) = 0 \quad 253c$$

и условиям направления реакции (253) и (253a).

Для газовой смеси мы вывели уравнение (стр. 152)

$$F = -RT \left[m_1 \ln \frac{V}{m_1} + m_2 \ln \frac{V}{m_2} + \dots \right] + m_1 g_1(T) + m_2 g_2(T) + \dots$$

или

$$F = -RT [(m_1 + m_2 + \dots) \ln V - m_1 \ln m_1 - m_2 \ln m_2 - \dots] + m_1 g_1(T) + m_2 g_2(T) + \dots \quad 253d$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial m_1} \right)_{T, V, m_2, \dots} = \mu_1 = -RT [\ln V - 1 - \ln m_1] + g_1(T)$$

или

$$\mu_1 = -RT \ln \frac{V}{m_1} + RT + g_1(T) = -RT \ln \frac{V}{m_1} + G_1(T), \quad 254$$

где $G_1(T) = RT + g_1(T)$. А так как концентрация $c_1 = \frac{m_1}{V}$, то

$$\mu_1 = RT \ln c_1 + G_1(T). \quad 254a$$

Ввиду симметричности выражения F относительно каждого значения m , химический потенциал любого компонента в смеси равен:

$$\mu_i = RT \ln c_i + G_i(T). \quad 255$$

В случае применения Z -функции, для систем при постоянных T и p , мы исходим для газовой смеси из уравнения (230):

$$Z = RT \ln p + h(T)$$

и повторяем весь прежний ход рассуждений, для того чтобы

найти значение μ_i для этих условий. Но можно прийти к цели более простым способом. Пусть $\Sigma m = m_1 + m_2 + \dots + m_n$, тогда

$$pV = (m_1 + m_2 + \dots + m_n)RT = \Sigma m \cdot RT.$$

Подставляем $V = \frac{\Sigma m \cdot RT}{p}$ в (254):

$$\begin{aligned} \mu_i = & -RT \ln \frac{\Sigma m \cdot RT}{pm_i} + G_i(T) = RT \ln p + \\ & + RT \ln \frac{m_i}{\Sigma m} - RT \ln RT + G_i(T) \end{aligned}$$

или

$$\mu_i = RT \ln \frac{m_i}{\Sigma m} + RT \ln p + H_i(T), \quad 256$$

где $H_i(T) = -RT \ln RT + G_i(T)$.

Отношение $\frac{m_i}{\Sigma m}$ есть не что иное, как относительная молекулярная концентрация; обозначим ее через γ :

$$\gamma_i = \frac{m_i}{\Sigma m}; \quad 257$$

ее связь с объемно-молекулярной концентрацией следующая:

$$\gamma_i = \frac{m_i}{V} \cdot \frac{V}{\Sigma m} = c_i v,$$

где $v = \frac{V}{\Sigma m}$ — объему одного моля газа в данных условиях, но

$v = \frac{RT}{p}$, следовательно

$$\gamma_i = c_i \frac{RT}{p}, \quad 258$$

где p — общее давление смеси.

Для определения связи между концентрациями и парциальными давлениями p_i газов ($p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$) пишем $p_i V = m_i RT$; откуда

$$p_i = \frac{m_i}{V} RT = c_i RT = \gamma_i p \quad 259$$

$$c_i = \frac{p_i}{RT}; \quad \gamma_i = \frac{p_i}{p}. \quad 259a$$

Подставив (257) и (256), получим:

$$\mu_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln p + \Pi_i(T). \quad 260$$

При $p = \text{const}$ можно положить $RT \ln p + \Pi_i(T) = r_i(T)$ и написать:

$$\mu_i = RT \ln \gamma_i + r_i(T, p). \quad 260a$$

* § 85. Термодинамический вывод закона действия масс. Пусть в системе возможна реакция (250a). В равновесном состоянии при независимых переменных T и v значения химических потенциалов компонентов, принимающих участие в реакции, даются уравнением (255): $\mu_i = RT \ln c_i + G_i(T)$ при расчете на один моль компонента. Так как в результате реакции вещества, стоящие в химическом уравнении слева, исчезают, а вещества, стоящие в правой части, возникают, то мы пишем коэффициенты ν_i с минусом, а коэффициенты ν_i' с плюсом. Множим выражения для μ_i на соответствующие коэффициенты:

$$-\nu_1 \mu_1 = -\nu_1 RT \ln c_1 - \nu_1 G_1(T)$$

$$-\nu_2 \mu_2 = -\nu_2 RT \ln c_2 - \nu_2 G_2(T)$$

.....

$$\nu_1' \mu_1' = \nu_1' RT \ln c_1' - \nu_1' G_1'(T)$$

$$\nu_2' \mu_2' = \nu_2' RT \ln c_2' - \nu_2' G_2'(T)$$

.....

Сумма этих выражений равна

$$\Sigma(\nu \mu) = RT \Sigma(\nu \ln c) + \Sigma[\nu G(T)]. \quad 261$$

Если система находится в равновесии, то по (251) эта сумма равна нулю, следовательно $RT \Sigma(\nu \ln c) = -\Sigma[\nu G(T)]$ или

$$\Sigma(\nu \ln c) = -\frac{\Sigma[\nu G(T)]}{RT} = f(T), \quad 261a$$

другими словами, при *постоянных* v и T

$$\Sigma(\nu \ln c) = \ln K_v = \text{постоянной}, \quad 262$$

но

$$\Sigma(\nu \ln c) = -\nu_1 \ln c_1 - \nu_2 \ln c_2 - \dots + \nu_1' \ln c_1' + \nu_2' \ln c_2' + \dots$$

$$\sum(\nu \ln c) = \ln \frac{c_1^{\nu_1'} c_2^{\nu_2'} \dots}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots}. \quad 262a$$

Сравнивая (262) и (262a), находим, что

$$\frac{c_1^{\nu_1'} c_2^{\nu_2'} \dots}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots} = K_p = \varphi(T), \quad 263$$

а это есть закон действующих масс.

Если в числе переменных системы имеются p и T , то мы должны исходить из выражения (260a) $\mu_i = RT \ln \gamma_i + r_i(T)$; повторив те же рассуждения, мы придем к сумме

$$\sum(\nu \mu) = RT \sum(\nu \ln \gamma) + \sum[\nu r(T)]; \quad 264$$

если p и T постоянны, то при равновесии $\sum(\nu \mu) = 0$, следовательно

$$\sum(\nu \ln \gamma) = - \frac{\sum[\nu r(T)]}{RT} = \ln K_p = f_1(p, T), \quad 265$$

откуда

$$\frac{\gamma_1^{\nu_1'} \gamma_2^{\nu_2'} \dots}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \dots} = K_p = \varphi_1(p, T). \quad 265a$$

К тому же самому выражению закона действующих масс мы придем, если в (263) подставим значения c_i из (258), одновременно получим, что

$$K_p = K_v \left(\frac{RT}{p} \right)^{\sum \nu}, \quad 266$$

где $\sum \nu = \nu_1' + \nu_2' + \dots - \nu_1 - \nu_2 - \dots$.

При помощи (259a) мы можем перейти к выражению закона действующих масс через парциальные давления, причем получим:

$$\frac{p_1^{\nu_1'} p_2^{\nu_2'} \dots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots} = K_p = K_v (RT)^{\sum \nu} = K_v p^{\sum \nu}. \quad 267$$

*** § 86. Термодинамический вывод уравнения изотермы реакции.** Если система не находится в равновесии, то в уравнении (261) $\sum(\nu \mu) \neq 0$ и концентрации не равновесные, а произвольные (исходные), которые мы будем обозначать прописной буквой C ; в этом случае уравнение (261) примет вид:

$$\sum(\nu \mu) = \sum(\nu \ln C)_0 + \sum[\nu G(T)], \quad 268$$

где индекс 0 указывает на исходные концентрации, рассматриваемые как постоянные. Из (261a) и (262) следует, что

$$\Sigma[\nu G(T)] = -RT\Sigma(\nu \ln c) = -RT \ln K_0;$$

Подставляем последнее выражение в (268), получаем:

$$\Sigma(\nu\mu) = \Sigma(\nu \ln C)_0 - RT \ln K_0. \quad 268a$$

По уравнению (252)

$$dF = \Sigma(\nu\mu)d\lambda,$$

где $d\lambda$ — количество грамм-эквивалентов каждого из веществ, вступивших в реакцию; примем, что переход от заданного состояния к равновесному протекает в таких условиях, что незначительно изменяет концентрации веществ в системе, тогда уравнение (252) можно написать и в конечных разностях:

$$\Delta F = \Sigma(\nu\mu)\Delta\lambda,$$

но $\Delta F = -A$, следовательно при $\Delta\lambda = 1$

$$A_0 = -\Sigma(\nu\mu), \quad (\nu = \text{const}).$$

Подставляем последнее выражение в (268a), получаем:

$$A_0 = RT \ln K_0 - \Sigma(\nu \ln C)_0, \quad 268b$$

а это и есть уравнение изотермы реакций, протекающих при постоянных объеме и температуре.

Если мы имеем дело с системами при постоянных p и T , то мы должны исходить из уравнения (264), которое для любых исходных концентраций примет вид:

$$\Sigma(\nu\mu) = RT\Sigma(\nu \ln \Gamma)_0 + \Sigma[\nu r(p, T)],$$

или в силу (265):

$$\Sigma(\nu\mu) = RT\Sigma(\nu \ln \Gamma)_0 - RT \ln K_p. \quad 269$$

Уравнение (253b) может быть переписано в конечных разностях

$$\Delta Z = \Sigma(\nu\mu)\Delta\lambda \text{ или для } \Delta\lambda = 1, \Delta Z = \Sigma(\nu\mu) \quad 270$$

при указанных выше условиях. Но по (197) $\Delta Z = -A_p =$ полезной максимальной работе, следовательно (269) и (270) переходят в уравнение изотермы реакции при постоянных давлении и температуре:

$$A_p = RT \ln K_p - RT\Sigma(\nu \ln \Gamma)_0. \quad 271$$

Очень часто в физической химии вместо концентраций применяются парциальные давления; связь между ними дается уравнениями (259) и (259а). Из (267) получаем:

$$\ln K_p = \ln K_\pi - \sum \nu \cdot \ln RT,$$

или

$$\sum (\nu \ln c) = \sum (\nu \ln p_i) - \sum \nu \cdot \ln RT \quad 271a$$

для равновесных концентраций и парциальных давлений, для исходных же по аналогии пишем:

$$\sum (\nu \ln C) = \sum (\nu \ln P_i) - \sum \nu \cdot \ln RT. \quad 271b$$

Подставляем (271а) и (271b) в (244), получаем:

$$A_p = RT \sum (\nu \ln p_i) - RT \sum (\nu \ln P_i)$$

или

$$A_p = RT \ln K_\pi - RT \sum (\nu \ln P_i). \quad 272$$

К такой же формуле мы придем, если станем рассматривать систему при постоянных p и T (здесь p — общее давление системы). Из (267)

$$\ln K_p = \ln K_\pi - \sum \nu \cdot \ln p,$$

или

$$\sum (\nu \ln \gamma) = \sum (\nu \ln p_i) - \sum \nu \cdot \ln p,$$

и по аналогии

$$\sum (\nu \ln \Gamma)_0 = \sum (\nu \ln P_i)_0 - \sum \nu \cdot \ln p;$$

так как система находится под постоянным общим давлением, то в равновесном состоянии $p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum p_i$, в исходном же $p = P_1 + P_2 + \dots + P_n = \sum P_i$. Подставляем полученные выражения в (271), получаем:

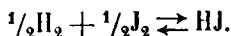
$$A_p = RT \ln K_\pi - RT \sum (\nu \ln P_i). \quad 272a$$

При сопоставлении (272) и (272а) мы должны помнить, что в первом случае мы имеем систему при постоянном объеме, следовательно в ней p может быть переменным, во втором — мы имеем постоянное давление p , следовательно парциальные давления в обоих случаях различны.

Обычно в целях упрощения вычислений в качестве исходных концентраций и давлений принимают такие, которые превращают последние члены в выражениях для A_v и A_p в нуль; так, если мы положим $C_i = \Gamma_i = P_i = 1$, то (244), (271), (272) и (272а) переходят в формулы, очень удобные для вычислений и сравнений результатов:

$$\left. \begin{aligned} A_v &= RT \ln K_v = RT \ln K_\pi (v = \text{const}), \\ A_p &= RT \ln K_p = RT \ln K_\pi (p = \text{const}). \end{aligned} \right\} 273$$

* § 87. **Приложения изотермы реакции.** Рассмотрим реакцию $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$; для упрощения вычислений напомним эту реакцию так:



Если был дан 1 моль HJ и x моля распалось, то нераспавшегося HJ осталось $1 - x$ и образовалось по $\frac{x}{2}$ моля H_2 и J_2 . Подсчитав $\sum \nu$, найдем $\sum \nu = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1 = 0$, т. е. данная реакция протекает без изменения объема и давления, следовательно индексы у K можно опустить. Если реакция протекает в объеме v , то концентрации

$$c_{\text{HJ}} = \frac{1-x}{v}; \quad c_{\text{J}_2} = \frac{x}{2v}; \quad c_{\text{H}_2} = \frac{x}{2v};$$

и

$$K = \frac{c_{\text{HJ}}}{c_{\text{H}_2}^{1/2} c_{\text{J}_2}^{1/2}} = \frac{2(1-x)}{x}.$$

Воспользуемся опытными данными Боденштейна в обработке Габера.

Таблица. $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{J}_2 \rightleftharpoons \text{HJ}$.

t°	T°	x	K	$\log K$
280	553	0,1780	9,236	0,9655
300	573	0,1825	8,959	0,9523
500	773	0,2381	6,400	0,8062
520	793	0,2448	6,170	0,7903

В выражение для максимальной работы (268b) подставим $R = 1,986$ и перейдем к обыкновенным логарифмам, тогда в настоящем случае

$$A = 4,573T [\log K - \sum \nu \log C],$$

где C — исходные концентрации веществ в системе, здесь

$$\sum (\nu \log C) = \log \left[\frac{2(1-X)}{\Lambda} \right].$$

1. Пусть исходные количества при 300° ($T = 573^\circ$):

0,001 моля HJ ; 0,4995 моля H_2 ; 0,4995 моля J_2 ;

$$X = 0,999; \sum (\nu \log C) = \log 0,002 = -2,6990;$$

$$\log K = \sum (\nu \log c) = 0,9523.$$

$$A = 4,573 \cdot 573 (0,9523 + 2,6990),$$

$$A = +9568 \text{ кал.}$$

Следовательно при данных концентрациях сродство H_2 и J_2 друг к другу положительно, реакция пойдет в сторону образования HJ .

2. Пусть исходные количества при $T = 573^\circ$:

0,1 моля HJ ; 0,45 моля H_2 ; 0,45 моля J_2 ;

$$X = 0,9; \sum (\nu \log C) = \log 0,2222 = -0,65326; \log K = 0,9523.$$

$$A = 4,573 \cdot 573 (0,9523 + 0,65326):$$

$$A = +4207 \text{ кал.}$$

3. Если исходные количества равны равновесным (0,8175 моля HJ и т. д., $X = x = 0,1825$), то, понятно, $\log K = \sum (\nu \log C)_0$ и

$$A = 0.$$

4. Пусть исходные количества:

0,9 моля HJ , 0,05 моля H_2 ; 0,05 моля J_2 ;

$$X = 0,1; \sum (\nu \log C)_0 = \log 18 = 1,2553.$$

$$A = 4,573 \cdot 573 (0,9523 - 1,2553),$$

$$A = -794 \text{ кал.}$$

Следовательно при этих условиях взаимное сродство H_2 и J_2 отрицательно, т. е. пойдет обратная реакция — диссоциация HJ .

Нетрудно видеть, что сродства веществ в реакции меняются от $+\infty$ до $-\infty$ с изменением концентраций конечных продуктов от 0 до 1. Отсюда следует термодинамическая невозможность существования систем из одних только исходных веществ A_i или одних только конечных A_i' . Тот факт, что системы $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ или $2\text{CO} + \text{O}_2$, или $\text{C} + \text{O}_2$ и вообще все органические вещества частью сами по себе и во всяком случае в присутствии кислорода воздуха могут существовать неопределенное время при обыкновенных температурах, объясняется двойко. Одни (Оствальд и его последователи) считают, что во

всех этих системах реакции фактически идут, но с чрезвычайно малой скоростью благодаря низкой температуре. Другие (Урбен) полагают, что реакции в таких системах совершенно не идут, и начаться они могут исключительно после внесения в систему катализатора. Такие системы напоминают тело на краю площадки; достаточно ничтожного толчка, чтобы проявилась сила тяжести и тело, падая на землю, совершило работу. Вопрос о катализаторах находится вне термодинамики; термодинамика не может сказать, пойдет ли реакция в данной системе, она может только сказать, что, если реакция начнется, то она пойдет в таком-то направлении и при этом может быть получена такая-то работа. *

§ 88. Зависимость сродства от температуры. Изохора реакции. Максимальная работа химической реакции равна по (244) $A_v = RT \ln K_v - RT \sum (\nu \ln C)_0$ (изотерма реакции). Дифференцируем (244) по T при постоянных объеме и исходных концентрациях:

$$\left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_v = R \ln K + RT \left(\frac{\partial \ln K_v}{\partial T}\right)_v - R \sum (\nu \ln C).$$

Подставив A_v из (244) и $\left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_v$ из последнего выражения в (202), получим:

$$\left(\frac{\partial \ln K_v}{\partial T}\right)_v = \frac{Q_v}{RT^2} \quad \text{или} \quad Q_v = RT^2 \left(\frac{\partial K_v}{\partial T}\right)_v. \quad 274$$

Уравнение (274) дано Вант Гоффом и названо Нернстом *изохорой реакции*.

* В простейшем случае, когда Q_v не зависит от T , интегрирование (274) дает:

$$\ln K = -\frac{Q_v}{RT} + \text{const}, \quad 275$$

если же интегрирование провести между двумя температурами T_1 и T_2 , то получим:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad 275a$$

или

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_v}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad 275b$$

В общем случае, когда Q_v зависит от T , получаем:

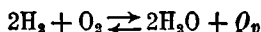
$$\ln K = \int \frac{Q_v}{RT^2} dT + \text{const.} \quad 276$$

Для того чтобы вычислить значение константы интегрирования, надо знать не только Q_v , как функцию от температуры, но и значение K хотя бы для одной температуры. Обозначим эту константу через $\ln K_0$, тогда

$$\ln K - \ln K_0 = \int \frac{Q_v}{RT^2} dT. \quad 277$$

Зависимость Q_v от температуры можно определить, если известны теплоемкости веществ, участвующих в реакции, тоже как функции от T ; отсюда видно крупное значение теплоемкостью для химических задач подобного рода. См. гл. XVIII. *

Уравнение (275) находится в согласии с большей частью изученных равновесий, хотя специальные предположения, сделанные при его выводе, неверны. При использовании уравнений (274)—(275) необходимо уделять большое внимание знакам. Мы будем считать положительными логарифмы концентраций продуктов реакции и поглощаемую теплоту реакции. Так, для реакции



мы будем считать $K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}$ и Q_v (выделяемое) — отрицательным. (Здесь $c_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_2\text{O}]$.) Из (274) следует, что с увеличением температуры K уменьшается, т. е. диссоциация водяного пара увеличивается. Если бы мы написали уравнение реакции таким образом:



то имели бы $K' = \frac{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$ и Q_v (поглощенное) — положительным; с возрастанием температуры K' , а следовательно и диссоциация увеличиваются, как и прежде.

Изохора реакции таким образом представляет собой количественное выражение закона подвижного равновесия Вант Гоффа: при возрастании температуры системы, находящейся в равновесии, будет происходить та реакция, которая сопровождается поглощением тепла. Последний закон является частным случаем *постулата* Ле Шателье: в равновесной системе, подвергающейся воздействию сил, смещающих равновесие, происходит процесс, стремящийся уничтожить результат воздействия. Эта формулировка охватывает воздействие давления, температуры, изменения концентрации и т. д. Не следует забывать, что этот принцип приложим к системам, находящимся в истинном равновесии.

Выражение подобное (252) можно вывести, пользуясь парциальными давлениями вместо концентраций.

По (266)

$$\ln K_p = \ln K_v + \sum \nu \cdot \ln T + \sum \nu \cdot \ln R - \sum \nu \cdot \ln p,$$

при $p = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial \ln K_v}{\partial T} + \frac{\sum \nu}{T} = \frac{Q_v}{RT^2} + \frac{\sum \nu}{T}$$

или
$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{Q_v + \sum \nu \cdot RT}{RT^2} = \frac{Q_p}{RT^2}, \quad 278$$

где $Q_p = Q_v + \sum \nu \cdot RT$, так как теплота реакции при постоянном давлении содержит и теплоту, эквивалентную работе увеличения (уменьшения) объема системы ($\sum \nu \cdot RT$).

§ 89. Гетерогенные реакции. Для реакций, в которых участвуют кроме газов твердые и жидкие вещества постоянного состава (т. е. чистые вещества, а не жидкие или твердые растворы), уравнение изохоры реакции не изменяется, но при этом в выражения для K_v или K_p входят лишь концентрации газовой фазы. Мы можем предположить, что конденсированные фазы участвуют в реакции в виде паров, находящихся в равновесии с ними при постоянных для данной температуры давлениях. Таким образом свободная концентрация C всегда равна равновесной концентрации c , и при вычислении максимальной работы для всех подобных веществ члены $\ln \frac{C}{c}$ исчезают. Для

Q необходимо конечно брать теплоту полной реакции, а при определении ее изменения с температурой в выражении $\Gamma_f - \Gamma_i$ входят теплоемкости всех фаз, газовой и конденсированных.

В качестве примера гетерогенной системы возьмем гидратированную соль, соприкасающуюся с водяным паром, например $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Если p — давление водяных паров в равновесии с солями, p_0 — давление паров чистой воды или льда при той же температуре, то $K_p = \frac{1}{p^2}$ и, так как $\sum \nu = -2$, то по (272а):

$$A_p = RT \ln K_p - RT \sum (\nu \ln P) = RT \ln \frac{1}{p^2} + RT \ln p_0^2.$$

Теплота гидратации:

$$Q_p = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} = -2RT^2 \frac{d \ln p}{dT}.$$

Обычно относят A_p и Q_p к одному молю воды, тогда

$$A_p = RT \ln \frac{p_0}{p} \text{ и } Q_p = -RT^2 \frac{d \ln p}{dT}. \quad 279$$

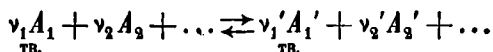
Нижеприведенные величины вычислены из измерений Шотки при 0° и отнесены к одному молю воды в виде льда. Величины $-Q_p = \bar{Q}_p$ взяты из измерений Томсена и сравниваются с A_p для иллюстрации степени точности правила Томсена-Бергло (§ 82).

Из сопоставления видно, что A_p и Q_p иногда очень близки, в других же случаях они значительно различаются. Гидраты с малыми упругостями диссоциации дают для A_p большие величины, что и следовало ожидать, так как в этих случаях сродство соли к воде велико.

Реакция	Q_p кал. набл.	A_p кал. набл.
$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \dots$	4 860	2 350
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	1 190	840
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	554	480
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	336	359
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	200	275

* Можно дать более строгий вывод закона действующих масс и уравнения изохоры для гетерогенных систем, не при-

бегая к представлению о парах любого твердого вещества, независимо от его сложности и устойчивости и от абсолютного количества таких паров в системе. Пусть в реакции



вещества A_1 и A_1' находятся в твердом состоянии и никакими практически измеримыми упругостями пара не обладают; очевидно, что их химические потенциалы являются функциями только температуры.

Если мы заменим в (255) или (260a) концентрации парциальными давлениями по (259a), то получим, что для газообразных веществ химический потенциал

$$\mu_i = RT \ln p_i + f(T),$$

для твердых же веществ

$$\mu_{i, \text{тв.}} = \varphi_i(T). \quad 280$$

Применяя теперь метод § 85, получим для нашей системы:

Рассмотрим реакцию $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, здесь $\Delta = 2$, следовательно $\alpha = \frac{\delta - \Delta}{\Delta}$. Пусть был взят один моль N_2O_4 , пусть после достижения равновесия объем смеси V , степень диссоциации α , всего грамм-молекул в смеси $1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$; тогда концентрации

$$c_{NO_2} = \frac{2\alpha}{V}, \quad c_{N_2O_4} = \frac{1 - \alpha}{V},$$

отсюда

$$K = \frac{c_{NO_2}^2}{c_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)V}.$$

Если давление p , то $pV = (1 + \alpha)RT$, а при $p = 1$ а $V = (1 + \alpha)RT$; подставляем это значение V в формулу для K .

$$K = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha^2)RT} \cdot *$$

Q — теплота диссоциации может считаться постоянной в малых температурных пределах, а тогда по (275а):

$$\ln \frac{4\alpha_2^2}{(1 - \alpha_2^2)RT_2} - \ln \frac{4\alpha_1^2}{(1 - \alpha_1^2)RT_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

откуда

$$Q = 4,573 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{\alpha_2^2 (1 - \alpha_1^2) T_1}{\alpha_1^2 (1 - \alpha_2^2) T_2}.$$

Из данных Девилля и Трооста имеем:

$$T_1 = 273 + 26,7; \quad \Delta_1 = 2,65; \quad \alpha_1 = 0,1996;$$

$$T_2 = 273 + 111,3; \quad \Delta_2 = 1,65; \quad \alpha_2 = 0,9267.$$

По этим данным получаем $Q = 12\,900$ кал.

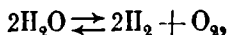
Бертло и Ожье нашли, что в промежутке между 27 и 150° ($\alpha = 1$) 92 г двуокиси азота поглотили 12 620 кал. Теплоемкость диссоциирующего газа включает в себя теплоту, необходимую для поднятия температуры от 27 до 150° , которую можно вычислить из теплоемкости NO_2 при высоких температурах ($c_p = 16,86$ для 92 г), эта теплота не затрачивается на диссоциацию. Разностью теплоемкостей N_2O_4 и $2NO_2$ мы пренебрегаем. Следовательно теплота, пошедшая на нагревание, равна $16,86 (150 - 27) = 2\,074$ кал. Другая часть теплоты истрачена на совершение внешней работы расширений: $RT_2(1 + \alpha_2) - RT_1(1 + \alpha_1) = 972,2$ кал (§ 22). Третья часть

представляет собой истинную теплоту диссоциации, она равна

$$Q(\alpha_2 - \alpha_1) = 12\,620 - (2\,074 + 972,2) \text{ или } Q = 11\,968 \text{ кал.}$$

Выше мы нашли $Q = 12\,900$ кал.

Диссоциация водяного пара



$$K_v c_1^2 = c_2^2 c_3,$$

где c_1 — концентрация H_2O , c_2 — концентрация H_2 , c_3 — концентрация O_2 и K_v — константа равновесия. Если степень диссоциации равна α , то из каждого моля H_2O остается $1 - \alpha$ молей воды, образуется α молей H_2 и $\frac{\alpha}{2}$ молей O_2 , следовательно всего молей будет $1 + \frac{\alpha}{2}$. Отношения парциальных давлений к общему давлению p равны:

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}}; \quad \frac{p_{\text{O}_2}}{p} = \frac{\alpha}{2\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)}; \quad \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p} = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}};$$

а так как по (259а) $p_i = c_i RT$, то

$$c_{\text{H}_2} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}}; \quad c_{\text{O}_2} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{\alpha}{2\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)};$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}};$$

откуда постоянная равновесия:

$$K_v = \frac{p}{RT} \cdot \frac{\alpha^3}{2\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)(1 - \alpha)^2}.$$

При очень малых α ею можно пренебречь в сравнении с 1, тогда $K_v = \frac{p\alpha^3}{2RT}$. Способ вычисления K для разных температур будет дан в § 137, здесь приведем только результаты опытов различных авторов и расчетов Зигеля по очень сложной формуле.

Метод	T абс.	100 α вычисл.	100 α набл.
Газовый элемент	290	$0,466 \cdot 10^{-25}$	$0,47 \cdot 10^{-25}$
Накаленная платиновая проволока	1 300	0,0029	0,0027
Пропускание через нагретое пространство	1 397	0,0085	0,0078
Пропускание через нагретое пространство	1 480	0,0186	0,0189
Накаленная платиновая проволока	1 500	0,0221	0,0197
Пропускание через нагретое пространство	1 561	0,0369	0,034
Полупроницаемый сосуд	1 705	0,107	0,102
»	2 155	1,18	1,18
»	2 257	1,76	1,77
Взрыв	2 337	2,7	2,8
»	2 505	4,1	4,5
»	2 684	6,6	6,2
»	2 731	7,4	8,2
»	3 092	15,4	13,0

§ 91. Теплоемкость диссоциирующего газа. Если температура смеси газа и продуктов его диссоциации (например N_2O_4 и NO_2) подымается на dT при постоянном давлении, то поглощенная теплота $c_p dT$ на моль недиссоциированного газа складывается из четырех частей.

1. Теплота, идущая на нагревание недиссоциированной части на dT при постоянном объеме, равна $(1 - \alpha)c_v dT$, где c_v — молекулярная теплоемкость недиссоциированного газа (например N_2O_4).

2. Теплота, идущая на нагревание продуктов диссоциации на dT при постоянном объеме, равна $(n_1 c_1 + n_2 c_2 + \dots) \alpha dT$, где c_1, c_2, \dots — молекулярные теплоемкости (при постоянном объеме) продуктов диссоциации, а n_1, n_2, \dots — количества молей их, образующихся из одного моля диссоциирующего газа.

3. Теплота, эквивалентная внешней работе, равна $p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$, где $V =$ — общий объем (идеальный газ, § 19).

4. Теплота диссоциации равна $Q_v \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p dT$, причем Q_v считается постоянным. Таким образом:

$$c_p = (1 - \alpha)c_v + \alpha(n_1 c_1 + n_2 c_2 + \dots) + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + Q_v \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p.$$

В случае $G_2 \rightleftharpoons 2G$ (например $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$) $pV = (1 + \alpha)RT$ и

$$p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R \left[1 + \alpha + T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right]$$

Из (275) и § 88:

$$\ln \frac{4p\alpha^2}{(1-\alpha^2)RT} = -\frac{Q_v}{RT} + \text{const},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p = \alpha(1-\alpha^2) \frac{Q_v + RT}{2RT^2}; \quad p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R \left[1 + \alpha + \alpha(1-\alpha^2)T \frac{Q_v + RT}{2RT^2} \right]. \quad b$$

Следовательно

$$c_p = (1-\alpha)c_v + 2\alpha c_1 + R(1+\alpha) + \frac{\alpha(1-\alpha^2)R}{2} \left(1 + \frac{Q_v}{RT} \right)^2. \quad 282$$

Величина теплоты диссоциации (Q_p) обычно велика сравнительно с истинными молекулярными теплоемкостями (c_v , c_p и т. д.), так что кажущаяся теплоемкость диссоциирующего газа ненормально велика и имеет ненормально большой температурный коэффициент. Указания на диссоциацию имеются в величинах теплоемкостей многих паров. Бертло и Ожье измерили теплоемкость азотоватого ангидрида и паров уксусной кислоты. В первом случае молекулярная теплоемкость равна 95,1 при 0°, 39,1 при 100° и 7,1 при 157° (полная диссоциация на NO_2).

Внешняя работа, совершаемая диссоциирующим газом, находится следующим образом: давления p и p' до и после диссоциации пропорциональны количествам молекул в данном объеме. В случае $G_2 \rightleftharpoons 2G$, для 1 моля G_2 , $\frac{p'}{p} = 1 + \alpha$; $dA = p'dv = pdv + \alpha pdv$. Для определения dv дифференцируем уравнение действия масс:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}; \quad v = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)K} \quad \text{и} \quad dv = \frac{\alpha(2-\alpha)d\alpha}{K(1-\alpha)^2};$$

$$p = \frac{RT}{v} = RTK \frac{1-\alpha}{\alpha^2},$$

откуда

$$p dv = RT \frac{2-\alpha}{\alpha(1-\alpha)} d\alpha; \quad \alpha p dv = RT \frac{2-\alpha}{1-\alpha} d\alpha;$$

$$p'dv = p dv + \alpha p dv = RT \left[\frac{2}{\alpha(1-\alpha)} + 1 \right] d\alpha =$$

$$= RT \left[\frac{2}{\alpha} + \frac{2}{1-\alpha} + 1 \right] d\alpha.$$

Следовательно

$$A = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} p'dv = RT \left[2 \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} - 2 \ln \frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1} + \alpha_2 - \alpha_1 \right]$$

или

$$= RT \left[\alpha_2 - \alpha_1 - 2 \ln \frac{\alpha_1(1-\alpha_2)}{\alpha_2(1-\alpha_1)} \right].$$

* § 92. Влияние давления на равновесие. По уравнениям (253b) и (270)

$$dZ = \sum (\nu_{\mu}) \cdot d\lambda \quad \text{и} \quad \Delta Z = \sum (\nu_{\mu}) \Delta \lambda;$$

при $\Delta \lambda = 1$

$$\Delta Z = \sum (\nu_{\mu}) = -A_p = \left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda} \right)_{p, T}$$

в силу (197). Следовательно уравнение (271) можно переписать так:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = -RT \ln K_p + RT \sum (\nu \ln \Gamma)_0.$$

Пусть в системе изменилось давление; для того чтобы узнать, как изменится равновесие, дифференцируем последнее выражение по p :

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda \partial p} = -RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p} \right)_T.$$

Но по (189)

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = v, \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda \partial p} = \left(\frac{\partial v}{\partial \lambda} \right)_{T, p}$$

и следовательно

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial \lambda} \right)_{T, p} \frac{1}{RT} = - \frac{\Delta v}{\Delta \lambda} \cdot \frac{1}{RT},$$

так как при постоянных p и T изменение объема системы пропорционально изменениям количеств веществ в ней. Для $\Delta \lambda = 1$ получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta v}{RT}. \quad 284$$

Так, в реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ изменение объема $\Delta v = -1$, следовательно при увеличении давления постоянная равновесия K_p возрастает.

Пример. Синтез аммиака: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. Пусть имеется 1 моль смеси газов, в которой x молей NH_3 , $(1-x)$ молей $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)$, следовательно молекулярные концентрации равны:

$$\gamma_{\text{NH}_3} = x; \quad \gamma_{\text{N}_2} = \frac{1}{4}(1-x); \quad \gamma_{\text{H}_2} = \frac{3}{4}(1-x).$$

Для упрощения расчетов напишем химическое уравнение так: $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$. Тогда постоянная равновесия:

$$K_p = \frac{16}{\sqrt{27}} \cdot \frac{x}{(1-x)^2} = 3,07917 \frac{x}{(1-x)^2}. \quad a$$

Если степень диссоциации NH_3 при данных температуре и давлении равна α , то из каждого исходного моля NH_3 остается его $1-\alpha$ и образуется $\frac{1}{2}\alpha$ азота и $\frac{3}{2}\alpha$ водорода, следовательно всего молей будет $1+\alpha$, отсюда концентрация аммиака:

$$\gamma_{NH_3} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = x$$

или

$$\alpha = \frac{1-x}{1+x}. \quad b$$

При образовании 1 моля NH_3 из $\frac{1}{2}$ моля N_2 и $\frac{3}{2}$ молей H_2 происходит уменьшение объема на один грамм-молекулярный объем v_c , следовательно по (284):

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial p} = \frac{v_c}{RT} = \frac{1}{p} \quad c$$

или

$$d \ln K_p = \frac{dp}{p},$$

откуда

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \ln \frac{p_2}{p_1};$$

при $p_1 = 1 \text{ ат}$ получаем:

$$K_{p2} = K_{p1} \cdot p. \quad d$$

Таким образом постоянная равновесия в синтезе аммиака теоретически пропорциональна давлению.

При $450^\circ \text{ C} = 723^\circ \text{ K}$ и при $p_1 = 1 \text{ ат}$ найдено было $\alpha = 0,0021$, следовательно $\alpha = 0,9953$ или $99,53\%$, т. е. при этих условиях синтез аммиака крайне невыгоден

$$K_p = \frac{3,07917 \cdot 0,0021}{(0,9979)^2} = 0,00649.$$

В нижеследующей таблице показаны результаты опытов и расчетов по синтезу аммиака при 450°

p ат	x	100 α (%)	K_p ватд.	K_p выч. = $K_1 \cdot p$
1	0,0021	99,53	0,00649	—
10	0,0204	96,00	0,06545	0,0649
30	0,058	89,04	0,2013	0,1947
50	0,0917	83,20	0,9423	0,3245
100	0,1636	71,88	0,720	0,649
300	0,355	47,60	2,628	1,947
600	0,536	30,21	7,668	3,894
1 000	0,694	18,06	22,82	6,49

Формула (d) оправдывается при более низких давлениях, но при высоких давлениях отклонения значительны; эти отклонения в нашу пользу, выгодность сильного повышения давления больше, чем можно было теоретически ожидать. Причина отклонения — в применении закона идеальных газов к реальным при очень высоких давлениях.

В смеси азота и водорода аммиака образуется тем больше, чем ниже температура и чем выше давление. Понижение температуры невыгодно из-за медленности реакции, даже при применении катализаторов скорость процесса делается удобной при таких температурах, при которых выход аммиака при обыкновенных давлениях очень мал; выходом является сильное увеличение давления.*

Задачи.

1. Зависимость константы реакции $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ ($K = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$)

дается уравнением $\log \sqrt{K} = \log 0,0249 - 2,148(2200 - T)/T$. Вычислить изменение свободной энергии реакции при $1000^\circ K$.

2. Для реакции $H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ($K = \frac{[CO_2][H_2]}{[H_2O][CO]}$), Габер дал

уравнение $\log K = -\frac{2116}{T} + 0,783 \log T - 0,00043 T$. Теплота реакции $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ равна 68 000 кал при 18° . Найти 1) теплоту реакции $H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2$ при 18° (Бертло опытным путем нашел 10 100 кал; 2) состав водяного газа (CO_2, H_2, CO, H_2O), находящегося в равновесии при $1000^\circ K$; 3) теплоту сгорания H_2 .

3. Константа равновесия для диссоциации $NO \rightleftharpoons \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2$ ($\frac{[NO]}{[N_2]^{1/2}[O_2]^{1/2}}$) равна $9,16 \cdot 10^{-3}$ при $1811^\circ K$ и $24,2 \cdot 10^{-3}$ при $2195^\circ K$.

Вычислить теплоту соединения $\frac{1}{2}N_2$ и $\frac{1}{2}O_2$ в этом интервале температур. При $1811^\circ K$ образуется 0,35% NO; сколько NO образуется при $2195^\circ K$?

4. Вычислить сродство O_2 к Ni, если при 450° парциальное давление кислорода над NiO равно $5,181 \cdot 10^{-28}$ мм.

5. Вычислить сродство кислорода при 25° к олову, если давление кислорода над SnO и SnO₂ соответственно равны $6,771 \cdot 10^{-14}$ мм и $2,107 \cdot 10^{-18}$ мм.

6. Парциальное давление атмосферного кислорода над FeO при 727° равно $3 \cdot 10^{-16}$ мм. Вычислить сродство железа к O_2 при этой температуре.

7. Теплота образования Mn_2O_4 из элементов равна 328 000 кал. Считая ее независимой от температуры, найти температуру, при которой этот окисел будет распадаться на элементы при нагревании на воздухе. Упругость диссоциации Mn_2O_4 при 450° равна $6,655 \cdot 10^{-38}$ мм.

8. Для реакции $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ Габэр дал следующие величины $K = \frac{p_{N_2O_4}^{1/2}}{p_{NO_2}}$ при давлении 1 ат:

$t^\circ C =$	0	28,3	49,9	73,6	92,8
$K_p =$	8,06	3,71	1,116	0,544	0,273

Начертить кривую $K_p = f(t)$ и показать с ее помощью, что N_2O_4 диссоциирует на 50% при 64° (при 1 ат).

9. Для диссоциации $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$, $K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ при 300° и $1,3 \cdot 10^{-3}$ при 320° . Найти теплоту диссоциации между этими температурами, считая ее постоянной.

10. Для реакции $Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O$ парциальные давления при равновесии при 900° : $p_{H_2} = 71,8$ мм, $p_{H_2O} = 49,3$ мм. Найти $K = \frac{p_{H_2O}^4}{p_{H_2}^4}$.

Величины $K = (0,57)^4$ при 727° ; $(0,78)^4$ при 1025° ; $(0,86)^4$ при 1150° . Найти теплоту реакции в трех температурных интервалах.

11. Упругость диссоциации $CaCO_3$ равна 255 мм при 740° и 678 мм при 810° . Какова теплота реакции $CaO + CO_2$? При какой температуре упругость диссоциации $CaCO_3$ будет равна парциальному давлению CO_2 в смеси 3 объемов N_2 и 2 объемов CO_2 ?

12. Боденштейн нашел, что α —степень диссоциации газообразного HI, является следующей функцией температуры: $\alpha = 0,13762 + 0,0000722t + 0,025764t^2$. Если $K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$, то найти теплоту диссоциации HI при расчете на моль в пределах $380-400^\circ$.

13. Найдено, что давление кислорода p (в ат) в равновесии с Ag_2O и Ag зависит от температуры по уравнению $\log p = -\frac{2859}{T} + 6,2853$.

Найти выражение для теплоты реакции $2Ag_2O = 4Ag + O_2$ в калориях на моль O_2 . Плотности Ag_2O и Ag соответственно равны 7,5 и 10,5 и принимаются независимыми от температуры.

14. Боденштейн и Штарк дают для диссоциации $J_2 \rightleftharpoons 2J$ следующие величины $K = \frac{c_J^2}{c_{J_2}}$:

T° абс.	$K \cdot 10^3$	T° абс.	$K \cdot 10^3$
1 073	0,129	1 373	4,36
1 173	0,429	1 473	10,2
1 273	1,58	—	—

Найти Q_v реакции.

15. Степень диссоциации PCl_5 под давлением в 1 ат равна 0,485 при 200° и 0,800 при 250° . Найти теплоту диссоциации при постоянном давлении и постоянном объеме в интервале $200-250^\circ$.

16. Значение константы $K = \frac{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2}$ при $627^\circ - 0,0316$; при $727^\circ - 0,00354$ и при $832^\circ - 0,0280$. Найти Q_p для интервалов $627-727^\circ$ и $727-832^\circ$. Найти уравнение вида $\log K = A + \frac{B}{T}$. Какая доля SO_2 диссоциирует при 1000° и 1 ат.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ.

§ 93. Закон действующих масс в растворах. Поскольку к разведенным растворам может быть прилагается газовый закон $PV = RT$, где P — осмотическое давление, постольку все предыдущие рассуждения и их результаты применимы к таким растворам.

В качестве иллюстрации приведем вывод закона действующих масс и уравнения изотермы для растворов методом § 82.

Весь аппарат погружен теперь в ванну из чистого растворителя, а различные компоненты содержатся в растворе в цилиндрах с поршнями, пронцаемыми лишь для растворителя. Цилиндры отделены от равновесного ящика перегородками, пронцаемыми лишь для растворенных веществ порознь, и вместо газовых давлений § 82 мы должны ввести осмотические давления. Метод и результаты не изменяются и в тех случаях, когда приходится рассматривать свободные ионы в отдельных растворах, например для $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}' + \text{Cl}'$.

Работа, совершаемая при обратимом изменении концентрации, равна (на моль):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_2 V_2 - P_1 V_1 - \int_{P_1}^{P_2} V dP,$$

но для разбавленных растворов $P_1 V_1 = P_2 V_2$, следовательно:

$$A = - \int_{P_1}^{P_2} V dP = - RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = RT \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Для случая реакции $BD \rightleftharpoons B + D$ имеем:

	Свободные концентрации	Работа перехода	Равновесные концентрации
B	$c_1 \rightarrow$	$RT \ln \frac{c_1}{c_1} \rightarrow$	c_1
D	$c_2 \rightarrow$	$RT \ln \frac{c_2}{c_2} \rightarrow$	c_2
BD	$c_3 \rightarrow$	$RT \ln \frac{c_3}{c_3} \rightarrow$	c_3

Работа, совершенная при введении 1 моля B и 1 моля D в ящик, при равновесных концентрациях и удалении 1 моля BD равна:

$$\begin{aligned} A &= RT \left[\ln \frac{c_1}{c_1} + \ln \frac{c_2}{c_2} - \ln \frac{c_3}{c_3} \right] = \\ &= RT \ln \frac{c_3}{c_1 c_2} + RT \ln \frac{c_1 c_2}{c_3}. \end{aligned}$$

В общем случае

$$A = RT \ln K - RT \sum (\nu \ln C)_0.$$

Второй член постоянен при данных величинах C и при постоянных температуре и давлении, а так как A зависит только от T , p и C , то K постоянно. Таким образом закон действующих масс справедлив для разведенных растворов.

Приложения закона действующих масс к растворам могут быть найдены в соответствующих книгах. Приложение закона действующих масс к диссоциации бинарного электролита приводит к следующему уравнению:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K_1,$$

где α — степень диссоциации, V — объем, содержащий 1 моль

растворенного вещества, и K_1 — константа. Предположив, что $\alpha = \frac{\Delta}{\Delta_\infty}$, приходим к следующему уравнению:

$$\frac{\Delta^2}{\Delta_\infty(\Delta_\infty - \Delta)V} = K_1,$$

где Δ — эквивалентная электропроводность раствора при разведении V и Δ_∞ — предельная величина Δ при $V \rightarrow \infty$.

Термодинамический вывод этого уравнения разрешает его применение лишь в тех случаях, когда растворенное вещество находится в состоянии, аналогичном идеальному газу. Остальд, выведший указанное уравнение, подтвердил его для 250 органических кислот, исключительно слабых, а Бродиг — для 50 слабых органических оснований. Четвертый столбец нижеприведенной таблицы обнаруживает хорошее совпадение для высоких разведений в случае уксусной кислоты.

УКСУСНАЯ КИСЛОТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ 25°.

V в л	Δ	α	$K_1 \cdot 10^6$	η вязкость	$K_1' \cdot 10^6$	$K_1'' \cdot 10^6$
0,334	0,6186	0,001595	7,7	1,347	13,9	16,5
0,672	1,123	0,002896	12,5	1,169	17,2	18,6
0,989	1,443	0,003636	14,0	1,112	17,4	18,4
1,977	2,211	0,005701	16,5	1,056	18,3	18,8
5,374	3,804	0,009806	18,1	1,021	18,8	19,0
10,753	5,361	0,01382	18,0	1,010	18,4	18,5
24,875	8,388	0,02163	19,2	1,004	19,5	19,5
63,26	13,03	0,03359	18,5	1,002	18,6	18,6
∞	387,9	1,00000	—	1,000	—	—

Для расширения области совпадения можно ввести поправку на изменяющуюся с концентрацией вязкость раствора, предположив, что Δ обратно пропорционально вязкости, т. е.

$\alpha = \frac{\eta\Delta}{\eta_\infty\Delta_\infty}$. Результаты приведены в шестом столбце, как K_1' .

Кендалл ввел в выражение закона действующих масс концентрацию растворителя и получил K_1'' , дающее еще лучшее совпадение. Однако растворы сильных электролитов (т. е. сильно диссоциированных в растворе) не обнаруживают согласия с уравнением. Для них было предложено много уравнений

эмпирических и полуэмпирических, создавались разные теории, рассмотрение которых выходит за пределы курса термодинамики.

§ 94. Закон распределения. Бертло и Юнгфлейш в 1872 г. на основании экспериментальных данных пришли к заключению, что при растворении вещества в двух несмешивающихся жидкостях отношение количеств данного вещества, растворенных в обеих жидкостях, будет постоянным и независимым от относительных объемов жидкостей; такое отношение называется коэффициентом распределения k . Два растворенных вещества распределяются между двумя растворителями так, как будто каждое вещество присутствует одно.

Бертло и Юнгфлейш считали, что k зависит от концентрации распределенного вещества. Однако Нерпст, затем Аулик показали, что в случаях, когда растворенное вещество не меняет своего молекулярного веса при переходе из одного растворителя в другой, k должно быть независимым от концентрации, но будет зависеть от температуры.

Предположим, что равновесие (для определенной пары растворителей и какого-либо растворенного вещества) может иметь место при некотором отношении концентраций $\frac{c_1}{c_2}$, где индексы 1 и 2 относятся к двум растворителям. Надо доказать, что для всех концентраций в пределах приложимости законов разведенных растворов

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{const} = k. \quad 285$$

Пусть два цилиндра содержат каждый оба растворителя, в которых растворенное вещество имеет осмотические давления P_1 и P_2 в первом цилиндре и $P_1 + dP_1$, $P_2 + dP_2$ во втором, а объемы растворов, содержащие 1 моль растворенного вещества, равны V_1 , V_2 и $V_1 - dV_1$, $V_2 - dV_2$ (рис. 28). Цилиндры закрыты поршнями 1 и 1', пронизаемыми лишь для первого растворителя, и поршнями 2 и 2', пронизаемыми только для второго растворителя.

1. Нажимая на поршень 1, заставим один моль растворенного вещества перейти из объема V_1 в объем V_2 через поверхность соприкосновения, в то же время выдвигая поршень 2 так, что концентрации остаются неизменными. При этом совершается работа:

$$[1] = -p_1 V_1 + P_2 V_2.$$

2. Изолируем объем V_2 второго раствора, содержащий

1 моль растворенного вещества, и удаляем из него объем dV_2 через полупроницаемый поршень. Совершенная при этом работа:

$$[2] = -P_2 dV_2.$$

3. Полученный раствор смешиваем с идентичным раствором в 2'; переводим один моль растворенного вещества в пространство $V_1 - dV_1$, при этом совершается работа

$$[3] = (P_1 + dP_1)(V_1 - dV_1) - (P_2 + dP_2)(V_2 - dV_2).$$

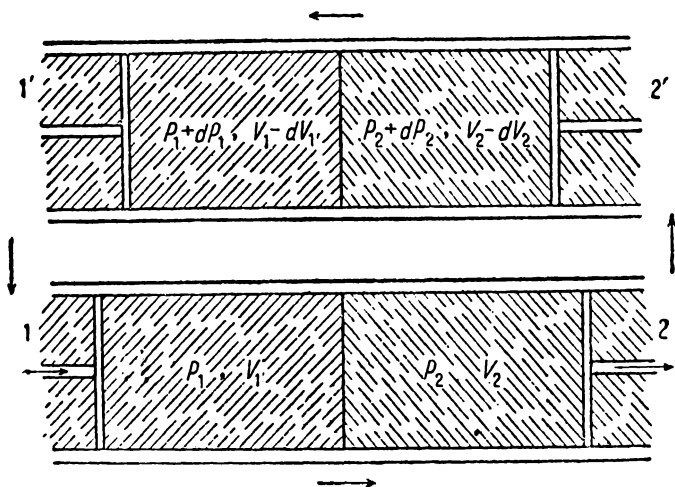


Рис. 28.

4. Концентрацию в пространстве $V_1 - dV_1$ изменяем так что она становится равной концентрации в пространстве V_1 , совершенная работа:

$$[4] = P_1 dV_1,$$

и таким образом раствор возвращается в исходное помещение. В описанном изотермическом обратимом цикле по (44) $[1] + [2] + [3] + [4] = 0$. Сложив эти работы и отбросив бесконечные малые 2-го порядка, получим $V_1 dP_1 = V_2 dP_2$.

Но $P = cRT$, $\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_2}{c_1}$ и $dP = RT dc$,

следовательно

$$\frac{dc_1}{c_1} = \frac{dc_2}{c_2}.$$

Интегрирование приводит к выражению:

$$\ln c_1 - \ln c_2 = f(T) \text{ или } \frac{c_1}{c_2} = k = \text{const}$$

для определенной температуры.

§ 95. Понижение растворимости. Прибавление к системе, состоящей из двух частично смешивающихся жидкостей, третьего вещества понижает растворимость одной жидкости в другой. Возьмем эфир и воду и обозначим через s растворимость чистого эфира в воде. Прибавим к эфиру третье вещество, не растворимое в воде, например бензол. Растворимость эфира в водном слое должна быть равна растворимости пара эфира; последняя по закону Генри связана с давлением пара $\frac{p}{p'} = \frac{s}{s'}$. Но по (131)

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{n}{N},$$

где n — число молей растворенного вещества и N — число молей эфира в растворе. Отсюда $\frac{n}{N} = \ln \frac{p}{p'} = \ln \frac{s}{s'} = \frac{s-s'}{s'}$ (приближенно), или

$$\frac{s-s'}{s} = \frac{n}{n+N}. \quad 286$$

Таким образом из уменьшения растворимости эфира в воде можно вычислить молекулярный вес прибавленного вещества (например бензола). Уменьшение растворимости можно определить путем сравнения точек замерзания водяного слоя в обоих случаях.

§ 96. Разбавленные твердые растворы. Теория понижения точки замерзания, изложенная в § 56, основана на предположении, что выделяющееся твердое тело есть чистый растворитель, вследствие чего точка замерзания есть функция концентрации только жидкой фазы, но не состава твердой фазы, так как последний постоянен.

В ряде случаев выделяющееся твердое тело представляет собой однородный твердый раствор обоих компонентов. Влияние этого факта на точку замерзания требует дополнительного исследования. В таком случае рис. 24 заменяется рис. 29, в котором кривая упругости пара твердого растворителя заменена рядом (семейством) кривых упругости пара твердых растворов. AB и BC — соответственно кривые упругостей пара чистых твердого и жидкого растворителей, $B(T_1)$ — точка замерзания чистого растворителя. B_2C_2 представляет собой кривую упругости пара жидкого раствора, и, если при замерзании выделяется чистый растворитель, точка замерзания будет T_2 , а понижение $T_1 - T_2$. Но если твердый растворитель растворяет некоторое количество второго компонента

(не летучего), то его упругость пара понижается и будет изображаться кривой A_1B_1 , вместо AB . Точка замерзания будет лежать на пересечении A_1B_1 и B_2C_2 , т. е. при T_3 . Понижение $T_1 - T_3$ очевидно меньше, чем в случае выделения чистого растворителя, иногда точка замерзания может даже повыситься, а именно, если точка пересечения будет лежать вправо от T_1 , например при T_4 .

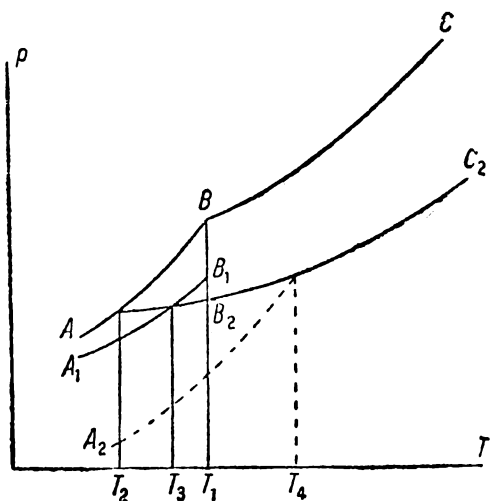


Рис. 29.

Если понижение упругости пара пропорционально концентрации и в жидком и в твердом растворах, то

$$\frac{B_1B_2}{BB_2} = \frac{c_2 - c_1}{c_2},$$

где c_1 и c_2 — концентрации твердого и жидкого растворов.

Таким образом точка замерзания будет находиться вправо (T_4) или влево (T_3) от T_1 в зависимости от того, больше c_1 чем c_2 или меньше. Отсюда мы приходим к важному правилу, выведенному Розебутом: концентрация компонента, вызывающего понижение точки замерзания, больше в жидкой фазе, чем в твердой, а концентрация компонента, вызывающего повышение точки замерзания, больше в твердой фазе, чем в жидкой.

Если твердая фаза, выделяющаяся при замерзании, имеет тот же состав, что и жидкая, кривая точек замерзания будет иметь для концентрации максимум или минимум.

§ 97. Теплоты растворения и разведения. Теплота, поглощенная при растворении 1 моля вещества B в x молях растворителя A (при условии, что раствор приведен к первоначальной температуре), называется *интегральной теплотой растворения* моля вещества B : $Q(x, A, B) = Q_x$; она есть функция x и температуры (зависимость от давления ничтожна). Теплота растворения в очень большом количестве растворителя, когда дальнейшее прибавление растворителя не вызывает теп-

ловых изменений, может быть названа *теплотой растворения при бесконечном разведении* Q_∞ . При прибавлении x_2 молей растворителя к раствору, содержащему 1 моль растворенного вещества и x_1 молей растворителя, поглощается *теплота разведения* $Q_{x_2} - Q_{x_1}$.

Если Q_x изображено графически, как функция от x при постоянной температуре, то теплота разведения будет разностью ординат при x_1 и $x_1 + x_2$. Тангенс угла наклона касательной к кривой в точке x есть *дифференциальная теплота разведения*:

$$\frac{\partial Q_x}{\partial x} = Q_d.$$

Эта величина очень близка к $Q_{x+1} - Q_x$.

Пример 1. Томсен нашел, что (почти насыщенный) раствор состава $\text{CuCl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ ($x = 10$) выделял при разбавлении при 18° следующее количество тепла:

Моли H_2O (прибавленные):	10	20	30	90	190
Выделенная теплота (кал):	1 606	2 430	3 308	4 032	4 510

Эти величины могут быть охвачены уравнением $\frac{5\,023x}{x + 21,24}$, из которого следует, что при бесконечном разведении выделится $5\,023$ кал, так как

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(\frac{ax}{x+b} \right) = \lim_{x \rightarrow \infty} \left(\frac{a}{1 + \frac{b}{x}} \right) = a.$$

Теплота растворения CuCl_2 в $200 \text{H}_2\text{O}$ равна $3\,710$ кал (выделенных). По указанной формуле Томсена теплота разведения от $10\text{H}_2\text{O}$ до бесконечности равна $5\,023$ кал, теплота разведения от $10\text{H}_2\text{O}$ до $200\text{H}_2\text{O}$ равна $4\,510$ кал, следовательно теплота разведения от $200\text{H}_2\text{O}$ до бесконечности равна 513 кал. Теплота растворения CuCl_2 в бесконечном количестве воды равна $3\,710 + 513 = 4\,223$ кал. Теплота растворения $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $8\text{H}_2\text{O}$ равна $4\,223 - 5\,023 = -800$ кал (поглощено). Соль растворяется в почти насыщенном растворе с поглощением тепла.¹

Мы можем рассматривать также теплоту, поглощаемую (или выделяемую) при растворении y молей вещества B в 1 моле растворителя A . Она может быть обозначена через $Q(y, A, B) = Q_y$.

Если x' и y' суть величины, соответствующие насыщению, то теплота образования 1 моля насыщенного раствора равна

$$\frac{Q_{x'}}{1+x'} = \frac{Q_{y'}}{1+y'}. \quad \text{Если в раствору, содержащем } y_1 \text{ молей}$$

¹ В других случаях дифференциальная теплота насыщения отличается по знаку от интегральной теплоты растворения.

растворенного вещества, прибавляются еще y_2 молей, то поглощается тепло $Q_{y_1+y_2} - Q_{y_1}$, разность ординат при y_1 и $y_1 + y_2$. Тангенс угла наклона касательной к кривой Q_y есть *дифференциальная теплота растворения* $\frac{\partial Q_y}{\partial y} = Q_s$. Она

изменяется от начальной теплоты растворения, когда 1 моль вещества растворяется в чистом растворителе, до λ , *дифференциальной теплоты насыщения*, когда последний моль вещества растворяется в бесконечно большом количестве почти насыщенного раствора. Эта теплота растворения имеет большее значение.

Очевидно, что λ не может быть непосредственно измерена, она может быть вычислена из интегральной теплоты растворения и теплоты разведения следующим образом. Так как $y = \frac{1}{x}$ и $Q_y = \frac{Q_x}{x}$, то

$$\frac{\partial Q_y}{\partial y} = \lambda = \frac{\partial \left(\frac{Q_x}{x} \right)}{\partial \left(\frac{1}{x} \right)} = Q_x - x \frac{\partial Q_x}{\partial x} = Q_x - x Q_d$$

(здесь знак $=$ указывает на равенство вследствие определения), т. е. *дифференциальная теплота растворения равна интегральной теплоте растворения минус дифференциальная теплота разведения.*

Пример 2. Для растворения азотнокислого натрия в количестве 2NaNO_3 при 18° необходимо 10,9 молей воды. Теплота растворения (поглощенная) от $12\text{H}_2\text{O}$ до $400\text{H}_2\text{O}$ выражается формулой:

$$5868 + 4700 \frac{x - 12}{x + 28,96}$$

Предположим, что эта формула приложима к любым концентрациям. Если $x = 10,9$, то интегральная теплота растворения равна 5738 кал. Теплота растворения при бесконечном разведении равна $5868 + 4700 = 10568$ кал. Теплота разведения насыщенного раствора получается путем дифференцирования выражения для теплоты растворения относительно x и подстановки $x = 10,9$: она равна $4700 \times 40,96 / (39,86)^2 = 121,2$ кал. Предельная теплота насыщения равна тогда $5738 - 10,9 \times 121,2 = 4417$ кал.

Наконец рассмотрим теплоту растворения жидкостей, смешивающихся во всех отношениях. Теплота образования любой смеси может быть вычислена указанными способами, однако принято выражать теплоту образования одного моля раствора в виде функции молекулярного состава смеси, так как в этом

случае кривая становится конечной и простирается от $z=0$

до $z=1$, где $z = \frac{x}{x+1} = \frac{y}{y+1}$. Тогда $Q = \frac{Q_x}{x+1} = \frac{Q_y}{y+1}$.

Пример 3. Для смеси воды и серной кислоты Томсен нашел, что теплота, выделяющаяся при смешении x молей воды с одним молем H_2SO_4 , выражается формулой $\frac{17860x}{x+1,7983}$. Так как $x = \frac{z}{z-1}$, а $x+1 = \frac{1}{1-z}$, то теплота образования смеси, содержащей молярную долю z воды, равна:

$$Q = \frac{9932z}{1-0,4439z}.$$

Упругость пара насыщенного раствора в присутствии твердой соли зависит (как легко видеть из правила фаз § 103) только от температуры. Теплота изотермического испарения 1 г растворителя при постоянном давлении p равна, по (79):

$$L = T \frac{dp}{dT} \cdot [v''' - sv' - (s+1)v''], \quad 287$$

где v' , v'' и v''' — соответственно удельные объемы соли, раствора и пара, а s — весовое количество соли, растворенное в 1 г растворителя. Если v' и v'' можно пренебречь по сравнению с v''' и если пар подчиняется газовым законам, то

$v''' = \frac{RT}{Mp}$, где M — молекулярный вес, и

$$L = \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{d \ln p}{dT}. \quad 288$$

L есть теплота, поглощаемая при испарении из насыщенного раствора 1 г растворителя при T и p , или теплота, выделяемая при соединении 1 г пара растворителя с количеством соли, необходимым для образования насыщенного раствора.

Пусть \bar{Q}_s равно теплу, выделенному при растворении s г соли в 1 г жидкости с образованием насыщенного раствора при p и T , тогда $\bar{Q}_s = L - L_e$, где L_e — скрытая теплота испарения чистого растворителя при p_0 и T (§ 56, примечание), или

$$L_e = \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{d \ln p_0}{dT},$$

$$\bar{Q}_s = \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{d \ln \frac{p}{p_0}}{dT}. \quad 289$$

Это уравнение выведено Кирхгоффом (1858 г.).

Рассмотрение *теплоты разведения* раствора 1 части вещества в x частях растворителя можно начать с уравнения:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_x = \frac{L_x}{T\Delta v},$$

где L_x — скрытая теплота испарения 1 г растворителя из бесконечной массы раствора. Если принять пар за идеальный газ и пренебречь изменением объема жидкости, то $\Delta v = \frac{RT}{Mp}$ и

$$L_x = \frac{RT^2}{M} \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x. \quad 290$$

L_x есть теплота, выделяемая при конденсации 1 г пара растворителя при p и T в бесконечное количество раствора.

Уменьшение энергии равно $L_x - \frac{RT}{M}$. Тот же результат достигается иным путем: мы сжимаем пар до давления p_0 чистого растворителя, причем его энергия не изменяется (§ 33), конденсируем его в жидкость, причем убыль энергии равна

$L_e - \frac{RT}{M}$, изменяем давление жидкости до p и прибавляем 1 г жидкого растворителя к бесконечному количеству раствора с выделением дифференциальной теплоты разведения \bar{Q}_d . Полное уменьшение энергии $L_e - \frac{RT}{M} + \bar{Q}_d$ должно быть равно

$L_x - \frac{RT}{M}$. Следовательно $\bar{Q}_d = L_x - L_e$, или

$$\bar{Q}_d = \frac{RT^2}{M} \left(\frac{\partial \ln \frac{p}{p_0}}{\partial T}\right)_x. \quad 291$$

Это уравнение также выведено Кирхгоффом.

Когда $\bar{Q}_d = 0$, то $\ln \left(\frac{p}{p_0}\right)_x = \text{const}$, как в (131). Закон Бабо

справедлив только для этого случая. Малые изменения $\ln \frac{p}{p_0}$

с температурой соответствуют значительным величинам \bar{Q}_d , поэтому вычисление \bar{Q}_d из измеренных упругостей пара затруднительно вследствие огромного влияния малых ошибок в определении p . Обратное вычисление p из \bar{Q}_d более точно.

Интегральная теплота разведения:

$$\bar{Q}_{x_2} - \bar{Q}_{x_1} = \frac{RT^2}{M} \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial \ln \frac{p}{p_1}}{\partial T} dx.$$

На рис. 30 $AB=1$, $Ba=z$ частей компонента B , и $Aa=1-z$ частей компонента A (например вода и серная кислота). Соответствующие ординаты изображают количества тепла, поглощаемые при смешении. Они ложатся на кривую, лежащую целиком выше AbB или ниже AzB , или частью выше, частью ниже оси x . Отрезок ab изображает тепло, поглощенное при смешении z частей B и $1-z$ частей A с образованием единицы массы раствора. Тепло, поглощенное при расчете на 1 часть A , будет $\frac{1}{1-z}$ - частью от ab , т. е. BC . По мере приближения z к единице, точка C перемещается вверх и наконец достигает положения F , которое соответствует растворению одной части A в бесконечном количестве B . Если мы проведем касательную bG к кривой в точке b , то отрезок BG представит собой теплоту растворения 1 части B в бесконечном количестве раствора состава, изображаемого точкой a . Соответствующая точка пересечения с осью A есть теплота растворения 1 части A в том же растворе.

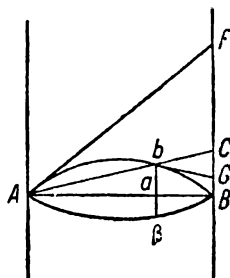


Рис. 30.

Задачи.

1. Показать, что температурный коэффициент степени ионизации одновалентного электролита $\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT}$ равен $\frac{Q_v(1-\alpha)}{RT^2(2-\alpha)}$. Найти его значение для 0,05 молярного раствора уксусной кислоты при 18° , если константа разведения $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = 0,0180$ (V в литрах) и $Q_v = 28$ кал.

2. Величины $K_w = C_H \times C_{OH}$, константы диссоциации воды при 0 и 50° равны $0,09 \cdot 10^{-14}$ и $4,5 \cdot 10^{-14}$. Вычислить теплоту ионизации при 25° .

3. Числа, приводимые ниже, найдены Н е р н с т о м (1891) при изучении распределения фенола между водой и бензолом:

c_1 (конц. в H_2O)	0,051	0,123	0,327	0,75 $\frac{\text{мол.л}}{\text{литры}}$
c_2 (конц. в C_6H_6)	0,077	0,159	0,253	0,39 $\frac{\text{мол.л}}{\text{литры}}$

Вычислить константы по уравнению $\frac{c_2^2}{c_1} = K$ и истолковать результаты.

4. Отношение распределения J_2 между H_2O и CCl_4 равно 85,3. Вычислить концентрацию J_2 в воде, если, после взбалтывания ее с CCl_4 , концентрация вода в последнем равна 0,1088 молей на 1 л.

5. При 25° коэффициент распределения брома между CCl_4 и водой равен 38. Парциальное давление B_r над 0,06 молярным раствором его в

воде равно 50 мм при 25°. Если 1 л этого раствора взбалтывается с 50 см³ CCl₄, каково будет давление брома над CCl₄-фазой? (Предположить, что парциальное давление Br₂ пропорционально молярной доле его в растворе.)

6. Коэффициент распределения J₂ между амиловым спиртом и водой равен 230 при 25° ($= \frac{c_1}{c_2}$, где c₁ — моли J₂ в 1 л спирта, c₂ — моли J₂ в 1 л воды). Один л воды взбалтывается с 400 см³ C₅H₁₁OH, содержащими 1 г J₂. Вычислить весовое количество J₂, перешедшего в водный слой.

7. Найти коэффициент распределения C₆H₅COOH между H₂O и C₆H₆:

c ₁ (конц. в H ₂ O)	0,0150	0,0195	0,0289	} ε в 10 см ³
c ₂ (конц. в C ₆ H ₆)	0,242	0,412	0,970	

Начертить кривую c₁² = f(c₂) и показать, что коэффициент распределения дан тангенсом угла касательной кривой в любой точке.

8. Интегральная теплота растворения одного моля H₂SO₄ в 100 молях воды при 15° равна 6580 кал (Бертло). Теплота, выделяющаяся при разведении этого раствора прибавлением 400 молей воды, равна 248 кал. Найти теплоту растворения одного моля H₂SO₄ в 500 молях воды при 15°.

9. Удельные теплоемкости смесей 1 моля H₂SO₄ с 5 и 10 молями H₂O равны 0,545 и 0,700. Найти изменение теплоты разведения от первого раствора до второго.

10. Растворы TiCl₃, насыщенные при 25° и 39,7°, содержат 0,386 и 0,604% соли. Принимая среднюю ионизацию равной 90%, найти теплоту растворения одного моля.

11. Q — теплота разведения при расчете на моль растворителя, по предположению, не зависящая от температуры. Показать путем интегрирования уравнения Кирхгоффа (38 а) и с помощью результатов задачи IX, 8 и уравнения осмотического давления $P = RT \ln \frac{p_0}{p}$, что

1) в точке замерзания T' раствора

$$P = \Delta t \left[\frac{\lambda_{0f}}{T'} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{\Delta t}{T'} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{(\Delta t)^2}{T'^2} \right]$$

2) при любой температуре T

$$P = \Delta t \left[\frac{\lambda_0 + Q}{T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{\Delta t \cdot T_0}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{(\Delta t)^2 T_0}{T^3} \right],$$

где Δt равняется понижению точки замерзания; C₁ и C₂ — молекулярные теплоемкости жидкого и твердого растворителя; λ_{0f} — скрытая теплота плавления при 0° абс.; T₀ — точка замерзания чистого растворителя.

12. Теплота растворения b г NaNO₃ в a г воды (поглощенная) при 18° дана уравнением $23,061 b \left(\frac{b + 0,8791}{b + 0,3261} \right)$. Раствор насыщен при $\frac{b}{a} = 0,8665$. Найти теплоту растворения 0,8665 г NaNO₃ в 1 г H₂O.

$$d \ln \frac{p_0}{p}$$

Найти $\frac{d \ln \frac{p_0}{p}}{dT}$. Найти тепло, поглощенное при прибавлении 1 г воды к бесконечному количеству насыщенного раствора, и отсюда вычислить

$$\frac{d \ln \frac{p_0}{p}}{dT} \text{ при концентрации } 0,8665.$$

13. Интегральная теплота растворения HJ в воде Q_x есть кубическая функция m процентного содержания воды в смеси (Бозе). Томсен нашел следующие величины для Q_x при 17° :

x мол. H_2O мол. HJ	Q_x при 17° в кал	x мол. H_2O мол. HJ	Q_x при 17° в кал
2	12 540	20	18 990
3	14 810	50	19 140
5	17 380	100	19 180
10	18 580	500	19 210

Найти связь между Q_x и m , отсюда найти зависимость от m дифференциальной теплоты разведения Q_d .

14. Если p_0 — упругость пара чистой воды при абсолютной температуре T , а p — упругость пара насыщенного водного раствора соли, показать, что $T \ln \frac{p_0}{p}$ является линейной функцией температуры (Сперанский, 1912) $\frac{d \ln p_0}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ (Q — теплота испарения одного моля воды). Показать, что l — интегральная теплота образования насыщенного раствора в одном моле воды — постоянна.

ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ

РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

*§ 98. Условия равновесия в гетерогенных системах. Мы здесь рассматриваем такие гетерогенные системы, которые состоят из конечного и обычно небольшого числа фаз; фазами в первом приближении называются части системы, отграниченные друг от друга видимой поверхностью раздела; каждая из фаз должна присутствовать в количестве, достаточном для того, чтобы можно было говорить о ее температуре и объеме со статистической точки зрения, и не столь малом, чтобы поверхностная энергия оказывала заметное влияние на термодинамические свойства ее. Далее мы принимаем, что на систему не действуют никакие внешние силы, кроме давления, и наконец мы приписываем аддитивность ряду свойств фаз, а именно мы полагаем, что суммы объемов, масс, внутренних энергий и энтропий фаз равны объему, массе, внутренней энергии и энтропии всей системы.

Пусть изолированная система состоит из k фаз и n компонентов; по принципу аддитивности внутренняя энергия всей

системы равна сумме внутренних энергий всех фаз, а следовательно и

$$dU = dU' + dU'' + \dots + dU^{(k)}.$$

Подставив в это уравнение значения $dU^{(i)}$ по (245), получим для равновесного состояния:

$$dU = T'dS' - p'dv' + \mu_1'dm_1' + \mu_2'dm_2' + \dots + \mu_n'dm_n' + \\ + T''dS'' - p''dv'' + \mu_1''dm_1'' + \mu_2''dm_2'' + \dots + \mu_n''dm_n'' + \\ + T^{(k)}dS^{(k)} - p^{(k)}dv^{(k)} + \mu_1^{(k)}dm_1^{(k)} + \mu_2^{(k)}dm_2^{(k)} + \dots + \mu_n^{(k)}dm_n^{(k)} = 0, \quad a$$

Допустим, что в системе объемы и массы всех фаз остаются постоянными и может изменяться только энтропия в двух фазах, тогда (а) примет вид

$$T'dS' + T''dS'' = 0, \quad b$$

но по условию аддитивности и в силу изолированности системы

$$S' + S'' = \text{const},$$

следовательно

$$dS' + dS'' = 0,$$

или

$$dS'' = -dS';$$

подставив это значение dS'' в (b), получим:

$$(T' - T'')dS' = 0,$$

что может иметь место, если

$$T' = T''.$$

Возьмем теперь более общий случай, когда энтропии во всех фазах могут изменяться, объемы же и массы их остаются постоянными. Тогда (а) переходит в уравнение:

$$T'dS' + T''dS'' + \dots + T^{(k)}dS^{(k)} = 0. \quad c$$

Так как

$$S' + S'' + \dots + S^{(k)} = \text{const},$$

то

$$dS' + dS'' + \dots + dS^{(k)} = 0,$$

или

$$dS^{(k)} = -dS' - dS'' - \dots - dS^{(k-1)}.$$

Подставив значение $dS^{(k)}$ в уравнение (c), получим:

$$(T' - T^{(k)})dS' + (T'' - T^{(k)})dS'' + \dots + \\ + (T^{(k-1)} - T^{(k)})dS^{(k-1)} = 0.$$

содержанием энтропии (а следовательно и количества теплоты) находятся в термическом равновесии, если их температуры равны, и подобно двум наэлектризованным телам, находящимся в электрическом равновесии, если их электрические потенциалы равны, так и две фазы находятся в химическом равновесии, если каждый из компонентов имеет во всех фазах одинаковый химический потенциал. Невозможность непосредственного измерения химических потенциалов и особенность химических единиц массы позволяют нам судить о химической силе по работе, совершаемой этой силой (см. § 83).

Из условий равновесия (292а—с) особого упоминания заслуживает *равенство давлений*; оно имеет силу для систем, изъятых из поля тяготения, или на практике столь малых, что различием в силе тяготения в различных местах системы можно пренебречь. Очень высокий столб воздуха может находиться в равновесии, но давление в различных местах столба различно. *Если на систему действует сила тяжести, то для равновесия требуется равенство температур во всех фазах и равенство не химических, а так называемых полных потенциалов*¹ (см. § 115).

*§ 99. **Правило фаз.** В случае изолированной системы переменные m_1, m_2, \dots, m_n , как мы видели, не независимы, так как

$$m_1 + m_2 + \dots + m_n = \sum m = \text{const},$$

или

$$\frac{m_1}{\sum m} = \frac{m_2}{\sum m} + \dots + \frac{m_n}{\sum m} = 1;$$

но $\frac{m_i}{\sum m} = \gamma_i$ = молекулярной концентрации, следовательно

$$\gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n = 1;$$

293

очевидно для характеристики системы достаточно знать $(n-1)$ концентраций в каждой из фаз, а всего $k(n-1)$ концентраций, кроме того надо знать T и p , таким образом для полной характеристики равновесного состояния из k фаз и n компонентов надо определить значения $k(n-1) + 2$ переменных. Так как p, T, γ_i — переменные, определяющие состояние системы, то условия (292а и б) суть тождества, но условия (293с) дают уравнения, в них $\mu_i = f(p, T, \gamma_1^{(i)}, \gamma_2^{(i)}, \dots, \gamma_n^{(i)} - 1)$; эти условия для каждого компонента дают $(k-1)$ уравнений, следовательно всего уравнений $n(k-1)$, и с помощью их мы

¹ См. J. D. v. d. Waals и Ph. Kohnstamm. *Lehrbuch der Thermo-statik*, I T. Leipzig, 1927, стр. 283—289.

А. Эйкен. *Основные начала физической химии*, вып. I, 1929 г., стр. 225—226.

должны определить значения $k(n-1) + 2$ переменных. Известно, что число уравнений должно быть равно или меньше числа неизвестных, т. е.

$$n(k-1) \cong k(n-1) + 2,$$

ибо, если бы их было больше, то в общем случае они были несовместимы. В результате преобразования (а) получаем

$$k \cong n + 2. \quad 294$$

Это и есть знаменитое *правило фаз Гиббса*: в изолированной гетерогенной системе, находящейся в равновесии, число фаз равно или меньше числа компонентов плюс два.

§ 100. Компоненты. *Составной частью* химической системы мы называем химически однородное вещество, которое может быть выделено из системы и может существовать в изолированном виде. Вода фактически является равновесным комплексом молекул H_2O , $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$; каждый из этих видов молекул не является составной частью системы, так как он не может существовать изолированно; под водой как составной частью системы мы разумеем равновесный комплекс разных физических молекул воды. Равным образом ионы, скажем Na^+ и Cl^- , не составные части системы, таковой является сумма эквивалентных их количеств, т. е. $NaCl$.

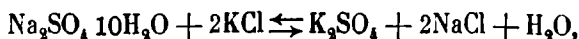
Системами первого класса — физическими смесями — называются также, в которых никаких химических процессов не протекает; состав системы постоянен. В таких системах составные части одновременно являются компонентами. Примеры: N_2 и CO_2 ; H_2 и O_2 при обыкновенных температурах; H_2 и He и т. д.

В системах второго класса протекают химические реакции; каждая реакция дает связь между составными частями системы; например в системе, в которой идет реакция



три составные части, но они связаны химическим уравнением, определяющим количественные соотношения между ними: $f(m_1, m_2, m_3) = 0$, следовательно независимых составных частей две.

В системе, где идут (в определенных пределах температур и давлений) реакции



составных частей 6, но два химических уравнения редуцируют это число до четырех независимых составных частей.

Независимые составные части химических систем называются компонентами их.

С принципиальной точки зрения безразлично, какие из составных частей выбрать в качестве компонентов; важно их число. *С помощью химических формул можно выразить состав любой фазы через компоненты.* Например, если в первой системе в качестве компонентов возьмем CaO и CO_2 , то состав фазы CaCO_3 будет выражаться суммой $\text{CaO} + \text{CO}_2$. Можно в качестве компонента взять CaCO_3 и CaO , тогда состав газообразной фазы выразится разностью $\text{CaCO}_3 - \text{CaO}$. Обычно выбирают компоненты так, чтобы в выражения состава фаз не входили отрицательные количества их. Но не всегда это возможно. Так, примем во второй системе в качестве компонентов H_2O , Na_2SO_4 , KCl и NaCl ; состав фаз, содержащих K_2SO_4 , выразится уравнением $n_1\text{H}_2\text{O} + n_2\text{Na}_2\text{SO}_4 + n_3\text{KCl} - n_4\text{NaCl}$ (в случае растворов коэффициенты n частично не стехиометрические); какой бы мы ни сделали выбор компонентов, в выражениях состава некоторых фаз будут фигурировать отрицательные количества одного из компонентов.

Итак, *число компонентов в системе равно числу составных частей минус число химических реакций, которые могут протекать в системе в данной области температур и давлений; это число компонентов достаточно для того, чтобы через них выразить состав любой фазы.*

Одна и та же система в зависимости от области температур может быть или первого или второго класса и иметь следовательно различное количество компонентов. Так, система, состоящая из H_2 , O_2 и H_2O , при обыкновенных и низких температурах, — первого класса и имеет три компонента; эта же система, выше, скажем, 500° , — второго класса и имеет два компонента, так как в ней идет реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$.

*** § 101. Фаза.** В системе, состоящей из насыщенного раствора, твердой соли на дне (донная фаза) и пара, твердая фаза обычно состоит из огромного количества отдельных кристалликов, которые мы относим к одной и той же фазе. Каждый такой кристаллик мы называем *телесным комплексом*; фаза есть сумма телесных комплексов, состав и термодинамические свойства которых одинаковы (§ 9, примечание). Если телесные комплексы одинакового химического состава различаются каким-либо физическим но не термодинамическим свойством, то они все же принадлежат к одной фазе;

так обе модификации NaClO_3 , право- и левовращающиеся (плоскость поляризации света), в смеси составляют одну фазу, но право- и левовращающие кристаллы винной кислоты принадлежат к разным фазам. Дело в том, что NaClO_3 вращает плоскость поляризации света только в твердом состоянии, раствор NaClO_3 не вращает, следовательно химические молекулы NaClO_3 в обеих модификациях одинаковы, различаются же они физическим, но не термодинамическим свойством. Винная кислота вращает и в растворе, молекулы обеих модификаций различны, т. е. различен их химический состав, поэтому каждая из модификаций образует фазу.

В случае системы из n компонентов состояние фазы вполне определено, если известны ее температура, объем (или давление) и $(n - 1)$ концентраций; в этом случае существует уравнение фазы, которое позволяет однозначно определить все другие термодинамические свойства ее. Уравнение состояния отличается от уравнения фазы именно тем, что первое не определяет однозначно свойств системы; так уравнение Ван дер Ваальса дает три значения объема, отвечающие одному и тому же давлению.

«Фаза» отличается также и от «модификации», к последней принадлежат телесные комплексы, состав которых и все физические свойства одинаковы.

Телесные комплексы, для того чтобы образовать фазу в смысле правила Гиббса (294), должны обладать размерами, превышающими некоторый предел; этот предел определяется тем, что выше него поверхностная энергия комплексов заметно не влияет на свойства фазы. Этим объясняется то, что грубые суспензии подчиняются правилу фаз, коллоидные растворы — нет. Особый характер коллоидных систем виден еще из следующего факта.

Фазы в равновесной гетерогенной системе называются сосуществующими; обычно фазы располагаются так, что они соприкасаются попарно: например твердая соль на дне — раствор-пар. К ним применимо правило сосуществования: если фаза (1) находится в равновесии с фазой (2), а фаза (2) находится в равновесии с фазой (3), то и фазы (1) и (3) также

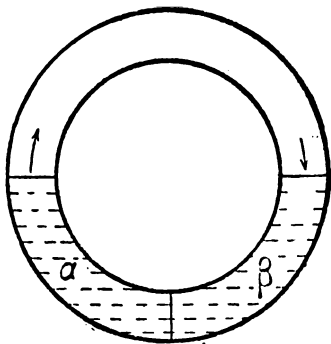


Рис. 31.

находятся в равновесии. В противном случае мы могли бы, заключив фазы (1), (2) и (3) в кольцеобразную трубку так, чтобы иметь все три поверхности раздела (рис. 31), получить непрерывную циркуляцию вещества при однородной температуре, что невозможно по второму принципу термодинамики.

Между тем в случае желатина (коллоида) и воды правило сосуществования фаз повидимому неприменимо: желатин, достигший равновесия с парами воды, не находится в равновесии с жидкой водой; такой желатин, содержащий около 50% воды, погруженный в жидкую воду, поглощает ее в очень большом количестве (набухает).

Различных объяснений этого факта следует искать в курсах по коллоидной химии, но во всяком случае очевидно, что понятие фазы в рассмотренном виде к желатину-коллоиду не применимо.

*** § 102. Вывод правила фаз в ограничительных условиях.** В § 99 мы принимали, что все компоненты системы находятся во всех фазах; большей частью однако фазы не содержат всех компонентов. Так в случае системы, состоящей из твердой соли NaCl на дне, насыщенного раствора и пара, твердая фаза не содержит воды, а парообразная — соли. Конечно можно исходить из предположения, что в таких фазах некоторые компоненты находятся в ничтожно малых количествах, но такое предположение искусственно и противоречит требованию, чтобы и фазы и компоненты присутствовали в количествах, достаточных для определения их температуры и давления со статистической точки зрения. Можно без труда показать, что в таком предположении нет надобности. На самом деле, если в данной фазе или фазах нет r компонентов ($r < n$), то одновременно выпадает $r - 1$ переменных и столько же уравнений из условий (292с); следовательно никаких изменений в выводе правила фаз не требуется.

Много недоразумений вызывало существование таких двухкомпонентных систем, которые на опыте ведут себя, как однокомпонентные. Примером может служить система, в которой идет реакция $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$. Если исходить из NH_4Cl или эквивалентных количеств NH_3 и HCl , то максимальное количество фаз, которое может быть в равновесии в такой системе, равно 3. Объяснение этого факта, данное Ван дер Ваальсом, состоит в следующем. Характерной особенностью таких систем является тождество состава двух фаз, так в данном примере состав газообразной фазы ($\text{NH}_3 + \text{HCl}$) и твердой (NH_4Cl) одинаков.

Следовательно в общем случае к условиям § 99 присоединяются новые условия:

$$\begin{aligned} c_1' &= c_1'', \\ c_2' &= c_2'', \\ c_{n-1}' &= c_{n-1}''. \end{aligned}$$

Эти новые условия дают еще $n-1$ уравнений, очевидно, что всех уравнений будет $n(k-1) + n-1 = nk-1$, и для этого случая правило фаз примет вид

$$nk-1 \cong k(n-1) + 2$$

или

$$k \cong 3.$$

Таким образом всякий раз, когда в гетерогенной системе независимо от числа компонентов две фазы имеют одинаковый состав, система ведет себя как однокомпонентная.

§ 103. Степени свободы. Из выражения правила фаз имеем:

$$n + 2 - k = f, \quad 295$$

где f — число степеней свободы системы. Мы можем классифицировать системы по числу компонентов и по числу свобод.

Если $k = n + 2$, то $f = 0$; такое состояние системы называется *инвариантным* или *конвариантным*, часто говорят об инвариантной системе. Отсутствие степеней свободы означает, что k фаз сосуществуют при строго определенных значениях переменных (T , p или v и концентрациях); изменение их влечет за собой превращение фаз вплоть до исчезновения одной из них. Так, в случае однокомпонентной системы, состоящей из воды, инвариантное состояние при трех фазах (лед, вода, пар) имеет место только при

$$t^{\circ} = +0,0076^{\circ} \text{ и } p = 4,579 \text{ мм.}$$

Повышение температуры повлечет за собою плавление льда, понижение — замерзание воды вплоть до исчезновения соответствующей фазы.

В диаграмме p , v инвариантному состоянию отвечает точка, называемая *тройной точкой*. Так как индивидуальное вещество может существовать в различных модификациях (например известно пять льдов у воды, несколько модификаций у серы и т. д.), то тройных точек у однокомпонентной системы может быть несколько, так в случае воды найдены следующие тройные точки.

Тройная точка на рис. 31	Ф а з ы		Давление
<i>O</i>	Лед I—жидкая вода—пар . .	+ 0,0076	4,579 мм
<i>C</i>	> I—жидкая вода—лед III	— 22	2 115 кг/см ²
<i>D</i>	> III—жидкая вода—лед V .	— 17	3 530 >
<i>E</i>	> V—жидкая вода—лед VI	+ 0,16	6 380 >
<i>F</i>	> I—лед II—лед III . . .	— 34,7	2 170 >
<i>S</i>	> II—лед III—лед V . . .	— 24,3	3 510 >

Число модификаций вещества дается только опытом, термодинамика не имеет возможности предвидеть этого числа.

Двухкомпонентная система находится в инвариантном состоянии, если в ней четыре фазы, например в случае воды и Na_2SO_4 возможны следующие комбинации фаз:

раствор, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, лед, пар;

раствор, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , пар.

Если соль образует несколько кристаллогидратов или модификаций, то таких комбинаций будет также несколько. Инвариантное состояние двухкомпонентной системы характеризуется строго определенными значениями переменных p , T и c . Графически оно выражается точкой в пространстве (в диаграмме p , T , c), такая точка называется *четверной*.

Трехкомпонентная система определяется четырьмя независимыми переменными: p , T , c_1 и c_2 ; она инвариантна при наличии 5 фаз, например в случае воды и двух солей возможны фазы:

раствор, лед, соль I, соль II, пар.

Кристаллогидраты солей и их модификации могут дать ряд таких комбинаций из 5 фаз. Геометрически инвариантное состояние трехкомпонентной системы представляется точкой в четырехмерном пространстве; такая точка называется *пятерной*; очевидно, что мы не можем представить ее графически, обстоятельство, весьма усложняющее изучение многокомпонентных систем. Обычно такие системы изучаются «по частям»,

т. е. при постоянном значении одной из переменных, например p или T .

Нетрудно сообразить, что вообще n -компонентная система определяется $n + 1$ независимыми переменными (p , T , c_1 , c_2 , . . . , c_{n-1}) и что инвариантное ее состояние и имеющее место при $n + 2$ фазах выражается точкой в $(n + 1)$ мерном пространстве, следовательно, чем больше n , тем сложнее изучение систем.

Если в системе при n компонентах имеется $n + 1$ фаз, то $f = 1$; такое состояние системы называется *моновариантным* или *унивариантным*. Одна степень свободы у системы — это значит, что мы можем одну из переменных изменять по произволу (в определенных пределах) без того, чтобы в системе изменялось число фаз; только фик-

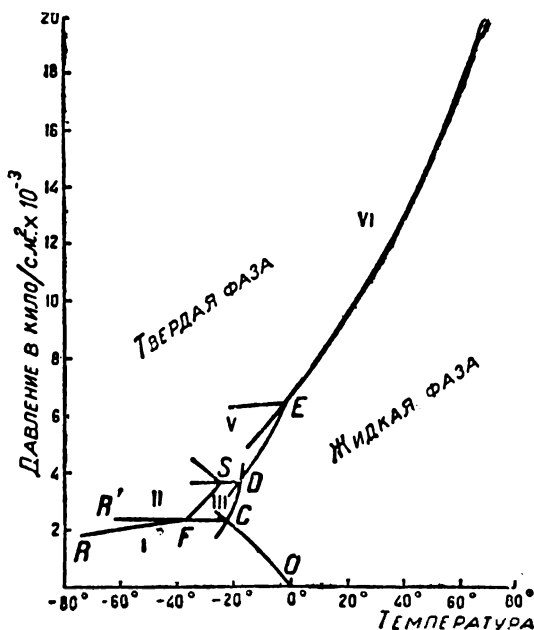


Рис. 32.

сировав значение такой переменной, мы получаем определенное состояние системы. Так, в случае однокомпонентной системы при двух фазах, например вода и пар, мы можем изменять температуру без изменения числа и характера фаз в широких пределах от 0° до критической температуры. Если мы фиксируем температуру, то тем самым определяется и давление в системе, т. е. $p = f(T)$, оно не зависит от объема системы; изменение объема повлечет за собой изменение относительных количеств фаз (испарение воды или сжижение пара), но не давления.

Возможны различные комбинации фаз по две, например вода — пар, лед — пар, вода — лед; при наличии модификаций число таких комбинаций увеличивается; нетрудно видеть, что

В каждой точке, отвечающей инвариантному состоянию, встречаются три кривые $p=f(T)$ (рис. 32 и 33), почему точка и называется тройной. С точки зрения термодинамики эти кривые могут идти по обе стороны тройной точки, причем кривая по одну сторону точки отвечает стабильному состоянию системы, по другую — метастабильному. Опыт однако показывает,

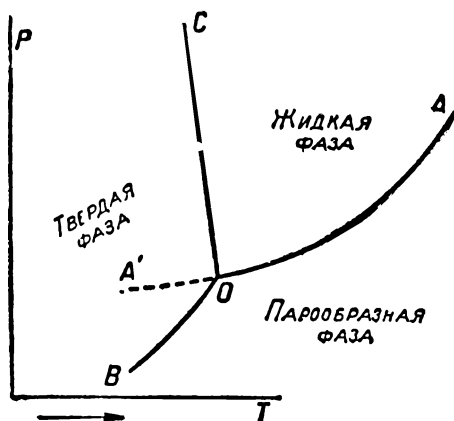


Рис. 33.

комбинаций фаз по три увеличивается. Так как здесь имеется одна степень свободы, то мы можем изменять одну из переменных без изменения числа фаз; на опыте обычно изменяют или T или p . Но если значение, скажем, T фиксировано, то все другие свойства уже оказываются определенными, следовательно здесь $p=f_1(T)$ и $c=f_2(T)$ или, если мы изменяем давление, то $T=\varphi_1(p)$ и $c=\varphi_2(p)$; ясно, что моновариантное состояние вы-

что твердых фаз нельзя перегреть, поэтому такие кривые, как кривые льда—воды—льда—пара, не реализуются по другую сторону тройной точки.¹

Двухкомпонентная система находится в моновариантном состоянии, если число фаз в ней равно трем, например, если в системе из воды и соли присутствуют фазы: раствор—лед—пар, раствор—соль—пар, раствор—соль—лед, соль—лед—пар. При наличии кристаллогидратов и модификаций количество

¹ На рис. 33 угол пересечения кривых BO (упругости пара—льда) и OA (упругости жидкой воды) показан значительно большим, чем он есть в действительности. Ремье на основании опытных, недостаточно точных данных даже считал, что BOA сплошная кривая, и только впервые Кельвин показал, что это — две пересекающиеся кривые. Применяя уравнение (81) к испарению воды и возгонке льда, получим:

$$\frac{dp_c}{dT} = \frac{L_e}{TV} \quad \text{и} \quad \frac{dp_s}{dT} = \frac{L_s}{TV},$$

а так как $L_s - L_e = L_f$ — скрытой теплоты плавления, то

$$\frac{dp_s}{dT} - \frac{dp_e}{dT} = \frac{L_f}{TV},$$

206

следовательно кривые BO и OA встречаются в тройной точке под углом, тангенс которого равен $\frac{L_f}{TV}$.

ражается кривой в пространстве, причем в точке, отвечающей инвариантному состоянию, встречаются четыре таких кривых, почему точка и называется четверной.

И здесь мы видим, что давление в моновариантной системе зависит только от температуры, но не от объема; изменение объема вызывает изменение относительных количеств трех фаз.

Моновариантное состояние трехкомпонентной системы имеет место при четырех фазах, а в n -компонентной при $n + 1$ фазах. Если мы в качестве изменяемой нами переменной выберем T , то и здесь получим, что остальные переменные будут функциями температуры: $p = f_1(T)$, $c_1 = f_2(T)$, $c_2 = f_3(T)$, следовательно такое состояние характеризуется кривыми в четырехмерном пространстве; пять кривых встречаются в точке, отвечающей инвариантному состоянию (пятерной точке).

При n фазах в системе с n компонентами $f = 2$; две степени свободы означают возможность изменений двух переменных, скажем p и T без изменения числа и характера фаз в системе.

Такое состояние системы называется дивариантным. В случае однокомпонентной системы дивариантны отдельные фазы, взятые порознь; типичными примерами являются газ, жидкость, твердое вещество; только фиксируя значения p и T , мы получаем строго определенное состояние системы, здесь например $v = f(p, T)$. На диаграмме p, v (рис. 33) дивариантным состояниям отвечают части плоскости между кривыми моновариантных состояний.

Исследование дивариантных состояний однокомпонентных систем — крупнейшая задача физики; учение о газах, о жидкостях и о твердых веществах, обычно излагаемое в курсах физики и физической химии, есть результат таких исследований.

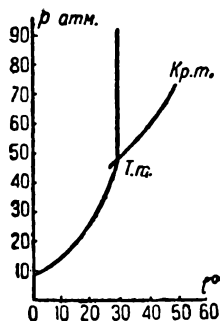


Рис. 34.

Для воды опытным путем Фишер нашел разность наклонов двух кривых, равной $0,0165$ мм (Hg) на 1° . Вычисленная разность равна

$$\frac{dp_s}{dT} - \frac{dp_e}{dT} = \frac{80 \cdot 0,0413}{273 \cdot 206,6} = 0,000395 \frac{\text{атм}}{1^\circ} = 0,0446 \frac{\text{мм}}{1^\circ},$$

здесь $L_f = 80$ кал., $V = 206,6$ л.

На рис. 34 показаны аналогичные кривые для хлористого фосфония, у которого угол пересечения кривых резко выражен; кривая упругости пара оканчивается в критической точке.

Двухкомпонентные системы дивариантны при наличии двух фаз; если мы фиксируем p и T , то $c = f(p, T)$, следовательно дивариантное состояние графически охватывается поверхностью в пространстве, рис. 35, где A — четверная точка, Aa , Ab , Ac и Ad — кривые моновариантных состояний, поверхности dAa , aAb , bAc , cAd — поверхности дивариантных состояний. Обычной целью изучения двухкомпонентных систем являются инвариантные точки и моновариантные кривые; если мы фиксируем давление и затем изучаем концентрацию раствора как функцию температуры, то мы фактически изучаем разрез поверхности, скажем aAb , плоскостью $p = \text{const}$.

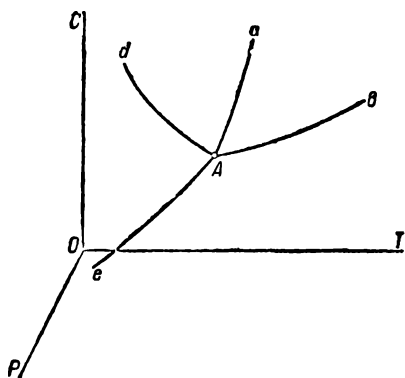


Рис. 35.

Именно такими результатами являются табличные значения растворимости солей. Так как влияние давления на растворимость солей в воде очень мало, то получаемые кривые очень близки к моновариантным кривым. Системы, в которых видную роль играют жидкие и твердые фазы и в которых влияние давления на свойства системы ничтожно мало, называются конденсированными; их изучение сильно упрощается тем, что мы не обращаем внимания на давление (выбрасываем его из числа переменных), пространственный график сводим к плоскостному (c, T) и при подсчете вариантности не считаем одной фазы (парообразной).

Трехкомпонентные системы дивариантны при трех фазах; если мы фиксируем p и T , то $c_1 = f_1(p, T)$ и $c_2 = f_2(p, T)$, что отвечает поверхности в четырехмерном пространстве. На опыте мы изучаем системы при постоянном давлении или постоянной температуре и составляем отдельные графики для каждого значения их: $c_2 = f(T, c_1)$. В более сложных случаях, например у четырехкомпонентной системы, мы вынуждены составлять диаграммы при постоянных p и T , в этом случае $c_3 = f(c_1, c_2)$.

Из числа состояний с большим числом степеней свободы заслуживают внимания тривариантные состояния; они могут быть у систем, у которых число компонентов не меньше двух. При $n = 2$, однофазные бинарные смеси газов, жидкостей или твердых тел (изоморфные смеси) обладают тривариантностью,

в них мы можем в определенных пределах изменять p , T и s , не изменяя их однофазности (97—101, 54, 44).

* § 104. Уравнение Ван дер Ваальса для бинарных смесей. По (253d) свободная энергия бинарной газовой смеси

$$F = -RT \{ (m_1 + m_2) \ln V - m_1 \ln m_1 - m_2 \ln m_2 \} + m_1 g_1(T) + m_2 g_2(T).$$

Станем впредь делать все расчеты на 1 моль смеси, т. е. примем, что

$$m_1 + m_2 = 1, \text{ пусть } m_2 = x, m_1 = 1 - x, \quad 297$$

где x — концентрация второго компонента в смеси, тогда

$$F = -RT \ln V + RT \{ (1-x) \ln (1-x) + x \ln x \} + (1-x)g_1(T) + xg_2(T),$$

а так как $Z = F + pV = F + RT$ для моля газов и так как

$$V = \frac{RT}{p}, \text{ то}$$

$$Z = RT \ln p + RT \{ (1-x) \ln (1-x) + x \ln x \} + (1-x)g_1(T) + xg_2(T) + RT + RT \ln RT.$$

Обозначим:

$$(1-x)g_1(T) + xg_2(T) + RT + RT \ln RT = Px + Q,$$

где P и Q — функции температуры, тогда

$$Z = RT \ln p + RT \{ (1-x) \ln (1-x) + x \ln x \} + Px + Q, \quad 298$$

откуда

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{p,T} = RT \ln \frac{x}{1-x} + P; \quad \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x(1-x)}. \quad 299$$

По (249) для бинарной смеси

$$dZ = v dp - S dT + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2. \quad a$$

при постоянных p и T

$$dZ = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2, \quad b$$

так как мы считаем энергию пропорциональной количеству вещества (при постоянных p и T), т. е. гомогенной функцией первой степени, то по теореме Эйлера (b) дает:

$$Z = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 = \mu_1 + (\mu_2 - \mu_1)x \quad c$$

Подставив (297) в (b), получим:

$$dZ = (\mu_2 - \mu_1) dx \text{ или } \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{p, T} = \mu_2 - \mu_1, \quad 300$$

следовательно (a) переписывается так:

$$dZ = v dp - S dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{p, T} dx, \quad 301$$

а (c) так:

$$\mu_1 = Z - x \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{p, T}. \quad 302$$

Эта формула дает для индивидуального вещества ($x=0$)

$$\mu_1 = Z, \quad 303$$

следовательно термодинамический потенциал чистого вещества численно равен его химическому потенциалу; следует отметить,

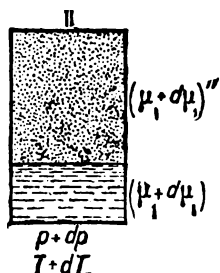
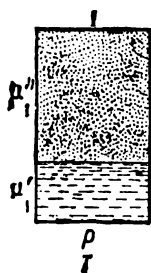


Рис. 36.

что размерности здесь: $[Z] = [ms^2t^{-2}] =$ размерности энергии, а $[\mu] = \frac{[Z]}{[m]} = [s^2t^{-2}]$, т. е. формула (303) верна для $m=1$.

Представим себе бинарную двухфазную систему, например смесь двух летучих жидкостей и их пары, находящуюся в равновесии при дан-

ных p и T (рис. 36); по условиям равновесия потенциалы компонентов одинаковы в обеих фазах, жидкой и парообразной, т. е. $\mu_1' = \mu_1''$ и $\mu_2' = \mu_2''$. Изменим на весьма малые величины давление и температуру системы, произойдет смещение равновесия, и после установления нового равновесия потенциалы компонентов примут новые, но одинаковые в обеих фазах значения $\mu + d\mu$. Из (302)

$$d\mu_1 = dZ - \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{p, T} dx - x d \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{p, T},$$

$$d\mu_1 = v dp - S dT - x d\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{p,T}. \quad 304$$

Но так как наша система состоит из двух фаз, то уравнение (304) может быть написано для каждой из них:

$$d\mu_1' = v' dp' - S' dT' - x' d\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)'_{p,T}$$

и

$$d\mu_1'' = v'' dp'' - S'' dT'' - x'' d\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)''_{p,T}.$$

По условиям равновесия $d\mu_1' = d\mu_1''$, $dp' = dp''$, $dT' = dT''$, а также на основании (300)

$$d\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)'_{p,T} = d\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)''_{p,T},$$

ибо и $d\mu_2' = d\mu_2''$. Следовательно предыдущие выражения, после того как мы отбросим ненужные индексы, дадут:

$$v'' dp - S' dT - x'' d\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{p,T} = v' dp - S' dT - x' d\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{p,T}$$

или

$$(v'' - v') dp = (S'' - S') dT + (x'' - x') d\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{p,T}. \quad d$$

Раскроем теперь значение $d\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{p,T}$:

$$d\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial p} dp + \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial T} dT + \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} dx$$

или в силу (189) и (299)

$$d\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p,T} dp - \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{p,T} dT + \frac{RT}{x(1-x)} dx. \quad 304a$$

Подставив это выражение в (d); получим:

$$\begin{aligned} & \left\{ v'' - v' - (x'' - x') \frac{\partial v}{\partial x} \right\} dp = \\ & = \left\{ S'' - S' - (x'' - x') \frac{\partial S}{\partial x} \right\} dT + RT \frac{x'' - x'}{x(1-x)} dx. \quad 305 \end{aligned}$$

Это и есть уравнение Ван дер Ваальса, охватывающее всю термодинамику бинарных систем. Буквы, оставшиеся без индексов, приобретают тот или иной индекс в зависимости от того, изменение какой фазы мы рассматриваем.

*§ 105. Разбавленные растворы. В этом случае мы можем пренебречь изменениями объема и энтропии раствора с кон-

центрацией, т. е. положить $\frac{\partial v}{\partial x} = 0$ и $\frac{\partial S}{\partial x} = 0$, тогда (305) примет вид

$$(v'' - v') dp = (S'' - S') dT + RT \frac{x'' - x'}{x'(1 - x')} dx'$$

для изменений жидкой фазы. При температурах, далеких от критической, мы можем далее пренебречь удельным объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара, а для последнего принять $v = \frac{RT}{p}$, тогда

$$RT \frac{dp}{p} = (S'' - S') dT + RT \frac{x'' - x'}{x'(1 - x')} dx'. \quad 306$$

Рассмотрим процессы, протекающие при постоянной температуре; (306) дает

$$\frac{dp}{p} = \frac{x'' - x'}{x'(1 - x')} dx'. \quad 306a$$

Если растворенное вещество нелетуче, то его концентрация в паробразной фазе $x'' = 0$, тогда из (306a)

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dx'}{1 - x'}, \text{ откуда } \ln p = \ln(1 - x) + \text{const.}$$

Так как при $x' = 0$ (чистый растворитель) $p = p_0$, то $\text{const} = \ln p_0$, следовательно получаем, что

$$\ln p - \ln p_0 = \ln(1 - x) \text{ или } \frac{p}{p_0} = 1 - x,$$

откуда

$$\frac{p_0 - p}{p} = x; \quad 307$$

это закон Рауля: относительное понижение упругости пара раствора пропорционально концентрации раство-

ренного вещества. Очевидно, что эта же формула дает и закон Бабо: в небольших пределах температур относительное понижение упругости пара растворов не зависит от температуры.

В общем случае $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$; обозначив через M_1 и M_2 молекулярные веса, а черз g и G — навески растворителя и вещества получим:

$$n_2 = \frac{G}{M_2} \quad \text{и} \quad n_1 = \frac{g}{M_1},$$

следовательно (307) переписывается так:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{GM_1}{M_2 g} \quad ; \quad 307a$$

эта формула служит для определения молекулярного веса растворенного вещества по понижению упругости пара растворителя.

Рассмотрим раствор газа в жидкости; в этом случае мы можем считать концентрацию газа x'' в газообразной фазе, равной 1, тогда (306a) дает:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dx'}{x'}, \quad \text{откуда} \quad \ln p = \ln x' + \text{const}$$

или

$$x = Ap; \quad 307b$$

это закон Генри: *растворимость газа в жидкости пропорциональна его давлению.*

При постоянном давлении уравнение (306) принимает вид:

$$(S'' - S')dT = -RT \frac{x'' - x'}{x'(1 - x')} dx'. \quad 307c$$

Для нелетучего растворенного вещества $x'' = 0$, и кроме того в разбавленных растворах, можно пренебречь концентрацией в жидкой фазе по сравнению с 1, тогда

$$(S'' - S')dT = RT dx;$$

перейдя к конечным разностям и умножая на T , получим:

$$T(S'' - S')\Delta T = RT^2 \Delta x.$$

Но $T(S' - S) = Q = qM_1$, где q — теплота испарения 1 г растворителя, следовательно

$$\Delta T = \frac{RT^2 \Delta x}{M_1 q}. \quad 307d$$

А так как

$$\Delta x \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{gM_1}{GM_2},$$

то

$$\Delta T = \frac{RT^2}{qG} \cdot \frac{g}{M_2}. \quad 307e$$

Последняя формула в зависимости от значения и знака q относится как к повышению точки кипения, так и к понижению точки замерзания растворов.

Таким же путем можно исследовать ряд других свойств разбавленных растворов. Этот путь наглядно показывает приближенный характер эмпирически найденных закономерностей в области разбавленных растворов.

***§ 106. Осмотическое давление и осмотическая температура.** См. § 52. С точки зрения учения о потенциалах переход растворителя через полупроницаемую перепонку в раствор будет продолжаться до тех пор, пока химический потенциал растворителя не перестанет изменяться под влиянием избытка давления на раствор по сравнению с давлением на растворитель; если равновесие наступило, то $d\mu = 0$. Подставив (304a) в (304) и приравняв результат нулю, получим:

$$\left(v - x \frac{\partial v}{\partial x}\right) dp - \left(S - x \frac{\partial S}{\partial x}\right) dT - \frac{RT}{1-x} dx = 0. \quad 308$$

При постоянной температуре выпадает второй член, кроме того мы можем пренебречь изменениями объема раствора при изменении его концентрации, тогда (308) переходит в уравнение

$$v dp = \frac{RT}{1-x} dx. \quad 308a$$

Ставим опыт в такие условия, чтобы объем оставался постоянным, а изменилось бы давление на раствор, тогда интегрирование (308a) даст:

$$v(p - p_0) = -RT \ln(1 - x),$$

а так как $p - p_0 = P =$ осмотическому давлению, то

$$vP = -RT \ln(1-x) = RT \left[x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots \right]. \quad 309$$

Таким образом закон Вант Гоффа $vP = xRT$ является только предельным законом, и даже более сложный закон $vP = -RT \ln(1-x)$ имеет место при упрощающих условиях.

Кинетическое объяснение равенства потенциала растворителя по обе стороны перегородки состоит в следующем. На единицу площади перегородки со стороны чистого растворителя приходится молекул его больше, чем со стороны раствора, так как часть площади занята молекулами растворенного вещества, поэтому растворитель переходит в раствор. Увеличенное давление на раствор, уплотняя его, выравнивает числа молекул растворителя на единицу площади по обе стороны перегородки; тогда устанавливается равновесие, выражающееся в том, что через перегородку в обоих направлениях в единицу времени приходит равное количество молекул растворителя; термодинамически это значит, что потенциал чистого растворителя под обыкновенным давлением и растворителя в растворе под увеличенным давлением один и тот же.

Уравнение (308) показывает, что и температура формально может играть ту же роль, что и давление. При $p = \text{const}$ уравнение (308) дает:

$$\left(S - x \frac{\partial S}{\partial x} \right) dT = - \frac{RT}{1-x} dx.$$

Одностороннего тока растворителя через перегородку не будет ($d\mu_1 = 0$), если мы создадим разницу температур раствора и растворителя; повышенная температура раствора будет *осмотической температурой*. Но есть крупное различие между осмотической температурой и давлением; повышенную температуру мы должны все время поддерживать, между тем как повышенное давление само устанавливается. При осмотическом давлении имеется равновесие, при осмотической температуре равновесия нет; этот факт находится в тесной связи с условиями равновесия в гетерогенной системе, изложенными в § 98.

***§ 107. Первый закон Гиббса-Коновалова.**¹ Пусть дана двухфазная система из двух летучих жидкостей и их паров.

¹ Часто называемый вторым законом.

При постоянной температуре уравнение (305) принимает вид для жидкой фазы:

$$\left\{ v'' - v' - (x'' - x') \frac{\partial v'}{\partial x'} \right\} dp = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} \right)_{p,T} dx', \quad \text{а}$$

для парообразной

$$\left\{ v'' - v' - (x'' - x') \frac{\partial v''}{\partial x''} \right\} dp = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} \right)_{p,T} dx''; \quad \text{б}$$

здесь мы не заменяли $\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} \right)_{p,T}$ его выражением по (299), чтобы не лишать уравнения общности и не терять права распространять его на смеси любой концентрации. При температурах, далеких от критических, знаковой части уравнений положительный, так как в ней доминирует удельный объем пара v'' . Так как в устойчивом равновесии Z функция системы — минимум (§ 71), то

$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} \right)_{p,T} > 0$; разделив (а) на (б), мы получим поэтому, что

$$\frac{dx'}{dx''} > 0. \quad 310$$

Таким образом, если повысить концентрацию компонента в жидкой фазе, то она увеличивается и в парообразной.

Из (б) получаем:

$$\frac{dp}{dx''} = \frac{(x'' - x') \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} \right)_{p,T}}{v'' - v' - (x'' - x') \frac{\partial v''}{\partial x''}}, \quad 311a$$

откуда следует, что при температурах, далеких от критических,

$$\text{если } x'' > x', \text{ то } \frac{dp}{dx''} > 0, \quad 311b$$

т. е. что давление пара смеси растет с увеличением того компонента, который богаче выступает в парообразной фазе, или

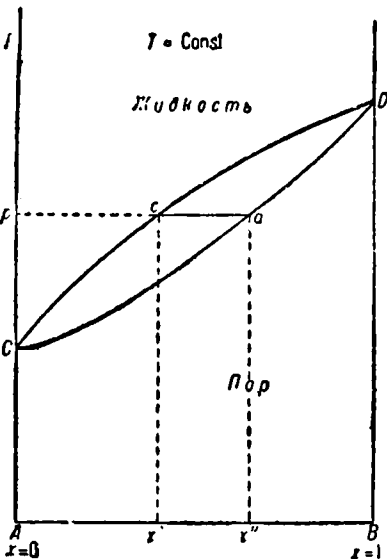


Рис. 37.

что пар бинарной смеси содержит в большем количестве, чем жидкость, тот компонент, прибавление которого увеличивает упругость пара смеси.

Для изображения свойств бинарных систем применяют диаграмму (рис. 37), в которой на отрезке AB откладываются составы x всех возможных смесей веществ A и B , причем точка A отвечает чистому веществу A , здесь $x=0$, точка B — чистому веществу B , в ней $x=1$. На оси ординат откладываются значения свойств смеси.

При $T = \text{const}$ жидкость и пар, обладающие одной и той же упругостью p , имеют разный состав x' и x'' , отсюда две кривые: пара и жидкости. При $p = \text{const}$ мы откладываем на оси ординат температуры кипения; так как кипящая жидкость имеет иной состав, чем ее пар, то опять получаем две кривые: пара и жидкости. Рис. 38 отвечает рис. 37. Закон Гиббса-Коновалова утверждает, что обе кривые одновременно или поднимаются или опускаются.

Пусть дана жидкая смесь состава x (рис. 38); приведем ее к температуре t_1 , тогда ее состоянию будет отвечать точка b . Область между двумя кривыми назы-

вается гетерогенной, в ней смесь распадается на две фазы, парообразную и жидкую. Смесь b состава x распадается на пар a состава x'' и жидкость c состава x' . Пусть 1 г смеси образует m г пара и $(1 - m)$ г жидкости, тогда количество второго компонента x во всей системе будет

$$x = mx'' + (1 - m)x',$$

откуда

$$m = \frac{x - x'}{x'' - x'} = \frac{\overline{dc}}{ac} \quad \text{и} \quad 1 - m = \frac{x'' - x}{x'' - x'} = \frac{\overline{a'b}}{a'c},$$

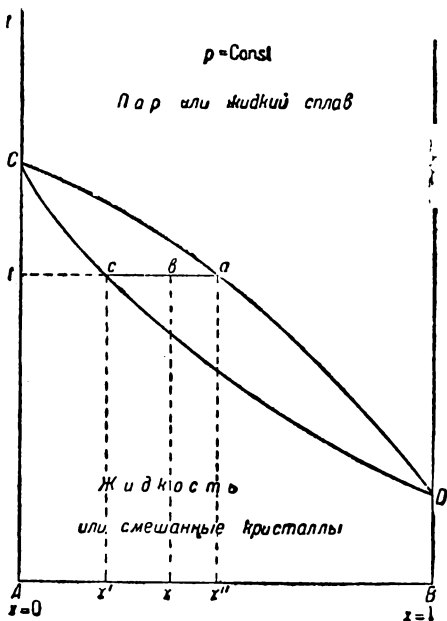


Рис. 38.

$$\frac{1-m}{m} = \frac{x''-x}{x-x'} = \frac{\overline{ab}}{\overline{bc}}.$$

Уравнение (311 с) показывает, что количество жидкой фазы так относится к количеству парообразной, как отрезок, прилегающий к кривой пара (\overline{ab}), к отрезку, прилегающему к кривой жидкости (\overline{cb}). По аналогии с известным законом механики это правило носит название *правила рычага*.

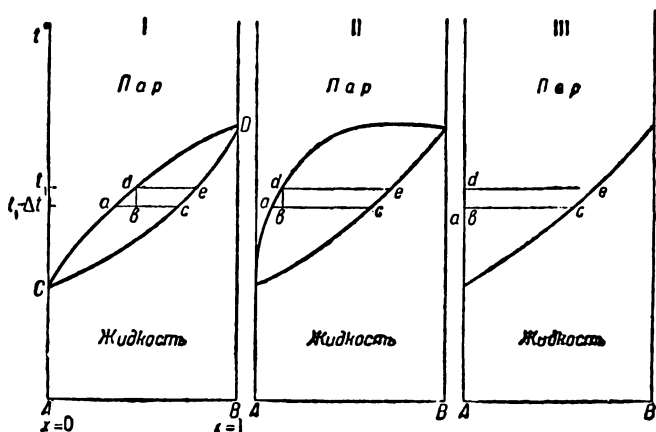


Рис. 39.

Совершенно те же закономерности имеют место, если вместо жидкостей, возьмем два изоморфных вещества; тогда вместо пара надо говорить о жидком сплаве, а вместо жидкой смеси — о смешанных кристаллах.

Если бинарную смесь кипятить в обычных условиях, то, вообще говоря, температуры кипящей жидкости и пара различны; при этом, если смесь состоит из двух летучих компонентов (спирт и вода), то температура пара близка к температуре жидкости; если один из компонентов значительно менее летуч, чем другой, то температура пара сильно разнится от температуры жидкости, и наконец, если имеется раствор нелетучего вещества, то температура пара очень близка к температуре пара чистого растворителя. Этот замечательный факт Розебом объясняет, основываясь на правиле рычага, следующим образом. Смесь *e* (рис. 39, I) начинает кипеть при t_1° ; первый пар имеет состав, отвечающий точке *d*; этот

пар, отойдя на некоторое расстояние от кипящей жидкости, благодаря лучеиспусканию стенок сосуда (колбы), охлаждается на Δt° , точка d переходит в точку b , находящуюся в гетерогенной области, следовательно этот пар частично конденсируется, образуется пар a и жидкость c ; количество образующейся жидкости пропорционально отношению отрезков $\frac{ab}{bc}$; конденса-

ция пара выделяет теплоту, которая тем сильнее препятствует дальнейшей конденсации, чем больше отношение $\frac{ab}{bc}$.

Если жидкости сильно разнятся своею летучестью, то (рис. 39,

II) отношение $\frac{ab}{bc}$ значи-

тельно меньше, чем в первом случае, Δt может стать более значительной. Наконец, если имеется раствор нелетучего вещества

(рис. 39, III). конденсации пара нет, его температура может упасть до температуры кипения чистого растворителя.

* § 108. Перегонка смеси двух летучих жидкостей и кристаллизация изоморфных смесей. Рис. 40. Дана жидкая смесь c_1 состава x_1' ; при температуре t_1 смесь начинает кипеть, причем образуется пар a_1 состава x_1'' , т. е. с большим содержанием более летучего компонента. По мере кипячения жидкая смесь беднеет в отношении компонента B , точка c_1 передвигается влево; когда жидкая смесь придет в точку c_2 , т. е. приобретает состав x_2' , то пар a_2 при температуре t_2 будет иметь состав x_2'' . Если в c_1 количество жидкости и пара было L , то в a_2 количество пара по «правилу рычага»:

$$\frac{L_p}{L} = \frac{c_2 b}{c_2 a_2} = \frac{x_1' - x_2'}{x_2'' - x_2'}$$

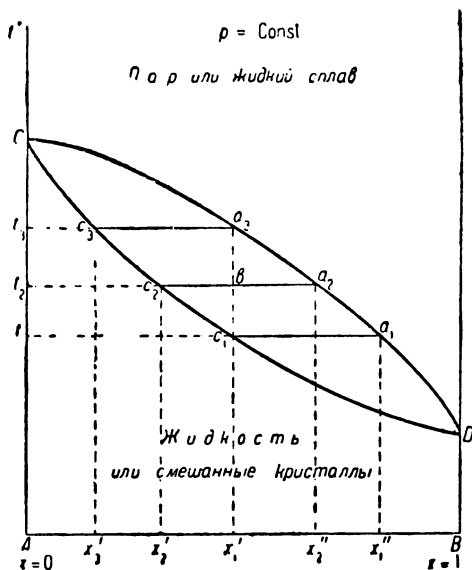


Рис. 40.

При дальнейшем выпаривании (без удаления пара, весь пар остается в системе над жидкостью) количество жидкости доходит до бесконечно малой величины в c_3 , состав пара a_3 понятно становится равным составу исходной жидкости x_1' .

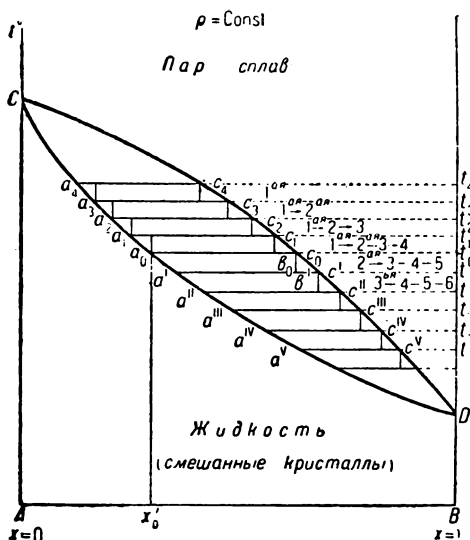


Рис. 41.

Те же явления имеют место, если вместо жидкостей возьмем изоморфные вещества. Если сплав выражается точкой a_3 , то первые кристаллы c_3 имеют состав x_1' ; по мере кристаллизации жидкий сплав перемещается до точки a_1 , а смешанные кристаллы до c_1 .

Рис. 41 показывает идею фракционированной перегонки, или кристаллизации. Жидкая смесь a_0 дает пар c_0 ; когда она придет в a_1 , состав пара будет c_1 при температуре t_1 ; пусть этот

пар, выйдя из куба, достигает первой тарелки колонны, здесь его температура падает до t_0 , часть его $\frac{c_0 b_0}{a_0 c_0}$ конденсируется, а остальной пар проходит на вторую тарелку, где при более низкой температуре t_1 часть его $\frac{b' c'}{a' c'}$ конденсируется, а другая часть в виде пара переходит на третью тарелку, где опять часть конденсируется и т. д. Таким образом в результате частичных конденсаций пар все более и более обогащается легко кипящим компонентом B ; температура пара и конденсата тем ниже, чем выше тарелка. Жидкость в кубе теряет B , ее температура повышается, жидкость от a_0 движется до a_1 и далее, давая пар, все более бедный компонентом B . Пар c_2 с температурой t_2 , достигая первой тарелки, сам охлаждается, но и доводит до кипения бывший там конденсат, частичная его конденсация дает жидкость a_1 и пар c_1 . Таким путем поддерживается кипение на тарелках,

конечно при постепенном обеднении фракций компонентом B (113 — 117).

* § 109. Второй закон Гиббса-Коновалова.¹ Из уравнения (311) видно, что так как $\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}\right)_{p,T} > 0$ и так как при температурах, далеких от критических, знаменатель — конечная величина, то $\frac{dp}{dx} = 0$ при $x'' = x'$. Мы получаем второй закон Гиббса-Коновалова: если кривая упругости пара бинарной смеси проходит через максимум или минимум, то в экстремумах состав пара и жидкости одинаков.

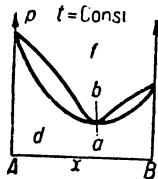


Рис. 42.

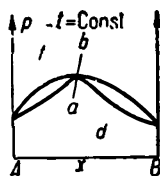


Рис. 48.

Рис. 42 и 43 показывают вид кривых упругостей в обоих случаях; так как минимуму упругости пара при $t = \text{const}$ отвечает максимум температуры кипения при $p = \text{const}$, то кривые в диаграмме (T, x) имеют тот же вид, но с обратным значением экстремума. Особность таких экстремумов состоит в том, что смеси, отвечающие им ($x'' = x'$), при перегонке ведут себя, как индивидуальные вещества; при фракционированной перегонке в качестве конечных продуктов получаются один из компонентов и смесь, отвечающая экстремуму. Такие смеси называются постоянно кипящими; знание их необходимо для правильного подхода к разделению смесей.

ПОСТОЯННО КИПЯЩИЕ СМЕСИ С ЭКСТРЕМУМОМ
ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ.

С м е с ь	Температура кипения		Максимальная температура кипения смесей	Состав постоянно кипящей смеси в процентах 2-го компонента
	1-го компонента	2-го компонента		
$H_2O + HCl$	100	— 84	110	20,24
$H_2O + HBr$	100	— 67	126	47,86
$H_2O + HI$	100	— 34	127	57
$H_2O + HNO_3$	100	86	120,5	68
$H_2O + SO_2$	100	44,5	333	98,33
$H_2O + HClO_4$	100	110	203	71,6

¹ Часто называемый первым законом.

С м е с ь	Температура кипения		Максимальная температура кипения смесей	Состав постоянно кипящей смеси в процентах 2-го компонента
	1-го компонента	2-го компонента		
$H_2O + C_2H_5OH$	100	78,3	78,15	95,57 спирта
$H_2O + C_3H_7OH$	100	97,19	87,72	71,69 >
$H_2O +$ изо- C_3H_7OH	100	82,37	80,37	87,90 >
$H_2O +$ изо- C_4H_9OH	100	108,06	89,82	66,80 >
$H_2O +$ изо- $C_6H_{11}OH$	100	132,05	95,15	50,40 >

Что в экстремумах мы имеем дело со смесью, а не с химическим соединением, видно из того, что с изменением давления непрерывно меняется состав постоянно кипящей смеси; например такая смесь HCl и воды содержит:

23,2% HCl при 50 мм давления
 20,24% HCl > 760 мм >
 18,0% HCl > 2 500 мм >

Аналогичные явления имеют место в системах из жидких и твердых фаз в учении о сплавах, если в качестве твердых фаз выступают изоморфные смеси. В экстремумах кривых (T, x) состав жидкой и твердой фазы одинаков.

* § 110. Парциальные упругости. Весьма важным в теоретическом и в практическом отношениях является вопрос об аналитическом выражении связи между общей упругостью смеси, парциальными упругостями компонентов и составом жидкой и парообразной фаз. Этот вопрос до конца не может быть решен с помощью одной термодинамики, приходится прибегать к уравнению состояния смеси и даже к эмпирическим формулам. Будем обозначать через p_1 и p_2 — упругости чистых компонентов (это постоянные величины в наших формулах), через p — упругость смеси, а через π_1 и π_2 — парциальные упругости компонентов в смеси.

По определению

$$p = \pi_1 + \pi_2;$$

$$\pi_1 = p(1 - x''); \quad \pi_2 = px'', \quad 312$$

Пишем уравнение (306а) для обеих фаз:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dx'} = \frac{x'' - x'}{x'(1 - x')} \quad \text{и} \quad \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dx''} = \frac{x'' - x'}{x''(1 - x'')}, \quad 312a$$

Из (312)

$$\frac{d\pi_1}{dx''} = -p + (1 - x'') \frac{dp}{dx''}, \quad \text{и} \quad \frac{d\pi_2}{dx''} = p + x'' \frac{dp}{dx''},$$

после подстановки значений $\frac{dp}{dx''}$ из (312а) получаем:

$$\frac{d\pi_1}{dx''} = -\frac{x'}{x''} p \quad \text{и} \quad \frac{d\pi_2}{dx''} = \frac{1 - x'}{1 - x''} p,$$

или

$$dx'' = -\frac{x''}{x'} \cdot \frac{d\pi_1}{p} \quad \text{и} \quad dx'' = \frac{1 - x''}{1 - x'} \cdot \frac{d\pi_2}{p},$$

следовательно:

$$\frac{x''}{x'} d\pi_1 = \frac{1 - x''}{1 - x'} d\pi_2;$$

но из (312)

$$1 - x'' = \frac{\pi_1}{p}; \quad x'' = \frac{\pi_2}{p};$$

подставив эти выражения в предыдущее уравнение, получим:

$$-(1 - x') \frac{d\pi_1}{\pi_1} = x' \frac{d\pi_2}{\pi_2},$$

или

$$(1 - x') d \ln \pi_1 + x' d \ln \pi_2 = 0, \quad 313$$

или наконец

$$\frac{d \ln \pi_1}{d \ln (1 - x')} = \frac{d \ln \pi_2}{d \ln x'}. \quad 313a$$

Это уравнение Дюгема, выведенное им и потом рядом других исследователей (Маргулес, Ван дер Ваальс, Нернст, Лютер) различными способами, дает в дифференциальной форме связь между парциальными упругостями паров компонентов в смеси и составом жидкой фазы.

Простейший интеграл этого уравнения получим, если допустим пропорциональность парциальных давлений с составом жидкой фазы:

$$\pi_1 = p_1 (1 - x') \quad \text{и} \quad \pi_2 = p_2 x'. \quad 314$$

Легко проверить, что выражения (314) удовлетворяют уравнению (313). Такой простейший случай показан на рис. 44, здесь π_1 , π_2 и $p = \pi_1 + \pi_2$ линейно изменяются с составом жидкой фазы. К этому типу принадлежат смеси: бензол + эти-

хлорид, пропиленбромид + этиленбромид и некоторые другие (Завидский).

В подавляющем однако большинстве случаев парциальные упругости π_1 и π_2 являются функциями от x' более сложного

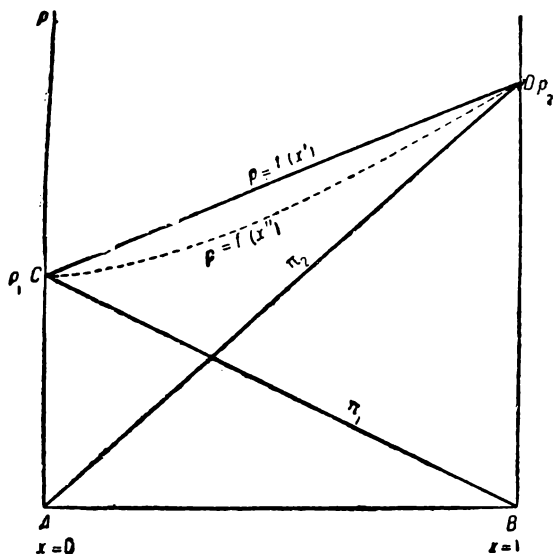


Рис. 44.

вида. Наиболее распространенный тип показан на рис. 45; здесь кривые парциальных упругостей идут так, что их сумма — общая упругость p — обращена выпуклостью вверх; рис. 45 относится к смесям сероуглерода и ацетона, в других случаях максимум p не так резко выражен или его нет вовсе, например в смесях $C_6H_6 + CCl_4$, $CCl_4 + C_2H_5J$ и др.

Более редким является тип третий, где кривая $p = f(x')$ обращена выпуклостью к оси абсцисс и может проходить через минимум, как у смесей ацетона + хлороформ (рис. 46).

Маргулес эмпирически нашел, что уравнению (313) удовлетворяют выражения

$$\left. \begin{aligned} \pi_1 &= p_1 (1-x) e^{\frac{\alpha_2}{2} x^2 + \frac{\alpha_3}{3} x^3 + \dots}, \\ \pi_2 &= p_2 x e^{\frac{\beta_2}{2} (1-x)^2 + \frac{\beta_3}{3} (1-x)^3 + \dots} \end{aligned} \right\} 314a$$

причем $\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 + \dots$, $\beta_3 = -\alpha_2 - 2\alpha_3 - \dots$

Чем сложнее кривые π_1 и π_2 , тем больше коэффициентов α и β надо брать в формулах (314a); если α и β равны нулю, то получаются формулы (314).

Ван дер Ваальс и Ван Лаар подошли к решению задачи с термодинамической стороны.

Из (255) и (259a) следует, что химические потенциалы двух компонентов могут быть выражены через парциальные давления так:

$$\mu_1 = RT \ln \pi_1 + C_1 \quad \text{и} \quad \mu_2 = RT \ln \pi_2 + C_2;$$

в пределе, когда имеются чистые компоненты

$$\mu_{1,0} = RT \ln p_1 + C_1 \quad \text{и} \quad \mu_{2,0} = RT \ln p_2 + C_2;$$

отсюда

$$\frac{\mu_1 - \mu_{1,0}}{RT} = \ln \frac{\pi_1}{p_1} \quad \text{и} \quad \frac{\mu_2 - \mu_{2,0}}{RT} = \ln \frac{\pi_2}{p_2}$$

или

$$\pi_1 = p_1 e^{\frac{\mu_1 - \mu_{1,0}}{RT}} \quad \text{и} \quad \pi_2 = p_2 e^{\frac{\mu_2 - \mu_{2,0}}{RT}}. \quad 315$$

Полученные выражения можно привести к виду (314 а), если вспомнить, что

$$e^{-\ln x} = \frac{1}{x} = \frac{1}{e^{\ln x}},$$

тогда

$$\pi_1 = p_1 (1-x) e^{\frac{\mu_1 - \mu_{1,0}}{RT} - \ln(1-x)} \quad \text{и} \quad \pi_2 = p_2 x e^{\frac{\mu_2 - \mu_{2,0}}{RT} - \ln x}. \quad 315а$$

Ван Лаар показал, что (315) и (315 а) являются интегралами уравнения Дюгема (313). К сожалению полученные выражения как эмпирические (314 а), так и термодинамические (315 а) очень сложны и более детальное рассмотрение и использование кропотливо.¹

Между тем вопрос этот имеет сгромное значение, так как на учении об упругостях бинарных систем можно построить теорию растворов.²

***§ 111. К теориям концентрированных растворов.** Через всю термодинамику красною нитью проходит следующий момент: сама по себе термодинамика чисто дедуктивным методом дает только самые общие соотношения между различными свойствами систем, как правило, в виде дифференциальных уравнений. В этой части термодинамика в значительной степени является ветвью прикладной математики и дает безошибочные

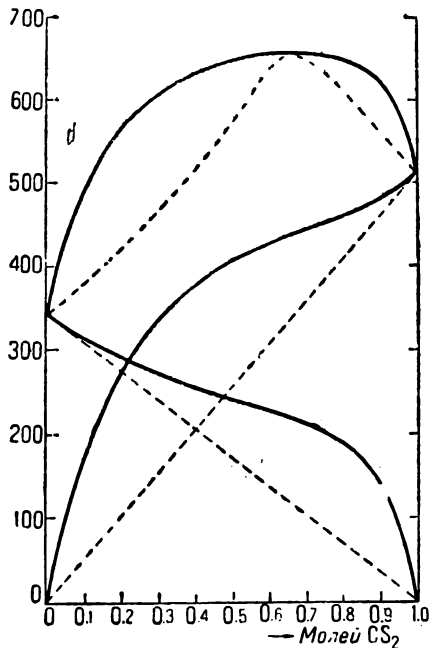


Рис. 45.

¹ I. M. Van der Waals и Ph. Kohnstamm, (44). Т. II. P. Duhem (38). Tome IV.

² I. N. Hildebrand, *Solubility*, New-York, 1924.

результаты, но эти результаты во многих отношениях бесплодны; для извлечения пользы из общих дифференциальных уравнений термодинамики необходимо их интегрировать, но интегрирование возможно только в том случае, если известны уравнения состояния систем. С уравнениями же состояния систем дело обстоит очень плохо; наиболее простое из

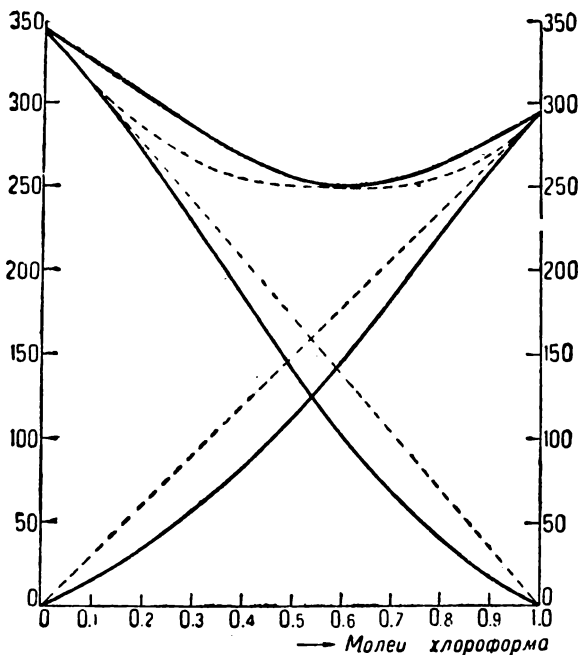


Рис. 46.

них уравнение состояния идеальных газов $pv = RT$; к нему постоянно прибегает термодинамика для конкретизирования своих выводов; но это уравнение предельное и отвечает действительности только в сильно разреженных или разведенных системах. В результате совершенно точные формулы термодинамики превращаются в формулы первого приближения к действительности. Вторым приближением были бы формулы, если бы мы использовали более сложные уравнения состояния. Еще хуже обстоит дело, если мы от однокомпонентных систем перейдем к дву- и более компонентным. Для бинарных смесей (жидко-газообразных, без твердых фаз) веществ, химически

не действующих друг на друга, Ван дер Ваальс дал следующее уравнение состояния:

$$\left(p + \frac{a_x}{v}\right)(v - b_x) = RT, \quad 316$$

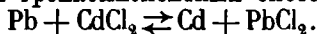
где

$$\left. \begin{aligned} a_x &= a_1(1-x)^2 + 2a_{1_2}x(1-x) + a_2x^2, \\ b_x &= b_1(1-x)^2 + 2b_{1_2}x(1-x) + b_2x^2. \end{aligned} \right\} \quad 317$$

Величины a_1 и b_1 берутся из уравнения состояния первого компонента, a_2 и b_2 — второго; a_{1_2} и b_{1_2} — новые величины — результат взаимодействия (не химического) двух веществ. Если мы прибавим, что все величины a и b фактически не постоянны, а являются функциями от объема и температуры, то станет понятным, что применение уравнений Ван дер Ваальса даст только второе приближение к действительности, ценное в качественном отношении, но не в количественном. Само собой понятно, что все формулы при применении уравнений Ван дер Ваальса весьма усложняются.

Тот факт, что закон действующих масс может быть выведен термодинамически при использовании простейшего уравнения состояния идеальных газов, показывает, что *самый закон действующих масс является предельным*. Неудивительно, что в случаях концентрированных растворов или конденсированных систем, обычный закон действующих масс не применим. Существуют два способа исправления закона действующих масс. Один из этих способов заменяет в термодинамических выводах простой газовый закон уравнением Ван дер Ваальса, другой — исправляет самые переменные, именно концентрации, определяющие состояние системы.

§ 112. Закон действующих масс в конденсированных системах. Р. Лоренц со своими сотрудниками изучал равновесие в двухфазных трехкомпонентных системах типа



Опыты производятся при температурах выше температур плавления составных частей системы; налицо две жидкие фазы: металлическая и хлоридов. Лоренц выражает состав каждой фазы отдельно в молекулярных отношениях. Если концентрацию Pb обозначить через $1-x$, то концентрация Cd равна x , для CdCl_2 и PbCl_2 обозначаем концентрации через $1-y$ и y ; по обычному закону действующих масс получаем:

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = C = \text{const.} \quad 318$$

В таблице показаны результаты опытов и расчетов для системы $2\text{Tl} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{TlCl}$ при 550° .

π x	Cd $1-x$	$TiCl$ y	$CdCl_2$ $1-y$	c	K
0,019	0,981	0,466	0,534	0,0222	0,050
0,069	0,931	0,650	0,350	0,0399	0,050
0,158	0,842	0,750	0,250	0,0627	0,049
0,388	0,612	0,850	0,150	0,1118	0,049
0,575	0,425	0,900	0,100	0,1503	0,045

Ясно, что закон действующих масс в обычной форме не применим к таким системам (рост C с уменьшением концентрации Cd).

Ван Лаар и Р. Лоренц вывели новый закон действующих масс термодинамическим методом, описанным в § 85, но при выводе формулы для химических потенциалов они применили Ван дер Ваальсово уравнение состояния и вместо (260а) получили следующие выражения:

$$\mu_1 = RT \ln(1-x) + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2} + K_1,$$

$$\mu_2 = RT \ln x + \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} + K_2.$$

Новый закон действующих масс имеет вид:

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = K^u e, \quad 319$$

где

$$u = \frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2} - \frac{\alpha'}{RT} \cdot \frac{y^2 - \frac{(1-y)^2}{1-r'}}{(1+r'y)^2};$$

α , α' , r , r' — константы, выражаемые через постоянные уравнения Ван дер Ваальса.

Вычисленные значения K , показанные в предыдущей таблице, подтверждают применимость нового закона действующих масс; но вместе с тем видна огромная его сложность (88).

* § 113. Летучесть и активность компонентов. Американский исследователь Льюис принял, что основные формулы, найденные для идеальных газов, сохраняют свой вид (не усложняются), но что в них прежние переменные должны быть заменены новыми.

Летучестью f компонента (fugacity) Льюис называет стремление его покинуть данную фазу; в предельном случае, например у идеального газа, летучесть — это его упругость. В смесях идеальных газов термодинамический потенциал компонента по (233a)

$$Z = RT \ln p + h(T).$$

В общем случае по Льюису это выражение справедливо для любой смеси, но вместо упругости p надо взять летучесть f компонента

$$Z = RT \ln f + h(T), \quad 320$$

или при $T = \text{const}$

$$dZ = RT df. \quad 320a$$

Уравнение (320) является определением величины f . Из него следует, что

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = \frac{v}{RT}, \quad 321$$

так как по (189) $\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = v$. Для идеального газа $\frac{v}{RT} = \frac{1}{p}$, следовательно для него $f = p$. Для реальных газов

$$v = \frac{RT}{p} - \alpha, \quad 321a$$

где α — мера отклонения их от идеального состояния; подставив это выражение для v в (321), получим:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p} - \frac{\alpha}{RT}, \quad 322$$

а после интегрирования

$$RT \ln f = RT \ln p - \int_0^p \alpha dp. \quad 322a$$

Эта формула служит для вычисления значений f ; на оси абсцисс откладывают p , на оси ординат — α и ищут значение интеграла графически.

В случае небольших давлений можно считать α постоянной величиной, тогда интегрирование (322) даст

$$\ln \frac{f}{p} = -\frac{\alpha p}{RT} \quad 322b$$

или приближенно и на основании (321a)

$$\frac{f}{p} = e^{-\frac{ap}{RT}} = 1 - \frac{ap}{RT} = \frac{pv}{RT};$$

так как для идеального газа $p_i = \frac{RT}{v}$, то

$$\frac{f}{p} = \frac{p}{p_i}. \quad 322c$$

Пример. По Юнгу упругость пара p фтористого бензола при $T=382,0^\circ \text{ K}$ равна $1,974 \text{ ат}$, молярный объем пара его $15\,000 \text{ см}^3$. Упругость идеального газа при этой температуре и объеме была бы $p_i = \frac{RT}{v} = \frac{82,07 \cdot 382}{15\,000} = 2,085 \text{ ат}$, следовательно

$$\frac{f}{p} = \frac{p}{p_i} = \frac{1,974}{2,085} = 0,947,$$

откуда $f = 1,87 \text{ ат}$.

Данные для CO_2 при 60° .

p	f	$\frac{p}{p_i}$	$\frac{f}{p}$
25	23,2	0,922	0,923
50	42,8	0,83	0,86
100	70,4	0,51	0,70
200	91	0,43	0,45
300	112	0,53	0,37

Последняя таблица показывает различие между p и f в случае газа, резко уклоняющегося от идеального, а две последние графы этой таблицы показывают приближенный характер формулы (322a) в сравнении с формулой (322b).

Пусть летучесть вещества в некотором состоянии, взятом в качестве стандартного, равна f_0 , в другом состоянии — f . Отношение

$$a = \frac{f}{f_0} \quad 323$$

называется *активностью вещества* в данном состоянии. Из (320) следует, что

$$Z = RT \ln f + h(T) \text{ и } Z_0 = RT \ln f_0 + h(T),$$

откуда $Z - Z_0 = RT \ln \frac{f}{f_0} = RT \ln a. \quad 324$

Показать, что:

$$x_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} + \dots = m\varphi$$

(теорема Эйлера).

Отсюда показать, что термодинамический потенциал раствора при T и p постоянных: $Z = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots$, где m_1, m_2, \dots — массы компонентов и μ_1, μ_2, \dots — их химические потенциалы. Также показать, что

$$m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} + \dots = 0,$$

$$m_1 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} + \dots = 0,$$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} = \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2},$$

и т. д.

$$m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} + \dots = 0,$$

$$m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} + \dots = 0.$$

В случае двойных смесей:

$$m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} = m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} = m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2}$$

и если

$$\frac{m_2}{m_1} = s,$$

то

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial s} + s \frac{\partial \mu_2}{\partial s} = 0.$$

2. Показать, что продолжение кривой упругости пара жидкости ниже точки замерзания лежит над кривой упругости пара твердого тела.

3. Показать, что в системе из двух фаз, находящихся в равновесии, единственным возможным самопроизвольным процессом, могущим произойти непосредственно над (под) кривой насыщения $p = f(T)$, является процесс, сопровождающийся уменьшением (увеличением) объема, когда он протекает на кривой насыщения (Ж. Робен).

4. Показать, что единственным возможным самопроизвольным процессом, могущим произойти справа (слева) от кривой равновесия является процесс, сопровождающийся поглощением (выделением) тепла, когда он происходит на кривой равновесия (Мутье).

5. Показать, что для трех кривых, встречающихся в одной тройной точке, имеют место следующие отношения (S — энтропия):

$$(v_2 - v_3) \frac{dp_{23}}{dT} + (v_3 - v_1) \frac{dp_{13}}{dT} + (v_1 - v_2) \frac{dp_{12}}{dT} = 0,$$

$$(S_2 - S_3) \frac{dT}{dp_{23}} + (S_3 - S_1) \frac{dT}{dp_{13}} + (S_1 - S_2) \frac{dT}{dp_{12}} = 0.$$

Отсюда показать, что при пересечении трех пересекающихся в тройной точке кривых (или их продолжений) изотермой $T \pm dT$ средняя

точка пересечения будет соответствовать превращению с наибольшим изменением объема (М у т ье, 1876). Показать также, что средняя точка пересечения изобарой $p \pm dp$ будет соответствовать превращению с наибольшим изменением энтропии (Р о з е б о м, 1901).

6. Показать, что система из двух фаз, взаимное превращение которых соответствует наибольшему изменению объема, находится в устойчивом равновесии при температурах, лежащих по одну сторону тройной точки, а две другие системы находятся в устойчивом равновесии при температурах — по другую сторону тройной точки (Д ю г е м, 1891).

7. Система из двух фаз, соответствующих наибольшему изменению энтропии, находится в устойчивом равновесии при давлениях по одну сторону тройной точки две другие системы — по другую сторону (Р о з е б о м, 1901).

8. Малая окружность, проведенная вокруг тройной точки, пересекает поочередно устойчивые и неустойчивые ветви кривых превращения, пересекающихся в этой тройной точке (Г и б б с, 1876).

9. Долецадек приложил уравнение Дюгема-Маргулеса $\frac{d \ln p_1}{dx} + x \frac{d \ln p_2}{dx} = 0$ к водным растворам HCl, предположив, что $\ln p_1(\text{H}_2\text{O}) = a \ln x + k$, где a и k — константы. Совпадение было весьма удовлетворительным при $p_2 = 0,52 - 277$ мм. Л а н в о р т, Л и н г ф о р д и Д ж о н с для спиртовых растворов HCl положили $\frac{d \ln p_1}{dx} = a' + b'x + d'x^2$; $\ln p_2 = a_0 \ln x + b_0x + d_0x^2 + x_0$, или с численными константами: $\log p_2 = 1,284 \log X + 0,01106 X + 0,03115 X^2 - 0,256$, где $X = 100x$. Вычислить значения p_2 для $x = 0,1865, 0,0696$ и $0,0162$ и сравнить с наблюдаемыми величинами 4,69, 0,811 и 0,108.

10. Показать, что в растворе, содержащем n_1, n_2, \dots молей различных растворителей с упругостями пара p_1^0, p_2^0, \dots на один моль растворенного вещества, $n_1 \ln \frac{p_1^0}{p_1} + n_2 \ln \frac{p_2^0}{p_2} + \dots = 1$ (p_1, p_2 — упругости пара после прибавления растворенного вещества). Показать, что если p, P — упругости пара растворителя и летучего растворенного вещества, то $\frac{d \ln p}{dx} + x \frac{d \ln P}{dx} = 0$ (x — молярная концентрация растворенного вещества).

11. Для смеси бензола и сероуглерода молярные концентрации бензола в жидкости (x_1) и в паре (y_1) выражаются уравнением $\frac{1-y_1}{y_1} = 3,32 \left(\frac{1-x_1}{x_1} \right)^{0,9}$. Найти состав дистиллята из смесей, содержащих 90 и 10% бензола.

12. Состав пара над смесью двух несмешивающихся жидкостей не зависит от относительных количеств компонентов при условии, что оба присутствуют в достаточных количествах. Упругости пара $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и H_2O равны:

$t^\circ = 90^\circ$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}: 208,35$ мм	$\text{H}_2\text{O}: 525,45$ мм
91°	215,8 >	545,8 >
92°	223,45 >	566,75 >

Вычислить процентное содержание $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ по весу в паре при эт x трех температурах.

13. Если m_a' и m_b' — относительные массы двух вполне смешивающихся жидкостей a и b в паре над жидкой смесью, содержащей m_a и m_b компонентов, то по Брауну (1881) $m_a' m_b = c m_a m_b'$, где $c = \frac{p}{p_b}$ — отношение упругостей пара двух веществ.

Нижеприведенные числа относятся к смеси CCl_4 и CS_2 :

°/о CCl_4 (мол. в жид.)	c	Точка кипения (730 мм) °С	Набл. °/о CCl_4 в парах
20	0,3649	49,0	9,4
40	0,3726	53,2	19,6
50	0,3771	55,8	25,8
60	0,3825	59,0	33,8
80	0,3947	66,5	57,6

Вычислить процентный состав пара в точке кипения для каждой смеси.

14. Лефельд придал уравнению Дюгема-Маргулеса вид $t = Kq^r$, t — отношение масс двух веществ в парах, q — отношение в жидкости, $K = \text{const}$, $r = \left(\log s - \log \frac{p_a}{p_b} \right) \log \frac{Bq}{A}$, где p_a и p_b — упругости пара чистых жидкостей при температуре опыта, s — отношение чисел молекул двух веществ в паре; A и B — нормальные молекулярные веса компонентов. Для смеси C_6H_6 и CCl_4 $r = 0,947$, $\log K = 0,065$. Проверить уравнение для смесей указанных веществ со следующими молекулярными процентами C_6H_6 в жидкости: 17,0; 34,0; 62,4; 80,3; 95,7. (Наблюденные величины процентного содержания C_6H_6 в паре равны: 16,5; 32,3; 58,8; 76,7; 94,6.) Показать также, что смесь с минимальной температурой кипения содержит 5,6% C_6H_6 по весу.

15. Упругость пара бензола при $34,8^\circ = 14,54$ см Hg, хлорбензола при той же температуре = 2,03 см. Вычислить:

1. Парциальное давление бензола в смеси 58,28 г хлорбензола и 66,16 г бензола.
2. Парциальное давление хлорбензола в смеси 28,39 г бензола и 61,78 г хлорбензола.
3. Парциальные давления хлорбензола и бензола в смеси 73,19 г первого и 27,25 г второго.

Предположить, что парциальные давления составных частей пропорциональны молярным концентрациям последних в жидкости, и воспользоваться формулой Гутри (задача 20).

16. Показать, что весовое отношение компонентов отгоняющейся смеси двух несмешивающихся жидкостей равно $\frac{p_1^0 m_1}{p_2^0 m_2}$, где m — молекулярный вес. Смесь воды и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ кипит при 99° и 1 ат давления. Считая жидкости несмешивающимися, найти упругость пара $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ при 99° и состав дистиллята. (Считать пары идеальными газами; упругость пара воды при $99^\circ = 733$ мм.)

17. Парциальные давления составных частей над смесью хлорбензола и бромбензола пропорциональны молярным концентрациям их:

жидкости. Упругости пара при 140° равны: C_6H_5Cl — 938,8 мм; C_6H_5Br — 416,7 мм. Какая смесь кипит при 140° под давлением 760 мм? Найти молярные концентрации хлорбензола и бромбензола в парах над смесями, содержащими а) 1% C_6H_5Cl ; б) 1% C_6H_5Br . Каков состав жидкости, парциальные упругости пара которой равны?

18. Смеси бензола и этилендихлорида ведут себя подобно указанным выше. При 50° упругости пара: C_6H_6 — 269,0 мм; $C_2H_4Cl_2$ — 43 мм. Какова молярная концентрация бензола в парах, если в жидкости она 0,5, и наоборот?

19. 100 см³ C_6H_5Cl и 80 см³ воды перегоняются совместно при атмосферном давлении в 740,2 мм. Точка кипения найдена лежащей между 90 и 91° . Упругости пара C_6H_5Cl и воды соответственно равны: при 90° — 208,35 и 525,45 мм при 91° — 215,8 мм и 545,8 мм. Вычислить истинную точку кипения смеси. (Считать $\frac{dp}{dT}$ постоянным в пределах 1°)

20. Гутри (1884) предложил следующую формулу для упругости пара P смеси двух жидкостей a и b с упругостями P_a и P_b при той же температуре: $100 P = m P_a + (100 - m) P_b$, где m — процентное содержание по весу жидкости a . Эта формула оправдывается лишь в тех случаях, когда a и b смешиваются без изменения объема. Шпейерс (1900) показал, что в случае близких критических давлений a и b формула дает лучшие результаты с m -молекулярным процентным содержанием a . Проверить уравнение для следующих данных, относящихся к смеси C_6H_5Br и C_6H_5Cl :

m (C_6H_5Br) = 25,01 P_a = 452,85 мм P_b = 862,95 мм в т. к. = 136,75°
 50,00 526,25 > 999,30 > 142,16°
 73,64 618,40 > 1153,00 > 148,16°

Наблюдаемая величина для P была очевидно во всех случаях равна 760 мм.

21. Ниже приводятся значения P_b упругости пара C_6H_5Cl и P_b упругости пара C_6H_5Br (в мм) при различных температурах.

t°	P_b	P_a	t°	P_b	P_a
132	760,25	395,1	144	1039,5	553,2
134	802,15	418,6	146	1092,9	583,85
136	845,85	443,2	148	1148,4	615,75
138	891,4	468,9	150	1206,0	649,05
140	938,85	495,8	152	1265,8	683,8
142	988,2	523,9	154	1327,9	719,95
			156	1392,3	757,55

Приложив формулу Гутри-Шпейерса (задача 20), начертить $m = f(T)$ и найти точку кипения смеси при $m = 50,00$ и молекулярное содержание C_6H_5Br в смеси, кипящей при $148,16^\circ$ (в обоих случаях при давлении 760 мм).

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

* § 114. Однокомпонентные системы с фазами: жидкость—пар. Рис. 47 в дополнение к рис. 17 (стр. 92) показывает семейство изотер индивидуального вещества в жидко-паро-(газо-)образном состоянии, отвечающих уравнению Ван дер Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad 324a$$

см. главу VIII, § 45. Граничная кривая $V_0 A_2 K V_2$, отделяющая гетерогенную область от гомогенных областей жидкости,

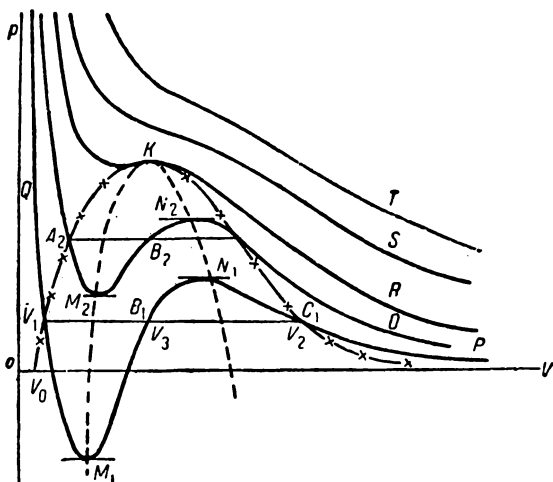


Рис. 47.

газа и пара, называется *бинодальной кривой* или просто *бинодалью*; V_0K — ветвь жидкости, V_2K — ветвь пара. В точках $M_1, M_2, N_2, N_1, \dots$ $\frac{dp}{dv} = 0$; геометрическое место таких точек — кривая M_1KN_1 — отделяет лабильную область от метастабильных областей: V_0KM_1 — область перегретой жидкости и N_1KV_2 — переохлажденного пара; состояния внутри области M_1KN_1 — не реализуемы. Точка K — критическая, в ней соприкасаются бинодальная кривая, кривая точек $\frac{dp}{dv} = 0$ и крити-

ческая изотерма. В этой точке ветвь жидкости бинадали переходит в ветвь пара и обратно, физически это означает тождество двух фаз: жидкой и парообразной. А так как точка K принадлежит также кривой M_1KN_1 , то в ней $\frac{dp}{dv} = 0$, но она же принадлежит и изотерме, не проходящей через экстремум, следовательно она является точкой перегиба этой изотермы, т. е. в ней $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$ (99).

Опыт показывает, что упругость системы, состоящей из жидкой и парообразной фаз, с ростом температуры всегда растет. На рис. 48 в диаграмме p, T кривая aK есть кривая упругости такой системы; эта кривая оканчивается в точке K (критической), особой точке с математической точки зрения. Кривые bK и cK являются границами метастабильных областей жидкости (L) и пара (V), они аналогичны кривым M_1K и N_1K , рис. 47; вправо от T_cK — область газа.

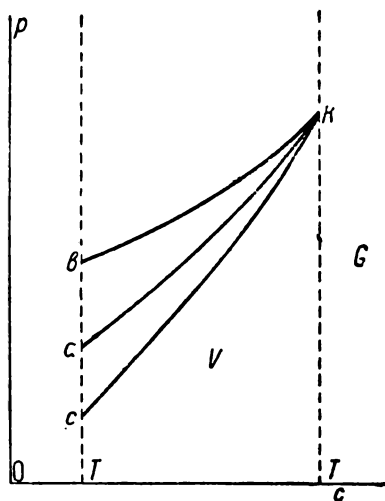


Рис. 48.

Рис. 47 показывает, что в критическом состоянии удельные объемы жидкости и пара одинаковы: $v_g = v_l$; рис. 48 показывает, что производная $\frac{dp}{dT}$ в этом состоянии (K) конечна; следовательно по уравнению Клаузиуса-Клапейрона (79)

$$L_c = T(v_g - v_l) \frac{dp}{dT},$$

теплота испарения в критическом состоянии равна нулю. Но по первому принципу термодинамики $\Delta U = Q - p\Delta v$; а так как в критическом состоянии $Q = L_c = 0$, $\Delta v = 0$, то и $\Delta U = 0$.

Итак в критической точке K в случае жидко-парообразных состояний имеем:

$$1) \left(\frac{dp}{dT} \right)_c \text{ — конечна,}$$

$$2) \mu = v_g - v_f = 0,$$

$$3) L_g = 0,$$

$$4) U = 0,$$

т. е. в критическом состоянии теплота перехода из жидкого состояния в парообразное равна нулю, и не только удельные объемы, но и энергии жидкости и пара равны.

Однако в критическом состоянии не только указанные, но и все свойства двух фаз делаются идентичными, и даже больше.

Опыт показывает, что критическое состояние индивидуального вещества инвариантно, т. е. существует при вполне определенных значениях переменных (p_c, v_c, T_c); но однокомпонентная система инварианта при трех фазах. Недоразумение исчезает, если примем во внимание лабильную фазу: точка K — продукт слияния трех точек, аналогичных точкам V_1, V_3, V_2 , рис. 47 (или точкам a, b и c , рис. 17). Физически это означает, что в критическом состоянии вещества мы имеем не две, а три фазы с идентичными свойствами; лабильная фаза реализуется только в критическом состоянии; так правило фаз подтверждает правильность теоретической концепции Джемса Томсона и Ван дер Ваальса о непрерывности изотермы жидкопарообразного состояния вещества.

* § 115. Системы, находящиеся под действием силы тяжести. Системе в критическом состоянии свойственны не только строго определенные значения температуры и давления, но и объема. Казалось бы, что, для того чтобы на опыте наблюдать переход системы в критическое состояние, надо строго точно подобрать объем трубки по количеству вещества, в противном случае при повышении температуры или вся жидкость превратится в пар или вся трубка заполнится жидкостью. На практике однако критическое состояние наблюдается и при значительных отклонениях объема трубки от того, который отвечал бы критическому объему, причем, если объем трубки меньше критического, то исчезновение мениска происходит выше середины трубки, если же он больше, то — ниже середины трубки. Это явление объясняется действием силы тяжести на систему.

В § 98 мы говорили о том, что для равновесия систем, находящихся под действием внешних сил, требуется равенство температур и полных потенциалов компонентов в различных частях системы. Пусть энергия системы в отсутствии внешних сил равна U , тогда в присутствии этих сил полная энергия системы U' равна сумме U и энергии, обязанной действию внешних сил. Последняя может быть представлена выраже-

откуда изменение потенциала $dP = g dh$; и уравнение (327) дает

$$v dp = -g dh; \quad 328$$

если газ подчиняется закону Бойля, то $v = \frac{RT}{p}$ и

$$\frac{dp}{p} = -\frac{g dh}{RT},$$

откуда

$$\ln p = -\frac{gh}{RT} + \text{const};$$

на уровне земли $h = 0$, $p = p_0$, следовательно $\text{const} = \ln p_0$, т. е.

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{gh}{RT}$$

или

$$p = p_0 e^{-\frac{gh}{RT}}; \quad 329$$

это *барометрическая формула Лапласа*, позволяющая вычислить давление газа на различных высотах.¹

Пример. Как высоко надо подняться вверх, чтобы давление воздуха пало с 760 мм до 759 мм при 0°. 1 л воздуха при 0° и 760 мм весит 1,293 г, следовательно 1 г воздуха при этих условиях занимает $\frac{1000}{1,293}$ см³. Давление = $76 \cdot 13,6$ г/см² = $76 \cdot 13,6$ г дин/см², откуда $RT = pv = \frac{76 \cdot 13,6 \cdot g \cdot 1000}{1,293}$ при $\ln \frac{759}{760} = 2,3026$ (0,88024 - 0,88081), следовательно

$$\frac{h \cdot 1,293 \cdot g}{76 \cdot 13,6 \cdot g \cdot 1000} = 2,3026 \cdot 0,00057 \text{ см, или } h = 10 \text{ м.}$$

Применим теперь уравнение (328) к критическому состоянию. Изменение удельного объема с давлением может быть представлено так:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \text{ или } dp = \frac{dv}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T};$$

¹ Иной вывод этой формулы и ее применение к газам, растворам и суспензиям, см. А. Явский, 3) § 131—132.

подставляя это значение dp в (328), получаем:

$$dv = -\frac{g}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dh. \quad 330$$

В критической точке

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

следовательно

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \infty,$$

т. е. *вблизи критического состояния сжимаемость системы огромна и очень небольшое изменение высоты по (330) сильно сказывается на удельном объеме системы.* Ясно, что на практике трубка и после исчезновения мениска не вполне однородна: плотность в нижней части больше, чем в верхней. Если полный объем трубки не вполне равен критическому объему системы, то все же где-либо в трубке имеется критическая плотность и там происходит исчезновение или появление мениска при повышении или понижении температуры вблизи критической. Таким образом только благодаря силе тяжести можно на опыте наблюдать критические явления.

*** § 116. Однокомпонентные системы с твердыми фазами.** Ряд ученых (Пойнтинг, Планк, Оствальд, Ван Лаар) считают возможным распространить понятие о критическом состоянии и на комбинации фаз: жидкость — твердая фаза, твердая — твердая фаза. Так как экспериментально не найдено ни одного случая реального существования критической точки в таких случаях, то приходится теоретически отодвигать ее в область весьма высоких давлений. Тамман высказывается против этой критической теории не только ввиду отсутствия опытных данных, но и по принципиальным соображениям: в жидкости мы имеем хаотическое распределение молекул, в твердых фазах — кристаллическую решетку, и нельзя себе представить, как эти два образования могут приближаться к тождественному строению. Вместо критической теории для систем с жидкостями и твердыми фазами Тамман развил *теорию максимума*, впервые намеченную Дамьеном. По этой теории при превращении указанных фаз разрыв свойств абсолютен, и кривая взаимного превращения фаз $\mathcal{H} - T$ и $T - T$ должна быть замкнутой. На рис. 49 $ABCD$ — кривая плавления, внутри кривой — поле устойчивости твердой фазы, вне

ее устойчива жидкость (или другая твердая фаза, полиморфная разность); вне кривой при низких температурах жидкость может иметь характер аморфного (твердого) вещества.

Сжимаемость жидкости больше сжимаемости твердой фазы, поэтому можно ожидать, что с повышенным давлением разность удельных объемов двух сосуществующих фаз будет убывать и стремиться к нулю. Но даже в том случае, когда $\Delta v = 0$, жидкая и твердая (или две твердых) фазы будут обладать различным строением, а следовательно и различными запасами энергии и конечной теплотой плавления (или превращения).

Из уравнения Клаузиуса-Клапейрона $L_f = T\Delta v \frac{dp}{dT}$ следует, что

L_f может быть конечной при $\Delta v = 0$ только в том случае, если $\frac{dp}{dT} = \infty$ или $\frac{dT}{dp} = 0$, следовательно на

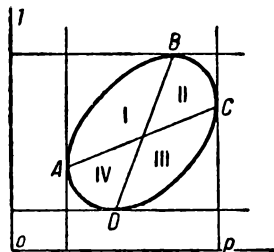


Рис. 49.

кривой плавления (рис. 49) равенство удельных объемов может иметь место в двух точках, в максимуме и минимуме температуры плавления (точки B и D). Кривая BD , вдоль которой $\Delta v = 0$, называется нейтральной кривой $\Delta v = 0$, она отвечает метастабильным состоянием жидкости и стабильным состоянием твердой фазы с одинаковыми удельными объемами.

Теплота плавления L_f может равняться нулю при конечном Δv , если $\frac{dp}{dT} = 0$, т. е. в точках максимума и минимума давления (точки C и A). Кривая AC называется нейтральной кривой $L_f = 0$.

Эти две кривые AC и BD делят поле устойчивости твердой фазы на четыре квадранта. Третий и четвертый квадранты не реализуемы; в первом квадранте температура плавления повышается с ростом давления, разность объемов падает; во втором квадранте температура плавления падает с повышением давления; разность объемов, пройдя в B через нуль, меняют свой знак (тип льда и воды).

Явления плавления в квадрантах I и II реализованы по-разному; I квадранту отвечает большинство веществ, II — меньшинство. Однако до сих пор не найдено вещества, температура плавления которого проходила бы через максимум с ростом давления. Таким образом обе теории — критическая и теория максимума — непосредственно опытом не подтверждены. Термо-

динамика спора между ними решить не может, так как обе теории ей не противоречат (103).

* § 117. Двухкомпонентные системы с фазами: жидкость — пар. Инвариантное состояние двухкомпонентной системы имеет место при четырех фазах; так как критическое состояние равноценно трем фазам, то очевидно, что двухкомпонентная система в критическом состоянии моновариантна, что влечет за собою ряд особенностей, резко отличающих критическое состояние двухкомпонентной смеси от такого же состояния индивидуального вещества. Так как техника очень редко имеет дело с чистым веществом, то знакомство с критическими явлениями у смесей имеет также большое прикладное значение.

Мы рассмотрим только бинарные смеси летучих жидкостей или газов, химически не взаимодействующих. Так как здесь, кроме переменных p , T и v , важнейшую роль играет еще состав смеси, выражаемый концентрацией x второго компонента (§ 104), то рассмотрение процессов в таких системах требует построения ряда сложных поверхностей или их проекций; мы ограничимся только плоскостными диаграммами (p, x) , (v, x) и (p, v) .

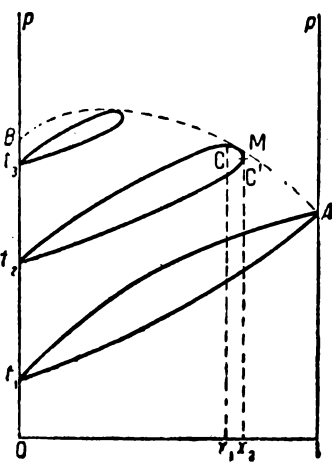


Рис. 50.

С первыми диаграммами (p, x) мы познакомились в § 107 (рис. 37) для систем, температуры которых ниже критических. С повышением температуры могут иметь место два случая. В первом из них достигается критическая температура t_1 (рис. 50) второго компонента; при дальнейшем повышении температуры кривые пара и жидкости в правой части не пересекаются, а непрерывно переходят друг в друга. На изотерме $t_2 C' M C_2$ мы можем различить три точки: точку C' с максимальным значением x , точку C с максимальным значением p и точку M , в которой данная изотерма соприкасается с кривой AB , огибающей аналогичные изотермы. Опыт и теория показывают, что в бинарных смесях критические явления распределяются между двумя точками. В первой критической точке C обе фазы идентичны; $t_2 C$ ветвь пара, $SM C_2$ — ветвь жидкости; но при этой температуре (t_2) не только более слабые, но и

более крепкие смеси еще гетерогенны, и только для смеси x_2 (точка C') данная температура является наивысшей, при которой она может существовать в виде двух фаз; при высших температурах смесь x_2 может быть только в виде газа; точка C' называется *второй критической точкой*. Кривая же AB есть *критическая кривая*; положение точки M может быть различным, она может лежать или между C и C' и вне их.

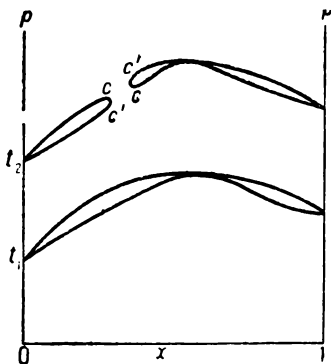


Рис. 51.

Если бинарная смесь обладает максимумом давления, то возможны (и часты) случаи, когда с повышением температуры критическое состояние проявляется раньше у одной из смесей, а не у компонентов или смеси с максимальной упругостью (рис. 51).

Если бинарная смесь обладает максимумом давления, то возможны (и часты) случаи, когда с повышением температуры критическое состояние проявляется раньше у одной из смесей, а не у компонентов или смеси с максимальной упругостью (рис. 51).

Заметим только, что у обеих частей такой изотермы положение критических точек C и C' обратное.

В § 111 мы говорили, что для бинарной смеси определенного состава x применимо Ван дер Ваальсово уравнение состояния того же вида, что и для индивидуального

вещества: $\left(p + \frac{a_x}{v}\right) \times$

$\times (v - b_x) = RT$, в котором a_x и b_x связаны с постоянными a и b отдельных компонентов уравнениями (317).

Если мы вычертим изотерму *мыслимого индивидуального* вещества с постоянными a_x и b_x , то получим (рис. 52) кривую $a'b'e't'$,

здесь b' (жидкость) и e' (пар) лежат на одной горизонтали, так как у индивидуального вещества состав и давление пара и жидкости, находящихся в равновесии, одинаковы. Практическая же изотерма бинарной смеси (той же темпера-

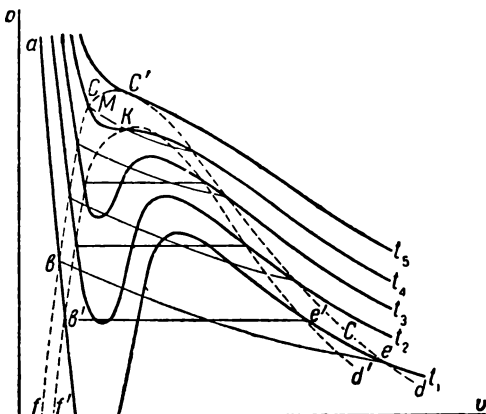


Рис. 52.

туры же температуры) той же температуры

туры с теми же постоянными a_x и b_x) — $abct_1$, здесь b и e лежат на кривой, а не на горизонтали, давления в b и e различны, так как данная изотерма вычислена для смеси определенного состава x , а пар и жидкость бинарной смеси в равновесном состоянии обладают различным составом (§ 107).

Если вычертym ряд изотерм мыслимого индивидуального вещества с константами смеси (a_x и b_x), то получим картину, аналогичную рис. 47. На рис. 52 fKd' будет бинадалью, а K (обычной критической точкой) такого вещества. Для бинарной же смеси мы получаем

ряд изотерм, вычерченных сплошными кривыми на рис. 52. И в диаграмме (p, v) для $x = \text{const}$ мы имеем C — первую критическую точку, C' — вторую. В C обе фазы идентичны (исчезновение мениска), но при небольшом повышении температуры система расслаивается на жидкость и пар, так как только при температурах выше t_3 смесь x существует в виде только пара, на этой изотерме лежит вторая критическая точка C'' . Точка M — точка максимума действительной бинадали смеси $fCMC'd$.

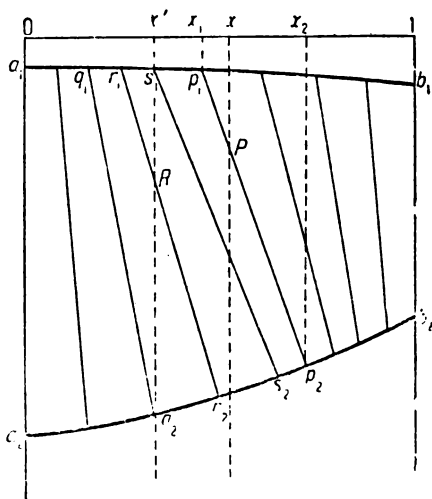


Рис. 53.

* § 118. Обратные конденсации и баротропические явления в бинарных смесях. Рис. 53 показывает диаграмму (v, x) при $T = \text{const}$ бинарной смеси; здесь на вертикальной оси сверху вниз отложены удельные объемы жидкой и парообразной фаз. Кривая $a_1 b_1$ — кривая удельных объемов жидких фаз разного состава, $a_2 b_2$ — кривая объемов пара. Так как жидкость и пар бинарной смеси в равновесном состоянии обладают разными составами, то точкам q_1, r_1, s_1, \dots жидких фаз отвечают соответственно точки q_2, r_2, s_2, \dots пара. Прямые, соединяющие точки жидкости и пара, находящиеся в равновесии при данной температуре ($q_1 q_2, r_1 r_2, s_1 s_2, \dots$), называются *чодами* (или коннодами). Область $a_1 b_1 b_2 a_2$ — область гетерогенных состояний; смесь, состояние которой (v, T, x) изобра-

жается точкой R , распадается на жидкую фазу r_1 и пар r_2 [(см. правило рычага § 107, уравнение (311)]. Во всех точках такой диаграммы T — одна и та же, но p различно, давление одно и то же только в точках сосуществующих фаз (q_1 и q_2 , r_1 и r_2 и т. д.).

Если бинарная смесь обладает экстремумом давления, то и соответствующие кривые также имеют экстремумы. Рис. 54 отвечает максимуму давления бинарной смеси; не трудно сообразить, что кривые жидкости и пара на рис. 54 имеют минимумы. Направление нод на этом рисунке определяется тем, что смесь с максимумом давления имеет пар и жидкость одинакового состава (вертикальная нода x_m).

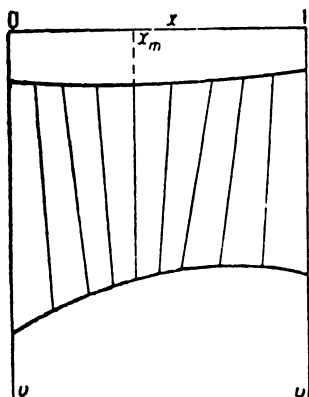


Рис. 54.

Если часть смесей с высоким значением x находится при температуре выше критических для них, а другая часть нет, то диаграмма (p, x) может иметь вид, показанный на рис. 55, где aC — ветвь жидкости, а Cb — ветвь пара. Возьмем пар состава x и станем его сдвливать при постоянной температуре; когда пар придет в точку p_2 , появятся первые капли конденсата (жидкости) состава p_1 . При дальнейшем уменьшении объема количество жидкости будет увеличиваться; когда система придет в e , то она будет состоять из почти равных количеств пара q_2 и жидкости q_1 ; наконец в точке r_1 почти весь пар превратится в жидкость, а выше r_1 мы будем иметь только одну жидкость. Для всех смесей, состав которых выражается вертикалью, лежащей влево от точки C (первой критической), явления сжатия или расширения при $T = \text{const}$

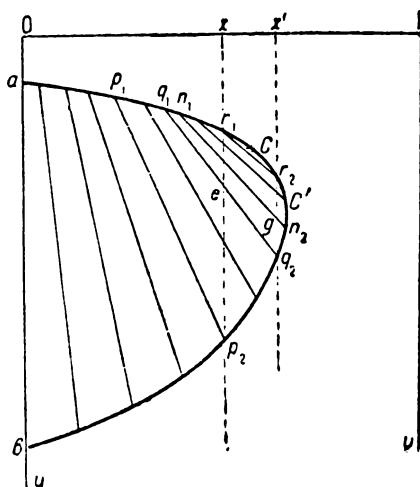


Рис. 55.

протекают нормально, т. е. так же, как и у индивидуального вещества.

Иначе протекает сжатие у смесей, состав которых отвечает точкам между C и C' . Пар состава a' при изотермическом сжатии впервые начинает конденсироваться в q_2 , с уменьшением объема количество жидкости вначале растёт; так, если система находится в g , то количества жидкости состава n_1 и количества пара состава n_2 находятся в отношении отрезков $gn_2 : n_1g$. Но при дальнейшем сжатии количество жидкости начинает уменьшаться и наконец в r_2 почти вся жидкость превращается в пар, выше же r_2 мы имеем только пар, так как вправо от C находится область пара. Положение под определится тем, что концы каждой из них должны лежать по обе

Общий объем см ³	Объем жидкости см ³	Давление в ат
117,9	0	73,3
99,6	3,9	77,2
81,2	8,2	81,8
81,0	8,6	81,8
78,6	7,6	82,4
77,3	4,3	83,1
75,4	2,8	83,5
74,3	2,5	83,8
74,0	0	83,8

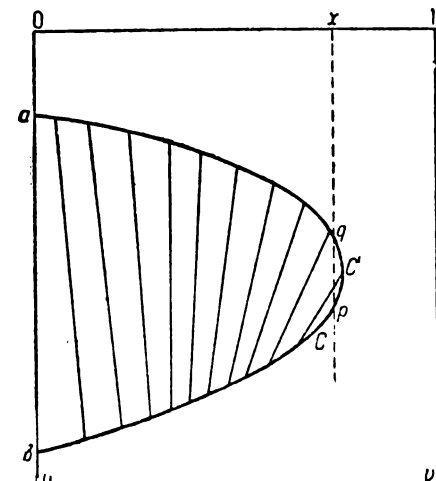


Рис. 56.

стороны точки C . Таким образом мы здесь наблюдаем явление, когда в результате изотермического увеличения давления жидкость превращается в пар. Такое явление называется *обратной конденсацией первого рода*.

Примером может служить смесь хлористого метила и углекислоты состава $x = 0,41$ при $t^\circ = 105^\circ$ (Кюэнен).

Рис. 56 показывает второй из возможных случаев, в котором первая критическая точка C лежит на бинадали ниже

второй точки C' . Так как bc — ветвь пара, а CSa — ветвь жидкости, то в точке p мы имеем жидкость со следами пара.

При изотермическом увеличении давления сначала жидкость испаряется, количество пара увеличивается, но при дальнейшем сжатии пар исчезает, и выше q мы имеем одну только жидкость. Такое явление носит название *обратной конденсации второго рода* (или обратного испарения по Дюгему). Повидимому такая конденсация имеет место у смесей воды и пропилового спирта; ее трудно наблюдать, так как в тех случаях, когда C лежит ниже C' , обычно составы смесей, отвечающих этим точкам, очень близки.

Те сложные картины, которые могут быть у смесей, когда критическое состояние наступает раньше у смесей среднего

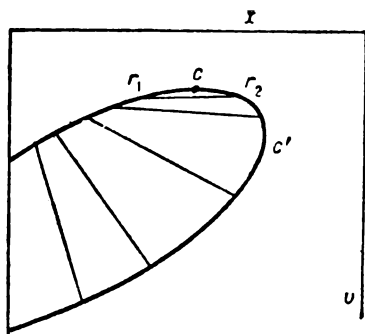


Рис. 57.

состава, нежели у компонентов, или когда смеси обоих концов находятся уже выше критической температуры, а смеси среднего состава нет, не могут быть описаны здесь, для ознакомления с ними читатель отсылается к книгам Ван дер Ваальса и Констанма (44) и Кюэнена (117).

Заметим еще, что вид бинодала и положение точки C на ней может быть таково, что правый конец нод вблизи C будет выше левого конца (рис. 57).

Так как r_2 лежит на ветви пара, а r_1 на ветви жидкости, причем удельный объем в r_2 меньше, чем в r_1 , то очевидно, что в этом случае пар удельно тяжелее жидкости, находящейся с ним в равновесии, следовательно жидкость будет плавать на паре (газе), что действительно наблюдал Камерлинг-Оннес в смеси водорода и гелия при -253° и 49 ат . Такое явление называется *баротропическим*.

ГЛАВА СЕМНАДЦАТАЯ

ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ К УЧЕНИЮ О ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

§ 119. Поверхностное натяжение и его влияние на упругость пара. Поверхность жидкости ведет себя, как эластичная, туго натянутая пленка. При попытке увеличить поверхность путем перемещения воображаемой прямой длиной в

1 см, лежащей на поверхности, под прямым углом к этой прямой в плоскости поверхности, необходимо преодолеть силу, противодействующую такому возрастанию поверхности и называемую поверхностным натяжением σ жидкости. Если прямая перемещается на 1 см, свободная энергия поверхности возрастает на σ , так что поверхностное натяжение численно равно поверхностной энергии на единицу площади. Поверхность стремится стать возможно меньшей при данных условиях. Размерность поверхностно σ натяжения $\left[\frac{\text{сила}}{\text{длина}} \right] = \left[\frac{\text{энергия}}{\text{поверхность}} \right]$.

Опыт показывает, что поверхность раздела между любыми двумя фазами (твердыми, жидкими, газообразными) обладает определенной поверхностной энергией, ее величина будет обозначаться через σ на единицу площади. Это свободная энергия поверхности.

Упругость пара жидкости, имеющей форму капель или обладающей иной искривленной поверхностью, отличается от упругости пара над плоской жидкой поверхностью (лорд Кельвин, 1870). Формулу, показывающую, как различаются упругости пара жидкости над ее поверхностями различного радиуса, можно вывести, рассматривая перенос малой массы dm из капли с радиусом r_1 в каплю с радиусом r_2 . Работа, совершаемая поверхностными силами, равна σ помноженной на уменьшение поверхности.

* Пусть dv , dr , da будут изменения объема, радиуса и поверхности капли при изменении ее массы на dm . Тогда $dv = \frac{dm}{\rho} = v dm$, где ρ — плотность капли. Но

$$dv = d \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) = 4\pi r^2 dr,$$

следовательно

$$v dm = 4\pi r^2 da$$

или

$$dr = \frac{v dm}{4\pi r^2}.$$

Далее, $da = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr$ или после подстановки выражения для dr

$$da = \frac{2v dm}{r}.$$

Пусть масса dm переходит из первой капли во вторую, тогда общее уменьшение поверхности равно

$$2v dm \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right),$$

а совершенная работа

$$A_1 = 2\sigma v dm \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Мы можем вернуться в начальное состояние путем изотермической перегонки. Пусть упругость пара первой капли p_1 , второй p_2 , тогда по (129) работа

$$A_2 = dm \frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1},$$

где M — молекулярный вес пара. Так как этот изотермический процесс замкнут, то $A_1 + A_2 = 0$, следовательно

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} + 2\sigma v \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = 0$$

или

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma v M}{RT} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right). \quad 331$$

Если вместо первой капли мы имеем плоскую поверхность, то $r_1 = \infty$ и

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma v M}{RT r_1}. \quad * \quad 331a$$

Эти формулы показывают, что упругость пара капель жидкости больше, чем плоской поверхности. Для радиуса в 10^{-4} см прирост упругости равен $0,1\%$, для $r = 10^{-6}$ см прирост 10% , для $r = 10^{-7}$ см около 100% .

§ 120. Влияние поверхностного натяжения на растворимость. Зависимость растворимости от поверхностного натяжения может быть вычислена способом, аналогичным выводу уравнения (331). Если P_1 и P_2 — осмотические давления растворов в равновесии со сферическими частицами растворенного тела радиусом r_1 и r_2 , то

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\sigma v_s M}{RT} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right),$$

где v_s — удельный объем твердого тела и M — его молекулярный вес в растворе. Если $r_1 \rightarrow \infty$, то избыточная растворимость вещества в сферических частях радиуса r над растворимостью больших масс ($r = \infty$) определяется так:

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\sigma v M}{RT r}. \quad 332$$

Если растворенное тело ионизовано и степень диссоциации предположена постоянной в рассматриваемом интервале разведений, то:

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\sigma v M}{RT r}.$$

Для гипса $\sigma = 1\,050 \text{ эрг/см}^2$ при $25^\circ \text{ } v = \frac{1}{2,33}$, $R = 8,316 \cdot 10^7 \text{ эрг}$, $M = 136 \text{ (CaSO}_4\text{)}$, $i = 1,65$, откуда:

$$\log c_r = \log c_\infty + \frac{0,00010}{T r}.$$

При 0° растворимость больших кристаллов $= 12,93 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, растворимость частиц радиуса $0,001 \text{ мм}$ будет равна $13,37 \frac{\text{моль}^1}{\text{л}}$.

Вышеизложенные рассуждения проливают также некоторый свет на явления, наблюдаемые в пересыщенных растворах. Последние кристаллизуются только при введении частиц твердого тела, превышающих известную величину. Частицы меньше этой величины растворяются: действительно из (322) видно, что в равновесии с пересыщенным раствором данной концентрации будут лишь частицы определенного размера.

* § 121. Скрытая теплота и энергия увеличения поверхности. В § 74а выведен ряд основных формул для систем, находящихся под действием сил, отличных от внешнего давления. Мы видели, что для любой силы получаются те же формулы, что и для давления путем соответствующей замены обозначений. Так по (211а)

$$dQ = c_{v,s} dT + l_v dv + l_s ds,$$

где l_s — скрытая теплота растяжения поверхности на единицу при постоянной температуре и объеме. К этой теплоте, как и к l_v , применима формула Клаузиуса-Клапейрона:

$$l_s = -T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{v,s}.$$

Формула (218b) в применении к растяжению поверхности принимает вид

$$d_s U = -\sigma ds + T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s dS.$$

¹ Влияние поверхностного натяжения на точку плавления. Ивалов нашел, что точка плавления кристаллов сажи с поверхностями в пределах $228-1296 \mu^2$ ($\mu = 10^{-8} \text{ мм}$) повышается на $2,8^\circ$ при увеличении поверхности в 100 раз.

Сила поверхностного натяжения зависит от T и притом убывает с ее возрастанием, т. е. $\frac{d\sigma}{dT}$ отрицательно, отсюда следует, что прирост энергии поверхности больше работы, произведенной над нею. Ван дер Ваальс нашел следующую зависимость σ от T :

$$\sigma = A \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1,23},$$

где A — постоянная, а T_c — критическая температура вещества. Логарифмируем это выражение, потом дифференцируем:

$$\ln \sigma = \ln A + 1,23 \ln (T_c - T) - 1,23 \ln T_c,$$

а так как A и T_c — постоянные, то

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_s = - \frac{1,23\sigma}{T_c - T}.$$

Подставив значение этой производной в выражение для $d_s U$, получим:

$$d_s U = -\sigma \left(1 + \frac{1,23T}{T_c - T} \right) ds.$$

Пусть $T = \frac{1}{2} T_c$, тогда

$$d_s U = -\sigma (1 + 1,23) ds = -2,23\sigma ds,$$

т. е. прирост энергии системы больше, чем вдвое, превышает работу, произведенную над нею. Эта излишняя энергия получается за счет теплоты окружающей среды, поэтому, если не подводить теплоты извне, то при растяжении поверхности последняя охлаждается.

§ 122. Адсорбция. Когда приходят в соприкосновение две гомогенных массы, то на поверхности раздела обычно наблюдается изменение концентрации, имеющейся в основной массе фазы. Газы стремятся сгуститься на твердых поверхностях (например аммиак на животном угле), растворенные вещества также накапливаются на подобных поверхностях (ср. обесцвечивающее действие животного угля). Это явление представляет собой следствие стремления свободной поверхностной энергии сделаться возможно меньше; если величина свободной энергии зависит от концентрации, то будет иметь место такое изменение последней на поверхности, которое сопровождается уменьшением поверхностной энергии.

Изменение концентрации на поверхности раздела называется адсорбцией; она положительна, если концентрация растворенного тела на поверхности больше, чем в растворе, и отрицательна, если концентрация на поверхности меньше.

Возьмем раствор, соприкасающийся с другой фазой, с которой он не смешивается. Пусть σ — свободная поверхностная энергия на единицу поверхности, а n_s — избыток концентрации на поверхности; тогда для бесконечно малого прироста поверхности мы имеем отношение:

$$dZ = \sigma ds + \mu dn_s,$$

где μ — химический потенциал растворенного вещества, dZ — прирост термодинамического потенциала; а так как dZ — полный дифференциал, то

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial n_s}\right)_s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial s}\right)_{n_s}.$$

В уравнении (30а)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = -1,$$

которое является общим соотношением для любых трех переменных, положим $p = \mu$, $v = s$, $t = n_s$; тогда

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial s}\right)_{n_s} \left(\frac{\partial n_s}{\partial \mu}\right)_s = - \left(\frac{\partial n_s}{\partial s}\right)_\mu.$$

Подставив вместо $\left(\frac{\partial \mu}{\partial s}\right)_{n_s}$ выражение, найденное раньше, получаем:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial n_s}\right)_s \left(\frac{\partial n_s}{\partial \mu}\right)_s = - \left(\frac{\partial n_s}{\partial s}\right)_\mu$$

или

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu}\right)_s = - \left(\frac{\partial n_s}{\partial s}\right)_\mu. \quad 333$$

Но по § 84

$$\mu = RT \ln c + h(T) \quad \text{или} \quad d\mu = RT \frac{dc}{c},$$

следовательно

$$\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_s = - \left(\frac{\partial n_s}{\partial s}\right)_\mu = -\Gamma, \quad 333a$$

где Γ есть величина адсорбции, т. е. избыток концентрации на единицу поверхности. Уравнение (333) выведено Г и ббсом в 1874 г. Оно указывает, что вещество будет адсорбироваться на поверхности раздела, если оно понижает поверхностное натяжение этой поверхности $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} < 0\right)$.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ К ЭЛЕКТРОХИМИИ.

§ 123. Потенциал отдельного электрода. Металл при погружении в раствор, содержащий его ионы, стремится перейти в виде ионов в раствор, причем сам металл заряжается отрицательно; в других случаях наоборот ионы стремятся выделиться из раствора и сообщают металлу положительный заряд: $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2\ominus$; $Cu^{++} \rightarrow Cu + 2\oplus$. Свободные ионы будут двигаться по направлению к противоположно заряженной металлической поверхности, причем образуется электрический двойной слой.

Рассмотрим переход малого заряда de из металла в раствор в виде ионов в количестве $\frac{de}{yF}$ молей (y — валентность иона; $F = 1$ фараде = 96 500 кулонам). Свободная энергия металла уменьшается на $f_0 \frac{de}{yF}$, где f_0 — свободная энергия металла на моль; в то же время свободная энергия раствора увеличивается на $\frac{de}{yF} \cdot \frac{df}{dn}$, где $\frac{df}{dn}$ есть мера прироста свободной энергии раствора при прибавлении одного моля ионов, т. е. химический потенциал иона μ . Следовательно полное уменьшение свободной энергии системы равно:

$$\frac{de}{yF} \left(f_0 - \frac{\partial f}{\partial n} \right) = \frac{de}{yF} (f_0 - \mu).$$

Это уменьшение равно совершенной электрической работе Ede , где E — разность потенциалов двойного слоя или потенциал отдельного электрода, следовательно в общем виде:

$$Ede + \frac{de}{yF} (f_0 - \mu) = 0,$$

откуда

$$-E = \frac{f_0 - \mu}{yF}.$$

Для разбавленных растворов по (255)

$$\mu = RT \ln c + g(T) = \mu_0 + RT \ln c,$$

следовательно

$$E = \frac{(-f_0 + \mu_0 + RT \ln c)}{yF} = -\frac{f_0 + \mu_0}{yF} + \frac{RT}{yF} \ln c$$

или

$$E = E_0 + \frac{RT}{yF} \ln c, \quad 335$$

где

$$E_0 = -\frac{f_0 + \mu_0}{yF} = -\frac{RT \ln c}{yF}, \quad 335a$$

т. е. равно величине E при концентрации раствора в 1 моль иона на литр ($c=1$; $\ln c=0$), это так называемое *электросродство*. В качестве знака электродного потенциала принимается знак заряда металлического (или иного) электрода, причем потенциал нормального водородного электрода принимается равным нулю.

Электродные потенциалы определяются обычно в молярных растворах солей, но так как последние ионизованы обычно на 80%, то концентрации ионов равны 0,8 молей и поправка к 1,0 молю равна всего 0,006 V.

Из (335) и (335a) получаем:

$$E = -\frac{RT}{yF} \ln \frac{C}{c}. \quad 335b$$

Если R выразить в джоулях ($=8,315$), E — в вольтах, F — в кулонах ($1 \text{ вольт} \times 1 \text{ кулон} = 1 \text{ джоуль}$) и перейти от \ln к \log , то

$$E = -\frac{0,0002 T}{y} \log \frac{C}{c}; \quad 335c$$

при $c=1$

$$E_0 = -\frac{0,0002 T}{y} \log C \quad 335d$$

есть электросродство, и

$$E = E_0 + \frac{0,0002 T}{y} \log c. \quad 335e$$

Последнее уравнение дает возможность вычислять потенциалы электрода для любой концентрации из величин электросродства E_0 ,

сводимых в таблицы, которые могут быть найдены в любом курсе электрохимии.

Нернст ввел понятие об упругости растворения P металла, т. е. о его стремлении выделять ионы. Обратное стремление ионов выделяться на металл определяется осмотическим давлением p . Нернст пришел к формуле

$$E = -\frac{RT}{yF} \ln \frac{C}{c} = -\frac{RT}{yF} \ln \frac{P}{p}. \quad 336$$

Если электродные потенциалы двух металлов (или понижающихся проводников) в растворах их ионов равны E_1 и E_2 , то электродвижущая сила элемента, получаемого путем приведения растворов в соприкосновение, равна $E_1 - E_2$, при исключении контактных разностей потенциалов между растворами.

Величины электросродства, данные в таблице, вычислены по отношению к нормальному водородному электроду. Абсолютный электродный потенциал, т. е. разность потенциалов между электродом и раствором, находится прибавлением к этим величинам абсолютного потенциала водородного электрода, равного 0,274 вольта.

§ 124. Теплота ионизации. Работа гальванического элемента охватывается уравнением (218b); здесь $X = E$, $x = \eta$ равно количеству протекающего электричества; это уравнение мы можем переписать так:

$$-d_\eta U = q d\eta = E d\eta - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\eta d\eta,$$

где q — рассчитанный на электрохимический эквивалент тепловой эффект химической реакции, служащий источником электрической энергии. Из этого выражения получаем:

$$E = q + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\eta \quad 336a$$

— уравнение Гибса-Гельмгольца (ср. § 76).

Теплота, выделяющаяся при превращении одного электрохимического эквивалента металла в ионы на обратимом электроде, называется *теплотой ионизации*. Оствальд допускал, что уравнение Гибса-Гельмгольца (336a) приложимо к каждому электроду в отдельности. Баути проделал измерения с элементами типа



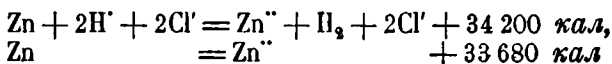
допускающими непосредственное опытное определение $\frac{dE}{dT}$; полученное значение сравнивалось с теплотой, выделяемой на электроде, представлявшем собой термометр, покрытый медью при электролизе. Если q' — обратимый тепловой эффект на таком электроде, то q' (поглощенное) $= E - q = T \frac{dE}{dT}$.

Непосредственно наблюдаемая величина теплоты, поглощенной медным электродом в растворе азотнокислой меди в серкунду, равнялась 0,508 эрг; величина, вычисленная из $\frac{dE}{dT}$, 0,528 эрг.

Значения $\frac{dE}{dT}$ оказались одинаковыми для растворов сульфата и ацетата меди, что показывает независимость явления от аниона.

Теплота, поглощаемая при переходе 1 кулона из металла в раствор, равна $E - q$. Из (336а) мы находим, что для одного моля образующегося иона $Q = yT \left(E - T \frac{dE}{dT} \right)$. В случае меди: $y = 2$; $E = 0,34 + 0,274 = 0,61$ В; $T \frac{dE}{dT} = 0,22 \frac{\text{ВОЛЬТ}}{1^\circ}$ (наблюд. при $T = 290^\circ \text{K}$); $2F = 2 \cdot 96500$ кулонов; $\text{ВОЛЬТ} \times \text{КУЛОН} = 0,239 \text{ кал.}$ Отсюда $Q = 18000 \text{ кал.}$

Это и есть теплота ионизации (выделяемая): $\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 18000 \text{ кал.}$ Подобным же путем найдено: $\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 33680 \text{ кал.}$ Далее, из реакций:



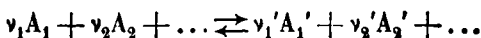
путем вычитания находим:

$$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ - 520 \text{ кал.}$$

Эта величина очень мала, и обычно ею можно пренебрегать: теплота ионизации водорода практически равна нулю. Таким образом теплота ионизации металла практически равна теплоте его растворения в сильной (сильно диссоциированной) кислоте с выделением водорода.

Из вышеизложенных рассуждений следует, что теплота вытеснения одного металла из раствора его соли другим металлом должна быть независимой от аниона. Этот результат был найден экспериментально А н д р ю с о м в 1844 г.

§ 125. Общее уравнение для электродвижущей силы обратимого элемента. Сродство реакции



дается уравнением (271)

$$A_p = RT \ln K_p - RT \sum (\nu \ln \Gamma)_0;$$

где Γ — исходные (заданные) концентрации, а

$$K_p = \frac{\gamma_1^{\nu_1'} \gamma_2^{\nu_2'} \dots}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \dots}$$

— константа равновесия (§§ 81 и 86).

Но, если элемент обратим и реакция в нем протекает с образованием электрического тока, то

$$A_p = yEF, \quad 337$$

где y есть число фарад F , перенесенных сквозь элемент во время реакции. Так как величина A_p не зависит от процесса, то

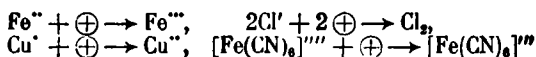
$$E = \frac{A_p}{yF} = \frac{RT \ln K_p - RT \sum (\nu \ln \Gamma)_0}{yF}$$

или

$$A_p = \frac{0,0002 T}{y} \log \frac{K_p \Gamma_1^{\nu_1} \Gamma_2^{\nu_2} \dots}{\Gamma_1^{\nu_1'} \Gamma_2^{\nu_2'} \dots} \text{ вольт.} \quad 337a$$

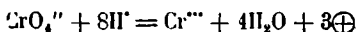
Последняя формула является наиболее общей формулой для электродвижущей силы обратимого элемента с применением газовых законов. При пользовании уравнением (334) это ограничение отпадает.

В качестве примера применения этой формулы рассмотрим вычисление потенциала какого-либо окислительного или восстановительного электрода. Уравнения



показывают, что в случае реакций между ионами окисление эквивалентно увеличению положительного заряда или уменьшению отрицательного заряда, восстановление эквивалентно уменьшению положительного заряда или увеличению отрицательного.

Рассмотрим окислительный потенциал хромовокислого электрода. Реакция в данном случае:

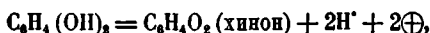


Здесь $y = 8 - 2 - 3 = +3$ и $[H_2O]$ — постоянно. Следовательно

$$E = \frac{0,0002 T}{3} \log \frac{K_p [CrO_4^{''}] [H^+]^3}{[Cr^{'''}] [H_2O]^4} = \frac{0,0002 T}{3} \log \frac{K_p [CrO_4^{''}] [H^+]^3}{[Cr^{'''}]}$$

В действительности же этот электрод необратим.

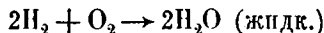
Восстановительный потенциал гидрохинона изображается уравнением



$$E = - \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{K_p [C_6H_4(OH)_2]}{[C_6H_4O_2] [H^+]^2}$$

Изменения свободной энергии, определяемые из измерений электродных потенциалов, аддитивны так же, как изменения внутренней энергии по закону Гесса.

Большое значение имеет элемент, образованный кислородными и водородными электродами. Максимальная работа реакции:



по (272) равна

$$A = RT \ln K' - RT \sum (\nu \ln p)_0,$$

откуда:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{K' p_{H_2}^2 p_{O_2}}{p_{H_2O}^2},$$

где

$$K' = \frac{p_{H_2O}^2}{\pi_{H_2}^2 \pi_{O_2}},$$

p_{H_2} и p_{O_2} — давления свободных газов; π_{H_2} и π_{O_2} — парциальные давления (ничтожно малые) водорода и кислорода в равновесии с водяными парами при температуре элемента. Предположим, что давления свободных H_2 и O_2 равны 1 ат, получаем:

$$E = \frac{0,0002 T}{4} \log \frac{1}{\pi_{H_2}^2 \pi_{O_2}} \quad 338$$

— уравнение, выведенное Нернстом и Вартенбергом в 1906 г.

Величины π_{H_2} и π_{O_2} могут быть вычислены путем экстраполяции формулы, выведенной из прямых измерений диссоциации водяного пара при высоких температурах (§ 90). При $17^\circ = 290^\circ \text{ K}$ мы получаем из этой формулы величину диссоциации пара $0,466 \cdot 10^{-25} \%$ для 1 ат давления. Упругости

пара воды при $17^\circ = 0,0191 \text{ ат}$, и так как $K = \frac{p}{RT} \cdot \frac{x^2}{2}$ при достаточно малом x — степени диссоциации, то x обратно пропорционально $\sqrt[3]{p}$. Таким образом под собственным давлением водяной пар диссоциирует при 17° на

$$\frac{0,466 \cdot 10^{-25}}{\sqrt[3]{0,0191}} = 1,75 \cdot 10^{-25} \text{ \%}$$

Таким образом $\pi_{\text{H}_2} = 0,0191 \cdot 1,75 \cdot 10^{-25} \text{ ат}$ и $\pi_{\text{O}_2} = 0,5 \cdot 0,0191 \cdot 1,75 \cdot 10^{-25} \text{ ат}$. Подстановка этих величин в (338) приводит к величине $E = 1,233$ вольта.

Это значение E по меньшей мере на 0,1 вольта выше опытной. Было выяснено, что расхождение является следствием необратимости кислородного электрода и истинная электродвижущая сила элемента была определена Д. Н. Льюисом косвенным путем.

Задачи.

1. Вычислить скрытую теплоту расширения пленок следующих жидкостей с помощью величин $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$, уменьшения поверхностного натяжения в эргах на квадратный сантиметр (Гаркинс и Робертс) при данных температурах:

$$\text{CCl}_4: \frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0,103 \text{ при } 140^\circ; \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}: \frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0,088 \text{ при } 260^\circ;$$

$$\text{Et}_2\text{O}: \frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0,112 \text{ при } 140^\circ; \text{N}_2: \frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0,220 \text{ при } -193^\circ;$$

$$\text{C}_2\text{H}_6: \frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0,100 \text{ при } 190^\circ; \text{O}_2: \frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0,260 \text{ при } -195^\circ.$$

2. Даны величины поверхностного натяжения в $\frac{\text{динакс}}{\text{см}^2}$ для различных жидкостей при данных температурах:

$$\text{CCl}_4: \sigma = 12,22 \text{ при } 140^\circ; \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}: \sigma = 7,14 \text{ при } 260^\circ;$$

$$\text{Et}_2\text{O}: \sigma = 14,05 \text{ при } 40^\circ; \text{N}_2: \sigma = 8,27 \text{ при } -193^\circ;$$

$$\text{C}_2\text{H}_6: \sigma = 19,16 \text{ при } 190^\circ; \text{O}_2: \sigma = 16,25 \text{ при } -196^\circ.$$

Вычислить с помощью данных задачи 1 внутреннюю энергию на единицу поверхности в каждом случае.

3. По Д. Л. Р. Моргану молекулярная поверхностная энергия этилового спирта выражается уравнением:

$$\gamma (\text{Мв})^{\frac{1}{2}} = 347,26 - 0,8772 t - 0,002377 t^2.$$

Вычислить степень ассоциации между температурами 0° и 20° (принимая для неассоциированных жидкостей константу равной 2,12).

4. Поверхностное натяжение PCl_5 равно 28,71 дин при $16,4^\circ$ и 24,91 дин при $46,2^\circ$. Плотность жидкостей при этих температурах равны 1,582 и 1,527. Ассоциирован ли PCl_5 между этими температурами?

5. Электродвижущая сила цепи $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}(n) | \text{HgCl} | \text{Hg}$ равна 0,04551 вольт при $24,86^\circ$ и 0,04215 вольт при $14,86^\circ$. Вычислить теплоту реакции в цепи в кал/эквив. при $19,86^\circ$. Вычислить также скрытую теплоту цепи в джоулях.

6. Температурный коэффициент цепи $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}(\text{Hg})$, Pb равен 0,000016 вольт на 1° (Герке), ее электродвижущая сила при $25^\circ = 0,0057$ вольт. Вычислить: 1) скрытую теплоту элемента при 25° ; 2) теплоту реакции при этой температуре; 3) изменение энтропии и 4) изменение свободной энергии.

7. Уменьшение термодинамического потенциала при образовании воды из элементов равно 37 455 кал при 25° . Считая электродный потенциал H_2 -электрода равным нулю при этой температуре и изменение термодинамического потенциала при образовании воды из ионов 19 105 кал при 25° , показать, что электродный потенциал $\text{Pt} | (\text{OH})^- | \text{O}_2$ равен +0,397 вольт.

8. Скрытая теплота превращения белого олова в серое равна 9 550 кал.

Вычислить $\frac{dE}{dT}$ для цепи: белое $\text{Sn} | \text{раствор } \text{SnCl}_4 | \text{серое } \text{Sn}$ при 18° (в точке превращения). NB. В точке превращения обе модификации Sn находятся в равновесии, следовательно электрическая работа превращения равна нулю.

9. Найти электродвижущую силу цепи $\text{Ti} | \text{Tl}$ насыщенный раствор | TiCl насыщенный раствор | Ti при 25° . Концентрации ионов Ti в растворах хлорида и нитрида соответственно равны 0,01409 n и 0,000235 n . Вычислить также электродвижущую силу цепи $\text{Pt} | \text{насыщенный раствор } \text{J}_2$ в 0,1 n $\text{KJ} | \text{насыщенный раствор } \text{TlJ} + \text{J}_2 | \text{Pt}$ при 25° , если концентрация иона нитрида в 0,1 n KJ , насыщенном J_2 , равна 0,04267 n , а в растворе TlJ 0,000235 n .

10. Электродвижущая сила цепи $\text{Ti} | \text{насыщенный раствор } \text{TiCl} | 0,1 n \text{ KCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ равна 0,7816 V; электродвижущая сила элемента $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 0,1 n \text{ KCl} | 0,1 n \text{ KJ} + \text{насыщенный раствор } \text{J}_2 | \text{Pt}$ равна 0,2835 V (обе величины при 25°). С помощью этих данных и задачи 11 найти свободную энергию реакции Ti (твердый) + $\frac{1}{2} \text{J}_2$ (твердый) = TlJ (твердый).

11. Элемент Кларка имеет при 18° электродвижущую силу 1,4291 V; скорости падения ее с температурой — 0,0012845 V на 1° . Вычислить скрытую теплоту элемента и изменение термодинамического потенциала; отсюда найти теплоту реакции $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = 2\text{Hg} + \text{ZnSO}_4$.

12. Электродвижущая сила ячейки $\text{Cu} | \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ горячий раствор | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ холодный раствор | Cu имеет температурный коэффициент 0,00072 при 291° K . Показать, что положительный полюс элемента Даниэля охлаждается во время работы.

13. Вычислить теплоту ионизации Zn . Дано, что $\frac{dE}{dT}$ при 18° для цепи $\text{Zn} | \text{горячий раствор } \text{Zn}^{2+} | \text{холодный раствор } \text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ равен 0,0007; $E = 0,48 \text{ V}$.

14. Вычислить теплоту ионизации Cu при 27° , если для Cu -электрода $\frac{dE}{dT} = 0,00072 \text{ V}$ на 1° . $E = 0,61 \text{ V}$.

15. Электродвижущая сила цепи Ag (металл) | насыщенный раствор $\text{AgCl} | \text{Cl}_2$ (газ) равна 1,132 V при 17° (Cl_2 — при атмосферном давлении).

теплота реакции $\text{Ag (металл)} + \text{Cl (газ)} = \text{AgCl (аморфный)}$ равна 29 380 кал Томсен). Вычислить изменение термодинамического потенциала для цепи; вычислить изменение энтропии при 17°. Найти упругость диссоциации AgCl в атмосферах при 17°.

16. В цепи, имеющей электроды из амальгамы натрия разных концентраций, происходит перенос натрия от более концентрированной амальгамы к менее концентрированной. Вычислить изменение энергии при этом процессе на моль из следующих величин (Ричардс и Коуант), полученных при 25°.

Натрий. c_1 %	c_2 %	$\frac{dE}{dT}$	E (в вольтах)
0,416	0,1978	0,0000915	0,03577
0,416	0,1102	0,000155	0,05738
0,1978	0,0396	0,0001625	0,05312
0,0396	0,01972	0,000061	0,01943

17. Пирс и Гарт нашли электродвижущую силу $\text{Ag} | \text{AgBr, KBr}$ раствор $| \text{K(Hg)}$ при различных концентрациях KBr (c = концентрация KBr в молях на литр).

c	E (25°)	E (30°)	E (35°)
2,5000	2,035	2,002	1,9940
1,0000	2,079	2,0657	2,0518
0,5000	2,1108	2,0976	2,0849
0,2500	2,1432	2,1308	2,1179
0,1000	2,1858	2,1740	2,1624

Вычислить для каждой температуры и концентрации убыль термодинамического потенциала в джоулях. Убыль Z при любой температуре t_1 ($-\Delta Z$) может быть связана с убылью при другой температуре θ уравнением:

$$(-\Delta Z)_t = (-\Delta Z)_\theta [1 + \alpha(t - \theta) + \beta(t - \theta)^2].$$

Найти значение констант α и β для каждой концентрации. Отсюда вывести уменьшение энтропии (тепловой функции), сопровождающее реакцию в цепи при 25°.

18. Бренстед измерил электродвижущие силы элемента $\text{Pb} | \text{насыщенный раствор PbCl}_2 + \text{AgCl} | \text{Ag}$ при различных температурах. Галла надел, что результаты могут быть выражены формулой:

$$E = 11\,904 - 1,0062 \cdot 10^{-2} T^2 + 8,55066 \cdot 10^{-6} T^3.$$

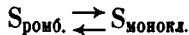
E — электрическая работа в калориях. Найти теплоту реакции при постоянном давлении для $\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$ при 27°.

ТЕПЛОВОЙ ЗАКОН НЕРНСТА

* § 126. Максимальная работа процесса. В настоящее время в ряде трудов термины: максимальная работа, химическое сродство, свободная энергия процесса, падение свободной энергии системы — означают одну и ту же величину. Свободная энергия процесса обозначается буквой A в отличие от свободной энергии F вещества или системы, причем часто свободной энергией процесса называют и изменение термодинамического потенциала, различая оба случая индексами A_v и A_p .

Вспомним главнейшие способы определения свободной энергии A_v или A_p .

1. В моновариантных системах реакция протекает ниже определенной температуры (зависящей от давления) в одном направлении, выше ее — в другом. Так реакция



при 1 ат идет влево при температурах до $95,5^\circ$, выше этой температуры она идет вправо; при $95,5^\circ$ — температуре равновесия — свободная энергия превращения $A_p = 0$.

В системе



при 1 ат равновесие имеет место при $32,383^\circ$, при этих условиях $A_p = 0$.

Таким образом температура равновесия в моновариантных системах есть та температура, при которой свободная энергия реакции (максимальная работа) равна нулю.

2. Прекрасным средством определения величины A для реакции является проведение ее в обратимом гальваническом элементе, тогда, определив электродвижущую силу его, мы по (337) и (337а) узнаем свободную энергию ее A .

3. Метод изотермической перегонки (ср. § 53). Переведем одну модификацию вещества в другую изотермически и обратимо следующим образом: испаряем моль модификации I, получаем работу

$$A_1 = p_1(V_1 - v_1),$$

где p_1 — упругость пара этой модификации при данной температуре, V_1 и v_1 — объемы ее в парообразном и конденсиро-

ванном виде. Предоставляем пару расширяться до давления p_2 второй модификации, получаем работу

$$A_2 = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Конденсируем этот пар над модификацией II, затрачиваем работу

$$-A_3 = -p_2(V_2 - v_2).$$

В сумме работа процесса

$$A = A_1 + A_2 - A_3 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Очевидно, что неустойчивая модификация имеет большую упругость пара.

Вместо упругостей пара можно использовать растворимости двух модификаций, тогда

$$A = RT \ln \frac{c_1}{c_2},$$

где c_1 и c_2 — концентрации насыщенных растворов модификаций.

4. Общим методом, охватывающим и предыдущие, является определение константы равновесия и по ней свободной энергии A_v или A_p , см. (244), (271) и (272а).

* § 127. Связь между тепловым эффектом и максимальной работой реакции. Тепловой эффект реакции \overline{Q}_v или \overline{Q}_p (см. гл. IV, § 21) сравнительно легко определяется и известен для очень многих реакций. Но мы уже знаем, что идея Бергто (§ 83), по которой сродство веществ в реакции измеряется ее тепловым эффектом, в общем случае неверна, так как по (202а) и (207) в термохимических обозначениях

$$A_v = \overline{Q}_v + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v \quad \text{и} \quad A_p = \overline{Q}_p + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p. \quad 339$$

Член $T \frac{dA}{dT}$ можно рассматривать, как поправку к принципу Бергто ($A = Q$); в одних случаях эта поправка очень мала, в других — значительна.

Весьма заманчивой поэтому является задача вычисления

максимальной работы реакции по ее тепловому эффекту. Простейшее ее решение приводит к следующему результату.

Так как две формулы (339) различаются только индексами и все манипуляции с ними совершенно одинаковы, то в дальнейшем мы будем оперировать с одной формулой и без индексов там, где это не может вызвать недоразумения. Уравнение

$$A = \bar{Q} + T \frac{dA}{dT}$$

переписывается так:

$$A dT - T dA = \bar{Q} dT;$$

делим на T^2 (интегрирующий делитель):

$$\frac{A dT - T dA}{T^2} = \frac{\bar{Q} dT}{T^2}$$

или

$$-\frac{d}{dT} \left(\frac{A}{T} \right) = \frac{\bar{Q} dT}{T^2}, \quad 340$$

откуда

$$-\frac{A}{T} = \int \bar{Q} \frac{dT}{T^2} + \text{const.} \quad 340a$$

Последнее уравнение показывает: 1) что для вычисления A требуется знать зависимость \bar{Q} от T ; 2) что A все же неопределенно, так как содержит константу интегрирования.

Если на оси абсцисс откладывать значения T , а на оси ординат значения \bar{Q} и A (измеряемые в одинаковых единицах), то рис. 58 будет иллюстрацией уравнения (340a); данной кривой $\bar{Q} = f(T)$ может отвечать любая из кривых $A = \varphi(T)$. Для того чтобы сделать ответ определенным, нам надо знать величину A по крайней мере при одной какой-либо температуре: такое значение A покажет нам, какая из бесчисленного множества кривых $A = \varphi(T)$ физически отвечает данной кривой \bar{Q} . В этом случае мы сможем проинтегрировать (340) между температурами T и T_1 ; пусть при T_1 величина $A = A_1$, тогда

$$-\frac{A}{T} + \frac{A_1}{T_1} = \int_{T_1}^T \frac{\bar{Q} dT}{T^2}$$

$$A = A_1 \frac{T}{T_1} - T \int_{T_1}^T \frac{\bar{Q} dT}{T^2}.$$

В качестве примера использования уравнения (341) остановимся на превращении белого олова в серое. Опытные данные следующие.¹

1. Точка превращения обеих модификаций олова $t = 19^\circ$ или $T^\circ = 292^\circ$, следовательно при этой температуре максимальная работа $A = 0$ (так как здесь мы имеем дело только с твердыми фазами, то различия необходимых нам величин при $v = \text{const}$ и $p = \text{const}$ ничтожно малы).

2. Теплота превращения белого олова в серое при $T = 273^\circ$, $\bar{Q} = 532 \text{ ккал}$ на грамм-атом.

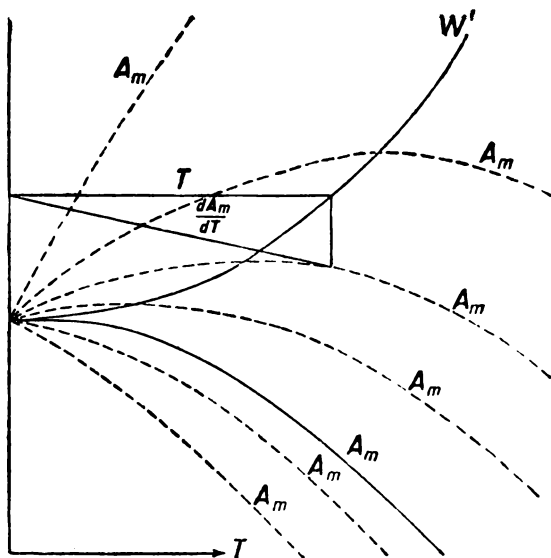


рис. 58.

3. Разность атомных теплоемкостей обеих модификаций может быть выражена формулой:

$$c_a - c_b = 0,49 + 3,25 \cdot 10^{-5} (300 - T)^2$$

в пределах от $T = 80^\circ$ до $T = 300^\circ$

Так как здесь при $T_1 = 292^\circ$, $A_1 = 0$, то (341) принимает вид:

$$A = -T \int_{292}^T \frac{\bar{Q} dT}{T^2} = T \int_T^{292} \frac{\bar{Q} dT}{T^2}.$$

а

¹ Данный пример заимствован из курса Эйнена, loc. cit., стр. 319.

Тепловой эффект \bar{Q} — функция температуры. По формуле Кирхгоффа (38) в данном случае

$$\frac{d\bar{Q}}{dT} = c_a - c_b$$

или

$$\bar{Q} = \bar{Q}'_0 + \int_0^T (c_a - c_b) dT,$$

численно

$$\begin{aligned} \bar{Q}_T - \bar{Q}_{273} &= \int_{273}^T (c_a - c_b) dT = \int_{273}^T 0,49 dT + \int_{273}^T 3,25 \cdot 10^{-5} (300 - T)^2 dT = \\ &= [0,49 T - 0,81 \cdot 10^{-5} (300 - T)^3]_{273}^T, \end{aligned}$$

откуда

$$\bar{Q}_T = 331,4 + 1,365 T - 4,37 \cdot 10^{-3} T^2 + 9,75 \cdot 10^{-6} T^3 - 8,1 \cdot 10^{-9} T^4. \quad \text{b}$$

Подставив это выражение для \bar{Q} в (а), получим:

$$\begin{aligned} A &= T \int_T^{292} \frac{\bar{Q} dT}{T^2} = T \left[-\frac{331,4}{T} + 1,365 \ln T - 4,37 \cdot 10^{-3} T + \right. \\ &+ 4,87 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,7 \cdot 10^{-9} T^3 \left. \right]_T^{292} = 331,4 - 3,143 T \log T + 5,677 T + \\ &+ 4,37 \cdot 10^{-3} T^2 - 4,87 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,7 \cdot 10^{-9} T^4. \quad \text{с} \end{aligned}$$

Вычисленные значения \bar{Q} и A для разных температур представлены графически на рис. 59. Важно отметить, что \bar{Q} и A , сильно различающиеся между собой при высших температурах, весьма заметно сближаются при низких.

* § 128. Тепловой закон Нернста. Этот факт сближения A - и Q -кривых при низких температурах не одинок; вообще можно заметить, что свойства твердых веществ с понижением температуры все менее зависят от нее. Нернст предположил, что вблизи абсолютного нуля производная максимальной работы A по температуре в конденсированных системах равна нулю, тогда по (339) $A_0 = \bar{Q}_0$. А так как по данным опыта теплоемкости твердых веществ вблизи $T=0$ стремятся к нулю, то по формуле Кирхгоффа (38) и $\frac{d\bar{Q}}{dT} \rightarrow 0$. Следовательно *сущность теплового закона Нернста со-*

стоит в допущении, что для конденсированных систем не только при абсолютном нуле, но и вблизи него

$$\left. \begin{aligned} \bar{Q}_0 &= A_0, \\ \lim_{dT_{T=0}} \frac{d\bar{Q}}{dT} &= \lim_{dT_{T=0}} \frac{dA}{dT} = 0. \end{aligned} \right\} 342$$

Графически это означает, что A - и Q -кривые при абсолютном нуле соприкасаются и идут параллельно оси температур (рис. 58).

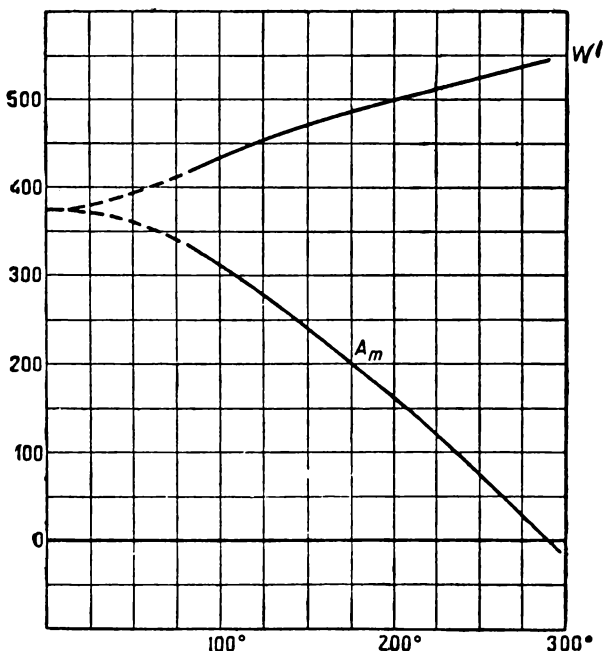


Рис. 59.

Еще раз подчеркнем, что в данной формулировке закон Нернста относится только к конденсированным системам, так как только последние вблизи абсолютного нуля ведут себя как идеальные твердые вещества.

Первоначальное и простейшее использование этого закона было следующим. Из (310а)

$$1 = - T \int \frac{QdT}{T^2} - \text{const } T. \quad 342a$$

Тепловой эффект Q может быть представлен степенным рядом

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots,$$

откуда

$$\frac{d\bar{Q}}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots$$

Но

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\bar{Q}}{dT} = 0, \text{ следовательно } \alpha = 0,$$

а тогда

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

Подставив это выражение в (342а), получим:

$$A = -T \int \frac{\bar{Q}_0 dT}{T^2} - T \int \beta dT - T \int \gamma T dT - \dots - \text{const } T$$

или

$$A = \bar{Q}_0 - \beta T^2 - \frac{1}{2} \gamma T^3 - \dots - \text{const } T,$$

откуда

$$\frac{dA}{dT} = -2\beta T - \frac{3}{2} \gamma T^2 - \dots - \text{const.}$$

о

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dA}{dT} \right) = 0, \text{ следовательно } \text{const} = 0. \quad 343$$

Таким образом следствием теплового закона Нернста является равенство нулю константы интегрирования в (340а) и (342а); мы получаем следующие формулы:

$$A = -T \int \frac{\bar{Q} dT}{T^2}, \quad 343a$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{Q} &= \bar{Q}_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \\ A &= \bar{Q}_0 - \beta T^2 - \frac{1}{2} \gamma T^3 - \dots \end{aligned} \right\} 344$$

Уравнение (344) показывает, что тепловой закон Нернста позволяет вычислять максимальную работу процесса только из

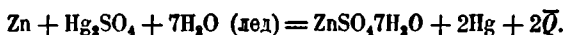
теплового эффекта его, не требуя знания максимальной работы при какой-либо температуре.

Рассмотрим превращение ромбической серы в моноклиническую: $S_r \rightleftharpoons S_m$. По данным опыта $\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \beta T^2 = 50,4 + 3,69 \cdot 10^{-4} T^2$ (из теплоемкостей); следовательно:

$$A = 50,4 - 3,69 \cdot 10^{-4} T^2.$$

Но при температуре превращения $A = 0$, т. е. $50,4 - 3,69 \cdot 10^{-4} T^2 = 0$, откуда $T_0 = 369,5^\circ$, опытом же найдено $368,4^\circ$.

Второй пример — вычисление электродвижущих сил элемента Кларка в криогидратной точке:



Теплота реакции при 17° $Q = 66\,720$ кал. Молекулярные теплоемкости: $\text{Zn} = 6,0$; $\text{Hg}_2\text{SO}_4 = 31,0$, $7\text{H}_2\text{O} (\text{лед}) = 63,7$ (экстраполировано), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 89,4$, $2\text{Hg} = 13,2$. Следовательно

$$2 \frac{d\bar{Q}}{dT} = \Gamma_i - \Gamma_f = (6 + 31,0 + 63,7) - (89,4 + 13,2) = -1,9 \text{ для } T = 283^\circ;$$

если принять, что $\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \beta T^2$ (вышними членами пренебрегаем), то

$$2 \frac{d\bar{Q}}{dT} = 4\beta T = -1,9, \text{ откуда } \beta = -0,0017. \text{ Следовательно}$$

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \beta T^2 = \frac{66\,720}{2} \text{ при } T = 290^\circ$$

или

$$\bar{Q}_0 = 33\,505$$

и

$$A = \bar{Q}_0 - \beta T^2 = 33\,505 + 0,0017 T^2.$$

В криогидратной точке

$$A_{266} = 33\,505 + 0,0017 \cdot (266)^2 = 33\,625 \text{ кал.}$$

По (226) $E = \frac{33\,625}{23\,064} = 1,459 \text{ V}$, что очень близко к наблюдаемой величине.

Однако формулы (344) только приближены, они не согласуются с квантовой теорией теплоемкости.

§ 129. Более строгое применение теплового закона

Нернста. По формуле Кирхгоффа (38) $\frac{d\bar{Q}}{dT} = \Gamma_i - \Gamma_f = \sum \nu C =$ алгебраической сумме теплоемкостей исходных и конечных продуктов реакции. В результате интегрирования этого выражения получаем:

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \int_0^T \sum \nu C \cdot dT, \quad 344a$$

где \bar{Q}_0 — константа интегрирования, означающая тепловой эффект при $T=0$. Подставляем это выражение для \bar{Q} в (340а), в котором заменим const через $-l$:

$$\begin{aligned}
 -\frac{A}{T} &= \int_0^T \frac{\bar{Q}_0 + \int_0^T \Sigma \nu C \cdot dT}{T^2} dT - l = \\
 &= \int_0^T \frac{\bar{Q}_0 dT}{T^2} + \int_0^T \frac{\int_0^T \Sigma \nu C \cdot dT}{T^2} dT - l,
 \end{aligned}$$

так как \bar{Q}_0 — постоянная величина, то,

$$\begin{aligned}
 A &= \bar{Q}_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Sigma \nu C \cdot dT + lT = \\
 &= \bar{Q}_0 - T \int_0^T \frac{\int_0^T \Sigma \nu C \cdot dT}{T^2} dT + lT.
 \end{aligned} \tag{345}$$

Введем обозначение

$$\Sigma \nu Y = \int_0^T \Sigma \nu C \cdot dT, \tag{345a}$$

тогда

$$A = \bar{Q}_0 - T \int_0^T \frac{\Sigma \nu Y \cdot dT}{T^2} + lT. \tag{345b}$$

Дифференцируем (345b) по T :

$$\frac{dA}{dT} = - \int_0^T \frac{\Sigma \nu Y \cdot dT}{T^2} - \frac{\Sigma \nu Y}{T} + l. \tag{345c}$$

При переходе к пределу $\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0}$ надо принять во внимание

манье, как изменяется Y с T , а это зависит по (345а) от того, как изменяются теплоемкости с T ; опыт и теория показывают, что вблизи абсолютного нуля теплоемкости изменяются пропорционально высшим степеням T , так, по теории Дебая, можно считать $Y = aT^4$. Следовательно в (345с) при переходе к пределу, т. е. при $T = 0$, первые два члена в правой части исчезают и получаем по тепловому закону Нернста:

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T=0} = I = 0, \quad 346$$

что совпадает с (343).

Таким образом получаем окончательно:

$$A = \bar{Q}_0 - T \int_0^T \frac{\int_0^T \Sigma \nu C \cdot dT}{T^2} dT = \bar{Q}_0 - T \int_0^T \frac{\Sigma \nu Y \cdot dT}{T^2} \quad 347$$

Это уравнение показывает, что максимальная работа процесса может быть вычислена (в случае конденсированных систем), если известны 1) теплоемкости реагирующих веществ и их зависимость от температуры вплоть до области абсолютного нуля, и 2) если известен тепловой эффект реакции при одной какой-либо температуре, что позволяет по (344а) вычислить \bar{Q} . Этим же уравнением можно воспользоваться и в том случае, когда теплоемкости вблизи абсолютного нуля неизвестны, тогда мы вводим экстраполяцию для вычисления \bar{Q}_0 и пользуемся таким значением \bar{Q}_0 для вычисления A только в пределах тех температур, в которых известны теплоемкости.

Для использования уравнения (347) предварительно вычисляют интегралы для отдельных веществ:

$$Y_1 = \int_0^T C_{p,1} dT; \quad Y_2 = \int_0^T C_{p,2} dT; \quad \text{и т. д.}$$

и

$$G_1 = T \int_0^T \frac{Y_1}{T^2} dT; \quad G_2 = \int_0^T \frac{Y_2}{T^2} dT; \quad \text{и т. д.}$$

Для их вычисления опытные данные для C_p представляют в виде степенного ряда T , пример чего мы видели в § 128, или

пользуются формулами Эйнштейна (364), Нернста-Линдемана (366), Дебая¹ (§ 148) [121, 123].

Однако лучшим способом является следующий. По опытным данным вычерчивают кривые хода теплоемкостей (обычно C_p) с температурой (см. рис. 2) и определяют значения

$$Y = \int_0^T C_p dT$$

для разных T , как площади под кривой планиметром; полученные значения заносят в таблицы. Затем вычисляют значения $\frac{Y}{T^2}$ для разных T , строят кривые $\left(\frac{Y}{T^2}, T\right)$ и таким же путем вычисляют значения

$$G = \int_0^T \frac{Y}{T^2} dT.$$

Митинг составила такие таблицы для очень многих веществ [128]. Например для Ag , J и AgJ получены следующие данные.

T	Ag		$J = \frac{1}{2} J_2$		$\frac{1}{2} AgJ$	
	Y	G	Y	G	Y	G
20	1,84	0,61	11	5	14	8
50	47,0	19,6	124	78	99	79
100	243	154	390	379	366	342
200	785	722	973	1368	926	1243
250	1077	1164	1287	1989	1234	1820
280	1257	1449	1482	2391	1421	2198
290	1316	1546	1548	2530	1485	2328

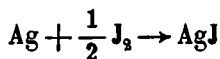
Формулы (344a) и (347) можем переписать так:

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \nu_1 F_1 + \nu_2 F_2 + \dots - \nu_1' F_1' - \nu_2' F_2' - \dots, \quad 347a$$

$$A = \bar{Q}_0 - \nu_1 G_1 - \nu_2 G_2 - \dots + \nu_1' G_1' + \nu_2' G_2' + \dots, \quad 347b$$

¹ О применении «функций Дебая см. А. Эйнштейн, loc. cit., стр. 322—337.

где $Y_1, Y_2, G_1 \dots$ относятся к исходным веществам, а Y'_1, Y'_2, G'_1, \dots — в продуктам реакции. В случае



опытом найдено $\bar{Q} = 15\,100$ кал при $T = 288^\circ$. По (347а) и данным таблицы

$$\bar{Q}_0 = 15\,100 - 1\,309 - 1\,531 + 2\,944 = 15\,204 \text{ кал,}$$

следовательно при 288° К.

$$A = 15\,204 - 1\,520 - 2\,502 + 4\,605 = 15\,727 \text{ кал,}$$

электрическим же путем найдено $A_{288} = 15\,700$ кал. В прилагаемой таблице приведены результаты вычислений \bar{Q} и A для разных температур по этим же формулам.

T°	\bar{Q} кал	A кал
288	15 100	15 727
200	15 110	15 600
100	15 105	15 355
50	15 167	15 264
20	15 189	15 214

При высших температурах \bar{Q} и A расходятся, при низших они стремятся к совпадению; при 20° К. разница $0,16\%$, при 10° они практически вполне совпадают.

* § 130. Кривая упругости пара. Для того чтобы применить тепловой закон Нернста к газовым системам, необходимо

предварительно подготовить выражения для упругости пара твердых веществ. По (82)

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}, \quad 347c$$

где λ — молекулярная теплота возгонки. Но $\lambda = \bar{Q}_v + RT$ (на моль), где \bar{Q}_v — внутренняя, RT — внешняя теплота возгонки (ср. § 40). Следовательно

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{d\bar{Q}_v}{dT} + R = C_{v, \text{ пар}} - C_s + R$$

(по формуле Кирхгоффа, C_s — теплоемкость твердого вещества) или по (34а)

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - C_s.$$

Согласно Ланггену теплоемкость пара (газа) состоит из двух слагаемых:

$$C_p = C_{p0} + C_{pr}; \quad 347d$$

C_{p0} — величина постоянная, не зависящая от T , соответствующая энергии перемещения молекул, C_{pr} — зависит от T и отвечает энергии вращения молекул и колебаниям атомов в них. Значение C_{p0} мы ищем или на теоретических основаниях (так, для двухатомных газов она равна $\frac{5}{2} R$) или подбираем на основании подсчета опытного материала, тогда C_{pr} равно разности $C_p - C_{p0}$. Итак

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_{p0} + C_{vr} - C_s,$$

откуда.

$$\lambda = \lambda_0 + C_{p0} T + \int_0^T (C_{pr} - C_s) dT, \quad 348$$

где λ_0 — постоянная интегрирования, или

$$\lambda = \lambda_0 + C_{p0} T + \int_0^T C_{pr} - \int_0^T C_s dT.$$

Введем обозначения

$$Y_p = \int_0^T C_{pr} dT \quad \text{и} \quad Y_s = \int_0^T C_s dT, \quad 348a$$

тогда

$$\lambda = \lambda_0 + C_{p0} T + Y_p - Y_s.$$

Подставляем это выражение в (347с) и интегрируем:

$$\begin{aligned} \ln p = & -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{C_{p0}}{R} \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{Y_p}{T^2} dT - \\ & - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{Y_s}{T^2} dT + i. \end{aligned} \quad 3.9$$

Для практических целей можно предварительно вычислить:

$$E = \int_0^T (C_{pr} - C_s) dT,$$

тогда

$$\lambda = \lambda_0 + C_{p0}T + E_s$$

после подстановки в (347с) и интегрирования получим:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{C_{p0}}{R} \ln T + \int_0^T \frac{E}{RT^2} dT + i, \quad 349a$$

или после перехода к обыкновенным логарифмам [$\ln = 2,3026 \log$] и подстановки численного значения R :

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4,573T} + \frac{C_{p0}}{1,986} \log T + \frac{1}{4,573} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT + C. \quad 349b$$

ХИМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Вещество	C термод.	C кинет.	Вещество	C термод.	C кинет.
Ne	+ 0,396	+ 0,37	H ₂	- 3,685	- 3,357
A	+ 0,79	+ 0,81	N ₂	- 3,110	- 0,183
Hg	+ 1,95	+ 1,86	O ₂	+ 0,547	+ 0,530
K	+ 1,11	+ 0,81	Cl ₂	+ 1,65	+ 1,30
Na	+ 0,85	+ 0,45	Br ₂	+ 2,57	+ 2,35
Cd	+ 1,57	+ 1,49	J ₂	+ 3,08	+ 2,99
Zn	+ 1,15	+ 1,18	HCl	- 0,40	- 0,42
Pb	+ 2,27	+ 1,88	HJ	+ 0,65	+ 0,60
Ag	+ 2,10	+ 1,45	NO	+ 0,52	+ 0,549
Cu	+ 1,00	+ 1,11	CO	- 0,075	+ 0,157
			CO ₂	+ 0,90	+ 0,78
			H ₂ O	- 1,937	- 1,88
			NH ₃	- 1,46	- 1,55
			CH ₄	- 1,957	- 1,879

Постоянные интегрирования i или C носят название *химических постоянных*. При обработке опытного материала значения интегралов в этих формулах вычисляются по способам, указанным в § 129, точнее всего графически, постоянные же λ_0 и C путем решения уравнений (или подбора), часто с помощью метода наименьших квадратов. Так, для воды в пределах от 187,1 до 323,1° К $\lambda_0 = 11\,330$ кал, $C = -1,937$.

Весьма интересно, что эти химические постоянные могли быть вычислены также по формулам кинетической теории, причем оказалось, что химические постоянные однеатомных газов зависят только от атомного веса их

$$C = -1,587 + \frac{3}{2} \log A,$$

формула для дву- и многоатомных газов значительно сложнее.

Формулы (349), теоретически обоснованные, представляют значительные трудности при их применении; в прежнее время (а иногда и теперь) их заменяли эмпирической формулой Нернста:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 1,75 \ln T - \frac{\epsilon}{R} \frac{1}{T} + i'$$

или

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4,573 T} + 1,75 \log T - \frac{\epsilon}{4,575} \frac{1}{T} + C', \quad 349c$$

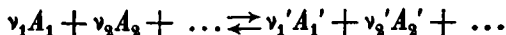
где i' и C' — численно отличные от i и C точных формул — называются *условными химическими постоянными*.¹

УСЛОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

He 0,6	Cl ₂ 3,1	H ₂ S 3,0	CCl ₄ 3,1
H ₂ 1,6	J ₂ 3,9	SO ₂ 3,3	CHCl ₃ 3,2
CH ₄ 2,5	HCl 3,0	CO ₂ 3,2	C ₆ H ₆ 3,0
N ₂ 2,6	HJ 3,4	CS ₂ 3,1	C ₂ H ₅ OH 4,1
O ₂ 2,8	NO 3,5	NH ₃ 3,3	(C ₂ H ₅) ₂ O 3,3
CO 3,5	N ₂ O 3,3	H ₂ O 3,6	(CH ₂) ₂ CO 3,7
			C ₂ H ₇ CO ₂ CH ₃ 3,8

¹ Относительно хода к этой формуле см. А. Эйнштейн, лос. cit., стр. 197—198.

* § 131. Вычисление постоянных равновесия в газовых системах. Пусть в такой системе идет реакция



Для целей данной главы наиболее удобно пользоваться парциальными давлениями составных частей и рассматривать равновесие при постоянном общем давлении. Постоянная равновесия

$$K_\pi = \frac{p_1^{\nu_1'} p_2^{\nu_2'} \dots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots} \quad \text{или} \quad K_\pi' = \frac{1}{K_\pi} = \frac{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots}{p_1^{\nu_1'} p_2^{\nu_2'} \dots}, \quad 350$$

следовательно

$$\ln K_\pi' = -\ln K_\pi. \quad 350a$$

В § 85 даны формулы перехода к постоянным равновесия при других условиях. Мы здесь пользуемся обозначениями K_π' , а не K_π , потому что в большинстве трудов, посвященных тепловому закону Нернста, приняты такие обозначения.

Зависимость K_π' от T дается формулами (278) и (257), где p — общее давление — постоянно; после перехода к термодинамическим обозначениям получаем:

$$\frac{d \ln K_\pi}{dT} = -\frac{\bar{Q}_p}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln K_\pi'}{dT} = \frac{\bar{Q}_p}{RT^2}. \quad 351$$

Так как по (38)

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = \sum \nu c_p$$

где

$$\sum \nu c_p = \nu_1 c_{p,1} + \nu_2 c_{p,2} + \dots - \nu_1' c_{p,1}' - \nu_2' c_{p,2}' \dots,$$

то

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_{p,t} + \int_t^T \sum \nu c_p dT = \bar{Q}_{p,0} + \int_0^T \sum \nu c_p dT. \quad 351a$$

В настоящем параграфе мы будем оставаться на чисто эмпирической почве. Опытные данные по теплоемкостям представляем в виде степенных рядов по T , следовательно $\sum \nu c_p$ примет вид:

$$\sum \nu c_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots,$$

далее мы пользуемся первым выражением (351a), где $\bar{Q}_{p,t}$ — опытом найденный тепловой эффект реакции при $T=t$, при-

чем t лежит внутри пределов тех температур, для которых определены теплоемкости. Получаем:

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_{p,t} + \int_t^T (\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots) dT \quad 351b$$

или

$$\begin{aligned} \bar{Q}_p = \bar{Q}_{p,t} - \alpha t - \frac{\beta}{2} t^2 - \frac{\gamma}{3} t^3 - \frac{\delta}{4} t^4 - \dots + \\ + \alpha T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\gamma}{3} T^3 + \frac{\delta}{4} T^4 + \dots; \end{aligned}$$

введя обозначение для постоянных величин

$$B = \bar{Q}_{p,t} - \alpha t - \frac{\beta}{2} t^2 - \frac{\gamma}{3} t^3 - \frac{\delta}{4} t^4 - \dots,$$

получим, что

$$\bar{Q}_p = B + \alpha T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\gamma}{3} T^3 + \frac{\delta}{4} T^4 + \dots$$

Интегрируем теперь (351)

$$\begin{aligned} R \ln K_{\pi'} = \int \frac{\bar{Q}_p dT}{T^2} = \\ - \frac{B}{T} + \alpha \ln T + \frac{\beta}{2} T + \frac{\gamma}{6} T^2 + \frac{\delta}{8} T^3 + \dots + I, \quad 352 \end{aligned}$$

где I — постоянная интегрирования; после перехода к обыкновенным логарифмам и подстановки численного значения R получим:

$$\begin{aligned} \log K_{\pi'} = - \frac{B}{4,573 T} + \frac{\alpha}{1,986} \log T + \frac{\beta}{2 \cdot 4,573} T + \\ + \frac{\gamma}{6 \cdot 4,573} T^2 + \dots + C. \quad 352a \end{aligned}$$

Для того чтобы определить численное значение C , надо взять опытное значение $K_{\pi'}$ при какой-либо температуре и подставить в (352а) (см. § 137) или таким же способом обработать серию опытных данных и взять среднее значение C (см. § 139).

Еще раз подчеркнем, что при выводе формул (352) и (352а) мы не вводили никаких теоретических предположений и оставались все время на чисто опытной почве. Точность результатов вычислений по этим формулам зависит от точности опытных данных по теплоемкостям и тепловому эффекту реакции. Способ использования данного здесь пути будет показан в главе XIX.

* § 132. Применение теплового закона Нернста к газовым системам. Для вычисления \bar{Q}_p примем во внимание (347d), тогда

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_{p,0} + \sum \nu c_{p0} T + \int_0^T \sum \nu c_{pr} dT,$$

но по (348а)

$$\int_0^T \sum \nu c_{pr} dT = \sum \nu Y_p, \quad 353$$

следовательно

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_{p,0} + \sum \nu c_{p0} T + \sum \nu Y_p$$

Подставляем это выражение в (351) и интегрируем:

$$\frac{d \ln K_p'}{dT} = \frac{\bar{Q}_{p,0} + \sum \nu c_{p0} T + \sum \nu Y_p}{RT^2},$$

откуда

$$\ln K_p' = -\frac{\bar{Q}_{p,0}}{RT} + \frac{\sum \nu c_{p0}}{R} \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\sum \nu Y_p}{T^2} dT + I \quad 354$$

или

$$\log K_p' = -\frac{\bar{Q}_{p,0}}{4,573T} + \frac{\sum \nu c_{p0}}{1,986} \log T + \frac{1}{4,573} \int_0^T \frac{\sum \nu Y_p}{T^2} dT + C, \quad 354a$$

где I и C — постоянная интегрирования, наличие которой здесь не позволяет вычислять постоянные равновесия из одних только термических данных; требуется знать постоянную равновесия по крайней мере для одной температуры, чтобы с ее помощью вычислить I .

Смысл приложения теплового закона Нернста состоит между прочим в том, чтобы выразить I через другие известные нам постоянные и таким образом дать возможность вычисления постоянных равновесия из одних только термических данных;

ная же постоянные равновесия, мы всегда сможем вычислить максимальные работы реакции.

Представим себе какую-либо реакцию, например $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{Ag J}$; проведем ее первый раз между твердыми веществами, тогда ее полезная максимальная работа ¹ по (347)²

$$A_p = \bar{Q}_0 - T \int_0^T \frac{\sum \nu Y_s}{T^2} dT. \quad \text{a}$$

Во второй раз проведем ту же реакцию так: сначала испаряем исходные вещества, реакцию проводим в парах, потом конденсируем конечные продукты. Полезная максимальная работа газовой реакции, не включающая в себе работы расширения или сжатия (§ 71) по (272a), равна:³

$$A_p = RT [\ln K_\pi - \sum \nu \ln P_i] = PT [\sum \nu \ln P_i - \ln K'_\pi]. \quad \text{b}$$

Так как начальные и конечные состояния системы в обоих случаях одинаковы, то (a) = (b), т. е.

$$RT [\sum \nu \ln P_i - \ln K'_\pi] = \bar{Q}_0 - T \int_0^T \frac{\sum \nu Y_s}{T^2} dT,$$

или

$$\ln K'_\pi = -\frac{\bar{Q}_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\sum \nu Y_s}{T^2} dT + \sum \nu \ln P_i. \quad \text{c}$$

Здесь P_i — заданные парциальные давления. Подставим в (c) значения P_i по (349), получим:

$$\ln K'_\pi = -\frac{\bar{Q}_0}{RT} - \frac{\sum \nu \lambda_0}{RT} + \frac{\sum \nu c_{p0}}{R} \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\sum \nu Y_p}{T^2} dT + \sum \nu i d$$

¹ Теперь иногда говорят: «свободная энергия процесса».

² В формуле (347) индекс s при Y сам собою подразумевался, так как в § 129 речь шла только о конденсированных системах.

$$\sum \nu \ln P_i = \ln \frac{P_1^{\nu_1'} P_2^{\nu_2'} \dots}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2} \dots}, \quad \sum \nu \ln P_i = \ln \frac{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2} \dots}{P_1^{\nu_1'} P_2^{\nu_2'} \dots}$$

Мы здесь переходим к обозначениям K' и $\sum \nu \ln P_i$, потому что в формуле (347) (как и во всей главе XVIII, в связи с формулой Кирггофа)

$$\sum Y_s = \nu_1 Y_{s,1} + \nu_2 Y_{s,2} + \dots - \nu_1' Y'_{s,1} - \nu_2' Y'_{s,2} - \dots,$$

т. е. со знаком +, и в числителе берутся исходные вещества, а не конечные.

Первые два члена

$$-\frac{\bar{Q}_0 + \sum \nu \lambda_0}{RT} = -\frac{\bar{Q}_{p,0}}{RT}$$

(так как

$\bar{Q}_0 + \sum \nu \lambda_0 = Q_0 + \nu_1 \lambda_{0,1} + \nu_2 \lambda_{0,2} + \dots - \nu_1' \lambda'_{0,1} - \nu_2' \lambda'_{0,2} \dots$)
 — не что иное, как тепловой эффект реакции (при абсолютном нуле) между твердыми веществами плюс разность теплот испарения исходных и конечных веществ, т. е. тепловой эффект реакции в газовой среде, $\bar{Q}_{p,0}$. Следовательно

$$\ln K_{\pi}' = -\frac{\bar{Q}_{p,0}}{RT} + \frac{\sum \nu c_{p0}}{R} \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\sum \nu Y_p}{T^2} dT + \sum \nu. \quad 355$$

Сравнивая это уравнение с (352), находим, что

$$I = \sum \nu i = \nu_1 i_1 + \nu_2 i_2 + \dots - \nu_1' i_1' - \nu_2' i_2' - \dots \quad 355a$$

Таким образом с помощью (355) и (351a) можно вычислить постоянные равновесия реакции, а следовательно и максимальную работу ее из одних только термических данных. Для практических целей уравнение (355) переводят к обыкновенным логарифмам:

$$\log K_{\pi}' = -\frac{\bar{Q}_{p,0}}{4,573 T} + \frac{\sum \nu c_{p0}}{1,986} \log T - \frac{1}{4,573} \int_0^T \frac{\sum \nu Y_p}{T^2} dT + \sum \nu C. \quad 355b$$

Вывод уравнения (355) показывает, что $I = \sum \nu i$, т. е. значения химических постоянных не зависят от рода конденсированной фазы.

Для гетерогенных систем уравнение (355) сохраняет свою силу, но и здесь, как и в случае закона действующих масс и максимальной работы, не принимаются во внимание парциальные давления (в K_p'), химические потенциалы и выражения $c_{p0} \ln T$ всех веществ присутствующих в донных фазах (например CaCO_3 и CaO в системе $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$); интегралы же

$$\int_0^T \frac{Y_p}{T^2} dT$$

содержат теплоемкости таких веществ (в донных фазах), причем значения c_{p0} берутся для газов; тепловой эффект конечно

принимается тот, который определен в гетерогенной системе.

* § 133. **Приближенные формулы.** Полное применение уравнения (353) возможно только к немногим реакциям, для которых известны теплоемкости всех необходимых веществ при очень низких температурах; такое вычисление кроме того очень кропотливо. Для широких практических целей иногда применяются формулы, выведенные Нернстом весьма упрощенным способом в первый период установления им своего закона. Эти формулы могут быть выведены из точных формул путем ряда упрощающих предложений. Так, вместо \bar{Q}_0 принимается тепловой эффект реакции при комнатной температуре. Теплоемкости твердых и жидких веществ считаются равными нулю, а теплоемкости газов — равными 3,5 (на моль); благодаря этому

$$\int_0^T \frac{I_p}{T^2} dT$$

делается равным нулю, а член

$$\frac{\sum \nu c_{p0}}{R} \ln T$$

превращается в

$$\sum \nu \cdot \frac{3,5}{1,986} \ln T \cong \sum \nu \cdot 1,75 \ln T,$$

где

$$\sum \nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots - \nu_1' - \nu_2' - \dots$$

Наконец в формулу вводятся не истинные, а условные химические постоянные; тогда формула имеет вид

$$\log K_p = -\frac{\bar{Q}}{4,585 T} + \sum \nu \cdot 1,75 \log T + \sum i'; \quad 356$$

она должна рассматриваться как эмпирическая.

Так как в точных формулах играют роль разности теплоемкостей исходных и конечных веществ реакции, то указанный выше интеграл тем меньше и тем ближе к нулю, чем меньше $\sum \nu$. Поэтому эмпирическая формула Нернста (356) дает наиболее приемлемые результаты именно для реакций, при которых не меняется число молей, т. е. когда $\sum \nu = 0$. В тех случаях, когда $\sum \nu \neq 0$, приходится делать дополнительные допущения.

В качестве примеров приложимости приближенной формулы (356) укажем на следующие реакции.

Постоянные равновесия K_p в случае реакций с $\Sigma \nu = 0$.

	\bar{Q}	$\Sigma i'$	300°		1000°		2000°	
			log K_p опыт.	log K_p выч.	log K_p опыт.	log K_p выч.	log K_p опыт.	log K_p выч.
$J_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HJ$	2760	-0,7	-2,88	-2,7	-1,34	-1,3	—	1,0
$Br_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HBr$	24200	-1,6	-18,55	-19,25	ок. -6,5	-6,9	—	4,25
$Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HCl$	41000	-1,3	-33,2	-33,38	-10,43	-10,93	-5,77	-6,11 (при 1829°)

В следующей таблице приводятся данные для реакций, при которых $\Sigma \nu = 1$, причем вычислены те температуры, при которых $K_p = \frac{1}{3}$, что отвечает 50-процентной диссоциации типа $AB \rightleftharpoons A + B$ и 27,7-процентной диссоциации типа $2A \rightleftharpoons A$.

Реакция	\bar{Q}_p	$T_{1/2}$ ° опыт.	$T_{1/2}$ ° выч.
$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$	12450	327	344
$PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5$	18500	480	500
$2J \rightleftharpoons J_2$	5000	1310	1290
$2Br \rightleftharpoons Br_2$	47000	1650	1650
$2Cl \rightleftharpoons Cl_2$	56000	1980	1950
$2H \rightleftharpoons H_2$	ок. 95000	ок. 3350	3150

Если химические постоянные неизвестны, то можно принимать для реакции с $\Sigma \nu = 1$ приближенные значения для молекул $\Sigma i' = 3$, для атомов 1,5. В данном случае делаются расчеты не на постоянные равновесия или степень диссоциации, а на определенные температуры, потому что неточности при последних меньше сказываются. Следует отметить, что отсутствие заведомо точных значений теплоемкостей не позволяет и по точным формулам получать вполне удовлетворительные данные.

Так, для случая диссоциации карбонатов применяется приближенная формула:

$$\log K_p' = \log p = -\frac{\bar{Q}}{4,571T} + 1,75 \log T + 3,2.$$

Для T_1 , при которой упругость диссоциации $p = 1$ ат, получаем:

$$\bar{Q} = 4,571 T (1,75 \log T + 3,2).$$

Для CaCO_3 , $Q = 30\,700$ кал., следовательно $T_1 = 1\,030^\circ$, между тем опытная температура $1\,170^\circ$ абс. Для расчета диссоциации CaCO_3 была использована точная формула (333а) и для T_1 получено значение $1\,210^\circ$; хотя последняя цифра значительно ближе к опытной, чем вычисленная по приближенной формуле ($1\,030^\circ$), но и она сильно уклоняется; достаточно по точной формуле вычислить упругости диссоциации, чтобы увидеть, что они уклоняются от опытных на 75% . Строго говоря, расчет на температуры скрадывает грубую неточность формулы. В тех случаях, когда нет безукоризненных данных по теплосмостям, формулы, как точные, так и приближенные, дают только порядок величин, а не самые величины.

* § 134. Свойства веществ вблизи абсолютного нуля. По (208) в общем случае максимальная работа $dA = Xdx$ или

$$A = \int_{x_1}^{x_2} X dx,$$

где x — переменная системы, изменяющаяся при действии силы X . Отсюда

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x dx,$$

и по закону Нернста для твердых и жидких веществ

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x = \lim_{T \rightarrow 0} \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x dx = 0,$$

откуда следует, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x = 0. \quad 357$$

Пусть $X = p$, $x = v$, тогда коэффициент упругости

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0 \text{ при } T = 0. \quad 357a$$

Если $X = \sigma$, $x = s$ или $X = E$, $x = \eta$, то

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_s = 0 \text{ и } \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\eta = 0. \quad 357b$$

Другими словами, при и вблизи абсолютного нуля ряд свойств твердых и жидких веществ перестает зависеть от температуры; к таким свойствам относятся так

называемые интенсивности: упругость, электродвижущая сила, поверхностное натяжение и т. п.

По (30а)

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

при $T=0$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, как только что мы видели, делается нулем,

а $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ понятно остается конечным, следовательно

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0, \quad 357c$$

т. е. *вблизи абсолютного нуля твердые и жидкие вещества при повышении температуры не расширяются* — весьма важное обстоятельство, так как это означает, что *вблизи абсолютного нуля изменение температуры не влечет за собой никакой работы расширения или сжатия.*

Так как по (159) и (203)

$$A_v = F_1 - F_2 \quad \text{и} \quad A_p = Z_1 - Z_2,$$

то

$$\left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_v \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial A_p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Z_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial Z_2}{\partial T}\right)_p,$$

но по (184) и (189)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = -S$$

следовательно вообще

$$\frac{\partial A}{\partial T} = S_2 - S_1.$$

Очевидно, что по закону Нернста при $T=0$ в случае твердых веществ

$$S_2 - S_1 = 0 \quad \text{или} \quad S_1 = S_2, \quad 358$$

т. е. *процессы, протекающие в системе при абсолютном нуле, не изменяют ее энтропии.* Допустим, что при $T=0$ модификация I вещества превращается в модификацию II, если энтропия I модификации равна S , то по (358) энтропия II модификации равна тоже S . В случае реакции, скажем

между Ag и J_2 , при $T=0$ мы также на основании (358) приходим к заключению, что энтропия Ag и $1/3 J_2$ при $T=0$ равна энтропии AgJ . Это станет понятным, если мы примем допущение Планка, что при $T=0$ энтропия всякого однородного кристаллического вещества равна нулю, т. е. что при $T=0$

$$S_1 = 0 \text{ и } S_2 = 0. \quad 358a$$

Какова же энтропия смеси или аморфного вещества? Пусть при $T=0$ образуется моль смешанных кристаллов (твердого раствора) из двух компонентов, причем количество второго компонента x , первого $1-x$. По (235)

$$\Delta S = -R[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x]$$

— конечная величина. Если $x=0,5$, то

$$\Delta S = R \ln 2 = 1,4 \frac{\text{кал.}}{1^\circ}.$$

Таким образом энтропия смесей кристаллических веществ при $T=0$ не равна нулю; повидимому (Льюис), так же дело обстоит и со многими аморфными веществами.

* § 135. Вырождение идеального газа. Только что рассмотренный нами факт, что энтропия смешанных кристаллов при $T=0$ не равна нулю, если даже энтропия индивидуальных кристаллических веществ порознь равна нулю, находится в противоречии с законом Нернста и без допущения Планка: по (235) реакция образования смешанных кристаллов при $T=0$ сопряжена с увеличением энтропии, что противоречит уравнению (358). Это противоречие находится в тесной связи с неприменимостью закона Нернста к газовым системам вообще. На самом деле работа изотермического расширения газа

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1},$$

следовательно

$$\frac{dA}{dT} = R \ln \frac{v_2}{v_1},$$

а это выражение при $T=0$ не равно нулю.

Но если тепловой закон Нернста является общим законом, то он должен быть применим ко всем системам, в том числе и к газовым. Повидимому так оно и есть, так как в случае

противоречия мы имеем факт применения газового закона $pv = RT$ вплоть до абсолютного нуля. Мы представляем себе идеальный газ, который при $T = 0$ остается газом, но отсюда не следует, что уравнение его состояния остается тем же вблизи абсолютного нуля, что и при обыкновенных температурах. Все противоречия можно удалить и можно распространить закон Нернста и на газовые системы, если допустить, что уравнение состояния идеального газа при очень низких температурах более сложно, чем при высших; в этом случае говорят, что идеальный газ вблизи абсолютного нуля вырождается. К вырождению газа мы еще вернемся в следующей главе.

*** § 136. Третий закон (принцип) термодинамики.** Нерст высказал мысль, согласно которой его тепловой закон является следствием нового *третьего принципа* термодинамики, независимого от первых двух принципов. Если первый принцип может быть сведен к невозможности построения машины, которая создавала бы работу из ничего, а второй принцип — к невозможности построения машины, непрерывно превращающей теплоту окружающей среды в работу, то *третий принцип утверждает*, что *«нельзя построить машину, которая отнимала бы нацело всю теплоту тела, т. е. охлаждала бы тело до абсолютного нуля»*. Этот третий закон иначе называется *принципом недостижимости абсолютного нуля*.

В случае идеального газа легко показать, что абсолютный нуль недостижим; при адиабатическом расширении такого газа $Tv^{\kappa-1} = \text{Const}$ (64), следовательно при $T = 0$, $v = \infty$, что опытным путем недостижимо. Если мы имеем сильно сжатое твердое тело, то казалось бы, что путем адиабатического расширения предварительно охлажденного тела можно было бы охладить его до абсолютного нуля, так как объем его останется конечным, а теплоемкость делается очень небольшой. Но мы видели, что, по тепловому закону Нернста, работа расширения вблизи $T = 0$ делается равной нулю, следовательно и в данном случае мы не достигнем абсолютного нуля.

Анализ взаимоотношений между принципом недостижимости абсолютного нуля и тепловым законом Нернста, проведенный К. Бенневице м, показал, что действительно третий принцип не может быть выведен из первых двух принципов термодинамики. Чтобы прийти к принципу недостижимости абсолютного нуля, надо к первым двум принципам прибавить постулат о соприкосновении \bar{Q} - и A -кривых $\left[\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_0 = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_0 \right]$.

Однако из третьего принципа не вытекает тепловой закон Перриста, вернее та его часть, которая приравнивает указанные производные нулю; чтобы вывести и ее (т. е. $\left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T}\right)_0 = 0$), надо к третьему принципу прибавить опытное положение о падении до нуля теплоемкостей твердых веществ.

З а д а ч и.

1. С помощью уравнений Нернста $\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \frac{3}{2} T^2 + \frac{7}{3} T^3$ и $\Delta = \bar{Q}_0 - \frac{\beta}{2} T^2 - \frac{\gamma}{6} T^3$ найти изменение свободной энергии при превращении переохлажденной воды в лед при -5° и -20° . Скрытая теплота плавления при $0^\circ = 0,498$.

2. Теплота реакции $2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$ равна 43 200 кал. Вычислить с помощью формулы Нернста максимальное количество NO, образующееся в воздухе при 1800° абс.

3. Теплота ассоциации 2 CO₂ на 2 CO и O₂ равна 136 000 кал. Вычислить степень диссоциации при 2000° и 1 ат давления.

4. Константы уравнения Нернста

$$\log p = \frac{-\lambda_0}{4,576 T} + 1,75 \log T - \frac{\epsilon}{4,576} T + C$$

для твердого I₂ равны: $\lambda_0 = 14 609$, $\epsilon = 0,0143$; $C = 4,0$; вычислить упругость пара твердого иода при 10° .

5. Теплота реакции $H_2 + S$ (твердая) = H₂S близка к 5 000 кал, C , химические константы приблизительно равны: для H₂ — 1,6; для H₂S — 3,0. Показать, что логарифм константы равновесия приблизительно выражается через $-\frac{1092}{T} - 1,4$.

6. Теплота соединения 2 молей H₂ и 1 моля O₂ с образованием 2H₂O (пара) равна 115 160 кал. Химические константы участников реакции: H₂ — 1,6; O₂ — 2,8; H₂O (пар) — 3,6. Найти выражение, связывающее степень диссоциации с температурой при а) давлении 1 ат и б) давлении 2 ат. Вычислить по этой формуле процентную диссоциацию при следующих температурах ($p = 1 ат$) и сравнить их с опытными данными: $T = 1300, 1500, 1705, 2257^\circ$ абс.

$$100 x = 0,0027, 0,0197, 0,102, 1,77.$$

Какова возможная причина расхождения между наблюдаемыми и вычисленными величинами?

7. По Томсену, теплота диссоциации карбоната стронция равна 55 770 кал на моль при давлении 1 ат. Вычислить температуру, при которой упругость диссоциации равна 1 ат.

8. Найти, при какой температуре MnCO₃ разлагается сполна под атмосферным давлением, если теплота диссоциации его равна 25 500 кал на моль.

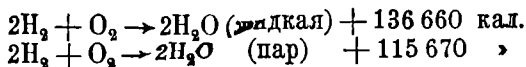
9. Найти электродвижущую силу элемента Ag | AgJ | J₂ при 18° . (Все компоненты — твердые тела). Теплота образования AgJ из элементов равна 13 800 кал на моль (Томсен); удельные теплоемкости: AgJ = 0,057, Ag = 0,056, J₂ = 0,054; атомные веса: Ag = 107,88, J = 126,92.

10. Молекулярная теплоемкость льда дана уравнением: $c = 3,0 + 0,0223 T$, его молекулярная теплота плавления 1440 кал, причем эта величина возрастает с повышением температуры на 9 единиц на градус. Найти максимальную работу реакции $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{лед}) = \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 18° , если теплоемкость кристаллизационной воды равна 6,99 кал на моль, а теплота гидратации безводной соли жидкой водой равна 6460 кал на моль при 18° . (N. В. Необходимо выражать величины для кристаллизационной воды через величины для льда).

ГЛАВА ДЕВЯТНАДЦАТАЯ.

ВАЖНЕЙШИЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ РЕАКЦИИ.

* § 137. Образование и диссоциация воды. Расчеты по формулам (352а) и (354а) или (355b) весьма сложны и часто представляют собой целые исследования.¹ Рассмотрим главные из них, и в первую очередь реакцию образования и диссоциации воды.



Расчет по (352), т. е. без закона Нернста. Для расчета \bar{Q}_p приняты теплоемкости C_p : H_2 $6,50 + 0,0009 T$, O_2 $6,50 + 0,0010 T$; H_2O $8,81 - 0,0019 T + 0,0322 T^2$. $\Sigma \nu C_p = 2C_{p, \text{H}_2} + C_{p, \text{O}_2} - 2C_{p, \text{H}_2\text{O}} = 1,88 + 0,0066 T - 0,03444 T^2$.

Для того чтобы не сходило с опытной почвы, берут формулу (351а) в пределах не от 0, а от 298° абс. (25°) до T :

$$\begin{aligned} \bar{Q}_p = \bar{Q}_{p, 298} + \int_{298}^T \Sigma \nu C_p = 115\,670 + \\ + \int_{298}^T (1,88 + 0,0066 T - 0,03444 T^2), \end{aligned}$$

откуда

$$\bar{Q}_p = 114\,856 + 1,88 T + 0,0033 T^2 - 0,03148 T^3. \quad \text{а}$$

Идя далее тем же путем, которым мы шли к формуле (352а),

¹ Сводка некоторых из них имеется в книге W. Schottky (27), стр. 561—583; примерные расчеты с помощью функций Эйнштейна и Дебая и таблицы последних даны в книге А. Эйнштейна и Дебая (3), русский пер., в. I, стр. 323—327. Особый подход в обработке материала дается в книге W. Schüle (29), II з., 1923 г., стр. 225—232.

получим:

$$R \ln K_{\pi}' = \int \frac{\bar{Q}_p dT}{T^2} = -\frac{114\,856}{T} + 1,88 \ln T + \\ + 0,0033 T - 0,0_674 T^2 + I, \quad \text{b}$$

откуда

$$\log K_{\pi}' = -\frac{114\,856}{4,573 T} + \frac{1,88}{1,986} \log T + \\ + \frac{0,0033 T}{4,573} - \frac{0,0_674 T^2}{4,573} + \frac{I}{4,573}$$

или

$$\log K_{\pi}' = -\frac{25\,116,1}{T} + 0,9466 \log T + \\ + 0,0_37216 T - 0,0_61618 T^2 + C. \quad \text{c}$$

Для нахождения численного значения C возьмем опытное значение $\log K_{\pi}'$ при 1561° абс., найденное Нернстом и фон Вартенбергом. Они нашли при этой T и $p = 1$ ат степень диссоциации воды $\alpha = 3,40 \cdot 10^{-4}$. По § 90 парциальные давления при общем давлении $p = 1$ ат:

$$p_{\text{H}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha/2}, \quad p_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2(1 + \alpha/2)}, \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha/2},$$

а так как α очень мало в сравнении с единицей, то можно принять

$$p_{\text{H}_2} = \alpha = 3,4 \cdot 10^{-4}; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2} = 1,7 \cdot 10^{-4}; \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,$$

тогда $\log K_{\pi}' = \sum \nu \log p_i = 2 \log p_{\text{H}_2} + \log p_{\text{O}_2} - 2 \log p_{\text{H}_2\text{O}} =$
 $= -10,71$ (при 1561° и 1 ат). Подставив это значение K_{π}' и $T = 1561^\circ$ в формулу (с), получим, что

$$C = 1,63 \text{ и } I = 4,573 C = 7,454. \quad \text{d}$$

Льюис и Рендал использовали таким же способом ряд опытных данных и в качестве средней получили

$$I = +7,84 \text{ или } C = +1,714. \quad \text{e}$$

Зная K_{π}' , мы можем всегда вычислить максимальную работу, которую может дать реакция образования воды в обратимых условиях. Для этого проще всего исходить из парциальных давлений составных частей системы равных 1 ат, тогда по (273)

$$A_p = -RT \ln K_{\pi}' = -4,573 T \log K_{\pi}' \quad \text{f}$$

или из (b)

$$A_p = 114\,856 - 1,88 T \ln T - 7,84 T - 0,0033 T^2 + 0,0674 T^3. \text{ g}$$

Данные прилагаемой таблицы вычислены по формулам (a), (c) и (f) при расчете на 2 моля воды.



T°	$T^\circ - 273$	\bar{Q}_p	$\log K_{\pi}'$	100 α	A_p	A_p/\bar{Q}_p
298°	25°	115 670	- 80,024	$2,5 \cdot 10^{-25}$	109 053	—
500	227	116 436	- 45,643	$7,2 \cdot 10^{-14}$	104 363	0,896
1 000	727	118 556	- 20,003	$2,5 \cdot 10^{-5}$	91 474	0,772
1 500	1 227	120 086	- 11,305	0,02	77 547	0,646
2 000	1 727	119 976	- 6,923	0,57	63 318	0,528
2 500	2 227	117 056	- 4,323	4,27	49 423	0,422
3 000	—	110 236	- 2,658	—	36 465	0,331

В пределах от 25 до 2 227° тепловой эффект мало меняется, проходя через максимум; наибольшее отклонение 3,8%, максимальная же работа сильно падает, но и при 2 227° она достаточно высока. Последняя графа показывает, какая доля падения всей энергии максимально может быть превращена в полезную работу. Для 25° такой расчет надо сделать особо, так как при 25° пар воды не может обладать давлением в 1 ат, а только в 23,756 мм. Следовательно к вычисленной A_p надо прибавить полезную работу¹ перехода 2 молей водяного пара от 760 мм до 23,756 мм, т. е.

$$2RT \ln \frac{p_1}{p_2} = 2 \cdot 4,573 \cdot 298 \log \frac{760}{23,756} = 4\,104 \text{ кал.}$$

¹ Полезная максимальная работа превращения пара воды в жидкую воду при 25° и 23,756 мм равна нулю, так как при этих условиях пар и жидкая вода находятся в равновесии.

Поэтому максимальная работа образования жидкой воды при 25° и 1 ат

$$A_{p, 298} = 113\,157 \text{ кал},$$

а так как \bar{Q}_p при 25° для жидкой воды $136\,660 \text{ кал}$, то доля использования его $A_p/\bar{Q}_p = 0,828$.

Газовый элемент с данной реакцией при 25° и 1 ат должен давать электродвижущую силу

$$E = \frac{113\,157}{4 \cdot 23\,062} = 1,227 \text{ V},$$

з действительности он дает э.д.с. на $1/10 \text{ V}$ меньше в силу поляризации; при высших температурах Габер получал очень близкие к вычисленным значениям электродвижущей силы в таких элементах. Этот факт служит доказательством правильности вычисленных здесь значений A_p .

К этой же реакции Эйкен и его сотрудники применили формулу (355b), выведенную на основании теплового закона Нернста. В вычисления внесены теоретические моменты (разложение C_p на C_{p0} и C_{pr}) и использованы функции Дебая. Постоянная интегрирования, вычисленная по (355a), равна 2,33. Для теплового эффекта образования воды при $T=0$ найдено $\bar{Q}_{p0} = 114\,850 \text{ кал}$, а для K_π' при 25° и 1 ат получено

$$\log K_\pi' = -80,54,$$

откуда $A_p = 109\,805 \text{ кал}$ вместо $109\,057$. По мнению Эйкена этот результат находится в противоречии с законом Нернста. Значительно лучшие результаты получаются, если изменить значение постоянной по 0,51 (т. е. произвольно взять 2,74 вместо теоретических 2,23); тогда $\log K_\pi' = -80,03$ и $A_p = 109\,110 \text{ кал}$.

Неудовлетворительные результаты получаются и для $T = 1561$: $\log K_\pi' = 11,21$ вместо 10,71, с исправленным же значением C получается 10,70. Но такое исправление превращает формулу (355b) в полуэмпирическую.

Причина неудачи, повидимому, в недостаточной точности теплоемкостей при низких давлениях и в пользовании формулами Дебая.

Недурные результаты дает приближенная (эмпирическая) формула Нернста (356); в данном случае $\Sigma \nu = 1$, $\Sigma i = 2 \cdot 2,15 - 3,0 + 2 \cdot 3,0 = 0$, \bar{Q}_p принято равным $115\,670$, следовательно,

$$\log K_\pi' = -\frac{25\,000}{T} + 1,75 \log T \quad d$$

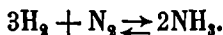
для температур от 1 000 до 3 000° абс.; лучшие результаты дает формула

$$\log K_{\pi}' = -\frac{26\,000}{T} + 6,06, \text{ откуда } A_p = 119\,000 - 27,7 T. \text{ e}$$

По ним получаются:

T° :	298°	1 000°	1 561°	2 000°	2 500°
$\log K_{\pi}'$ по (d)	-79,57	-19,75	-10,43	-6,72	-4,05
$\log K_{\pi}'$ по (e)	—	-19,94	-10,60	-6,94	-4,34
вместо	-80,11	-20,09	-10,71	-7,03	-4,27

* § 138. Синтез аммиака и окиси азота.



Теплосемкости C_p — H_2 : $6,50 + 0,0009 T$; N_2 : $6,50 + 0,0010 T$; NH_3 : $8,04 + 0,0007 T + 0,0_{\text{b}}51 T^2$, откуда

$$\sum \nu C_p = 9,92 + 0,0023 T - 0,0_{\text{b}}102 T^2.$$

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_{p,0} + \int_0^T \sum \nu C_p,$$

на основании опытов Габера можно принять, что

$$\bar{Q}_p = 19\,000 + 9,92 T + 0,00115 T^2 - 0,0_{\text{b}}34 T^3,$$

тогда

$$\begin{aligned} \log K_{\pi}' &= -\int \left(\frac{19\,000}{4,573 T^2} + \frac{9,92}{1,986 T} + \frac{0,00115}{4,573} - \frac{0,0_{\text{b}}34 T}{4,573} \right) + \\ &+ \text{const} = -\frac{4154,8}{T} + 4,995 \log T + \\ &+ 0,000251 T - 0,0_{\text{b}}372 T^2 + \text{const}. \end{aligned}$$

Опытом найдено, что при $T = 673^{\circ}$, $\log K_{\pi}' = 3,74$. Подставив эти значения в предыдущее выражение, найдем $\text{const} = -4,21$; ряд вычислений даст среднюю величину $-4,201$, следовательно

$$\log K_{\pi}' = -\frac{4154,8}{T} + 4,995 \log T + 0,000251 T - 0,0_{\text{b}}372 T^2 - 4,201.$$

Образование аммиака — реакция экзотермическая; отрицательные значения A_p объясняются вычислением по формуле (273), где исходные парциальные давления H_2 , N_2 и NH_3 равны 1 ат; в этих условиях идет диссоциация NH_3 . Величина A_p зависит от исходных концентраций; возьмем в формуле

T	$T-273$	\bar{Q}_p	$\log K_{\pi}'$	A_p
573	300	24 422	2,05	— 5 372
673	400	25 161	3,74	— 11 498
773	500	25 708	4,83	— 17 074
873	600	26 275	5,67	— 22 635
973	700	26 609	6,35	— 28 255
1 123	850	26 775	7,15	— 36 719
1 273	1 000	26 478	7,77	— 45 232

$$A_p = RT [\sum \nu \ln P_i - \ln K_{\pi}']$$

$P_{H_2} = P_{N_2} = 1$ ат, тогда в равновесном состоянии, когда $A_p = 0$,

$$0 = RT [2 \log P_{NH_3} - \log K_{\pi}']$$

или

$$-\log P_{NH_3} = \frac{\log K_{\pi}'}{2};$$

% NH_3 в равновесной смеси.

$T-273$	атм								
	1	10	30	50	100	200 ¹	300	600	1000 ат
200°	15,30	50,66	67,56	74,38	81,54	85,8	89,94	95,37	98,29
300	2,18	14,73	30,25	39,41	52,04	62,8	70,96	84,21	92,56
400	0,48	3,85	10,15	15,27	25,12	36,3	47,00	65,20	79,82
500	0,129	1,21	3,49	5,56	10,61	17,6	26,44	42,15	57,47
600	0,049	0,49	1,89	2,25	4,52	8,25	13,77	23,10	31,43
700	0,0223	0,23	0,68	1,05	2,18	4,11	7,28	12,60	12,87
800	0,0117	—	0,35 ¹	—	1,15 ¹	2,24	—	—	—
900	0,0069	—	0,21 ¹	—	0,68 ¹	1,34	—	—	—
1 000	0,0044	—	0,13 ¹	—	0,44 ¹	0,87	—	—	—

так как при 300° $\log K_{\pi}' = 2,025$, то $\log P_{NH_3} = -1,025 = -2,975$; т. е. $P_{NH_3} = 0,0944 \cong 0,1$ ат. Следовательно, если

¹ Все данные при 1 и 200 ат и при 800, 900 и 1000° принадлежат Габеру и Рессиньолу, остальные — Дарсону и его сотрудникам.

парциальноо давление NH_3 в смеси меньше 0,1 давления H_2 и N_2 , то может происходить синтез NH_3 . Аналогичные расчеты для воды показывают, что синтез воды будет происходить даже в том случае, если парциальное давление водяного пара в несколько тысяч раз больше давлений H_2 и O_2 .

О влиянии давления на синтез аммиака см. § 92, где расчеты проведены для реакции $\frac{3}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ и где вычислены значения K_π , а не K_π' .

Приведенная здесь формула для $\log K_\pi'$ не единственная, напротив, если присчитать к ним приближенные формулы, то их много, что объясняется недостаточной точностью опытных данных. Например для \bar{Q}_p имеются данные: 11 890 (Томсен), 10 950 (Габер) и 12 200 (Бертло). Лучшие опытные данные по равновесию могут быть сведены в таблицу (см. табл. на стр. 301).

Если сделать расчет на $1\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$, то для

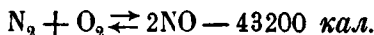
$$K_\pi = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

может быть получена формула

$\log K_\pi = \frac{2074,8}{T} - 2,4943 \log T + cT + 1,856 \cdot 10^{-7} T^2 + I$, где с изменением давления меняются только с и I.

<i>p</i> ат	10	30	50	100	300	600	1000
<i>c</i>	0	$-3,4 \cdot 10^{-3}$	$-1,256 \cdot 10^{-4}$	$-1,256 \cdot 10^{-4}$	$-1,256 \cdot 10^{-4}$	$-1,0836 \cdot 10^{-3}$	$-2,6833 \cdot 10^{-3}$
<i>I</i>	1,993	2,021	2,000	2,113	2,206	3,059	4,473

СИНТЕЗ ОКСИД АЗОТА



Опыты обычно производятся с воздухом; если принять приближенно его состав: O_2 — 21%, N_2 — 79% объемных, и обозначить через *x* парциальное давление NO в смеси, то

$$K_\pi' = \frac{(0,21 - \frac{1}{2}x)(0,79 - \frac{1}{2}x)}{x^2}.$$

По опытным данным Нернста и его сотрудников *x* равно $(T - 273)^\circ = 1538 \quad 1604 \quad 1760 \quad 1922 \quad 2307 \quad 2402 \quad 2927$

$x = 0,37 \quad 0,42 \quad 0,64 \quad 0,97 \quad 2,05 \quad 2,22 \quad (4,39 \text{ выч.})$.

Теоретически эта система должна быть очень простой, так как теплоемкости N_2 , O_2 и NO весьма близки друг к другу и

$\sum \nu C_p = 0$, кроме того $\sum \nu = 0$. Следовательно \bar{Q}_p не зависит от T , и формула (355b) переходит в очень простую формулу

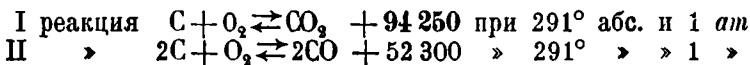
$$\log K_{\kappa'} = \frac{43\,200}{4,573 T} + \sum \nu C,$$

а по данным таблицы § 130 $\sum \nu C = -0,61$. Однако такая формула дает неудовлетворительные результаты, лучшие результаты получаются, если взять (подобрать) $\sum \nu C = 0,95$. Приближенная формула (356), принимающая вид $\log K_{\kappa'} = \frac{43\,200}{T}$, совсем неудовлетворительна. По Шиллингу

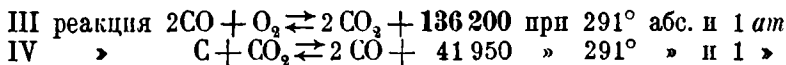
$$\log K_{\kappa'} = \frac{9\,397}{T} + 1,75 \log T - 0,00680 T + 0,0,297 T^2 - \\ - 0,0,442 T^3 - 1,6,$$

что наглядно показывает недостаточную точность опытных данных и фактическую сложность задачи.

*** § 139. Из теории горения угля.** Так как обычный уголь содержит ряд примесей, то для расчетов исходят из данных, относящихся к графиту; при переходе к углям необходимы поправки. Горение углерода может идти двояко:



Обе эти реакции практически идут до конца, и их равновесие непосредственно не может быть изучено. Опытом определена только теплота полного сгорания графита (94 250 кал). Условия равновесия изучаются для двух других реакций, диссоциации и восстановления углекислоты:



Третья реакция, направленная вправо, есть горение CO; для нее опытным путем определена теплота сгорания (136 200 кал); теплоты II и IV реакций вычислены из теплот I и III реакций.

а) III реакция: горение CO \rightleftharpoons диссоциация CO₂.
Теплоемкости C_p

$$\begin{array}{l} \text{N}_2 \text{ и CO} : 6,50 + 0,0010 T; \\ \text{CO}_2 : 7,0 + 0,0071 T - 0,0,186 T_2. \end{array}$$

$$\Sigma \nu C_p = 2 C_{p, \text{CO}} + C_{p, \text{O}_2} = 2 C_{p, \text{CO}_2} = 5,5 - 0,0112 T + \left. \begin{array}{l} \\ + 0,0,372 T^2. \end{array} \right\} \text{ а}$$

Следовательно

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_{p, 291} + \int_{291}^T (5,5 - 0,0112 T + 0,0,372 T^2) dT,$$

$$\left. \begin{array}{l} \bar{Q}_p = 136\,200 + 5,5 T - 0,0056 T^2 + 0,0,124 T^3 \Big|_{291}^T = \\ = 135\,043 + 5,5 T - 0,0056 T^2 + 0,0,124 T^3. \end{array} \right\} \text{ б}$$

По (352)

$$R \ln K_p' = -\frac{135\,043}{T} + 5,5 \ln T - 0,0056 T + 0,0,62 T^2 + I \quad \text{с}$$

или

$$\left. \begin{array}{l} \log K_p' = -\frac{29\,530,5}{T} + 2,769 \log T - 0,001225 T + \\ + 0,0,1356 T^2 + C. \end{array} \right\} \text{ д}$$

Вычисление C для диссоциации CO_2

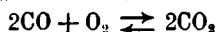
T°	$\log K_p'$ опыт.	$\log K_p' - C$ по (д)	C	Автор
1 395	- 11,845	- 13,907	+ 2,062	Лангмюр
1 400	- 11,785	- 13,830	+ 2,045	Нернст и Варгенберг
1 443	- 11,108	- 13,203	+ 2,095	Лангмюр
1 478	- 10,785	- 12,718	+ 1,933	Нернст и Варгенберг
1 481	- 10,940	- 12,678	+ 1,738	Лангмюр
1 498	- 10,280	- 12,451	+ 2,171	»
1 565	- 9,882	- 11,608	+ 1,726	»
1 823	- 7,496	- 8,952	(+ 1,456)	Левенштейн
2 640	- 2,174	- 4,001	+ 1,827	Бьеррум
2 879	- 0,627	- 3,081	+ 2,454	»
2 900	- 0,733	- 3,009	+ 2,276	»
2 945	- 0,127	- 2,853	+ 2,726	»
3 116	+ 0,448	- 2,303	+ 2,751	»
Среднее			2,150 (без данного при 1 823°)	

Бьеррум брал среднее между своими данными и дан-
ным Нернста и Вартенберга при 1478° ($C=2,165$),
Льюис и Рендалл брали среднее по данным до 2640°
($C=1,950$).

$I=4,573 C=9,832$. Из (с) следует, что

$$A_p = 135\,043 - 5,5 T \ln T - 9,832 T + 0,0056 T^2 - 0,062 T^3.$$

В табл. 2 \bar{Q}_p и $\log K'_p$ этой реакции вычислены по форму-
лам (b), (d); A_p вычислено по формуле $A_p = -4,573 \log K'_p$;
полученные данные расходятся с вычисляемыми по формуле
(e) в пределах ошибок вычислений, обуславливаемых округле-
ниями численных коэффициентов, особенно $\log K'_p$.



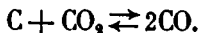
T°	\bar{Q}_p	$\log K'_p$, лп	A_p лп
298	+ 136 218	- 90,448	+ 123 258 кал
500	+ 136 548	- 50,017	+ 114 364 >
1 000	+ 136 183	- 20,163	+ 92 205 >
1 500	+ 134 878	- 10,275	+ 70 481 >
2 000	+ 133 563	- 5,382	+ 49 224 >
2 500	+ 133 168	- 2,468	+ 28,215 >
3 000	+ 134 623	- 0,521	+ 71,48 >
3 500	+ 140 858	+ 0,900	- 14 405 >
4 000	+ 146 803	+ 2,011	- 36 785 >

Бьеррум (по своим формулам) вычислил степени диссо-
циации CO_2 при разных температурах и давлениях, см. § 90
и 92.

Степени диссоциации в % (100 ат)

T°	0,1	1	10	100 ат
1 000	0,0531	0,0247	0,0114	0,0531
1 500	0,104	0,0483	0,0224	0,0104
2 000	4,35	2,05	0,960	0,445
2 500	33,5	17,6	8,63	4,09
3 000	77,1	54,8	32,2	16,9
3 500	93,7	83,2	63,4	39,8
4 000	97,9	93,9	83,4	63,8

β) Реакция IV: восстановление $\text{CO}_2 \rightleftharpoons$ разложение CO .



Теплоемкости CO и CO_2 даны выше: теплоемкость C_p графита равна $1,1 + 0,0048 T - 0,0,12 T^2$, следовательно

$$\sum \nu C_p = -4,9 + 0,0099 T - 0,0,306 T^2,$$

$$\bar{Q}_p = -41\,950 + \int_{298}^T (-4,9 + 0,0099 T - 0,0,306 T^2) dT$$

или

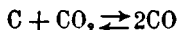
$$\bar{Q}_p = -40\,918 - 4,9 T + 0,00495 T^2 - 0,0,102 T^3; \quad a$$

$$R \ln K_p' = \frac{40\,918}{T} - 4,9 \ln T + 0,00495 T - 0,0,51 T^2 + I; \quad b$$

$$\left. \begin{aligned} \log K_p' &= \frac{8\,947,7}{T} - 2,4673 \log T + \\ &+ 0,0010824 T - 0,0,116 T^2 + C. \end{aligned} \right\} c$$

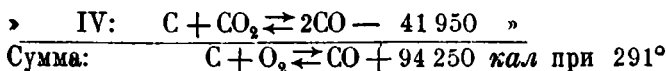
Эта реакция изучалась рядом исследователей (Будуар, Матсубара, Юшкевич и др.), но только опыты Rhead и Wheeler'a были проведены в условиях, при которых уголь был ближе к графиту, чем в других исследованиях. Применение формулы (с) к этим опытам дает $C = -2,772$ или $I = -12,676$. Следовательно из (b)

$$A_p = -40\,918 + 4,9 T \ln T + 12,676 T - 0,00495 T^2 + 0,0,51 T^3. \quad d$$



T°	\bar{Q}_p	$\log K_p', IV$	A_p, IV
298	-41 965	+ 21,462	-29 247 кал
500	-42 208	+ 8,977	-20 526 »
1 000	-41 888	- 0,25	+ 1 166 »
1 500	-40 573	- 3,270	+ 22 431 »
2 000	-39 078	- 4,724	+ 43 206 »
2 500	-38 168	- 5,519	+ 63 096 »
3 000	-38 608	- 6,126	+ 84 043 »

§ 140. Горение угля. а) Реакция III: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 136\,200 \text{ кал}$



и 1 ат, т. е. реакция I = III + IV.

Следовательно для этой реакции

$$\bar{Q}_I = \bar{Q}_{III} + \bar{Q}_{IV} \quad \text{и} \quad A_I = A_{III} + A_{IV}.$$

Из формул равновесия

$$K'_{III} = \frac{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2} \quad \text{и} \quad K'_{IV} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$$

следует, что

$$K'_I = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]} = K'_{III} K'_{IV}$$

или

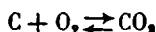
$$\log K'_I = \log K'_{III} + \log K'_{IV}. \quad \text{б}$$

По формулам (а) и (б) и данным § 139 получаем для реакции I:

$$\bar{Q}_p = 94\,125 + 0,6 T - 0,00065 T^2 + 0,0622 T^3.$$

$$\begin{aligned} \log K'_I = & -\frac{20\,582,8}{T} + 0,302 \log T - 0,000143 T + \\ & + 0,0724 T^2 - 0,622. \end{aligned}$$

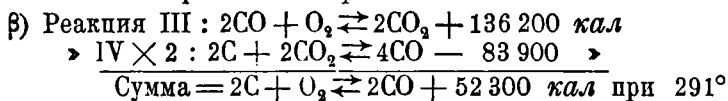
$$A_p = 94\,125 - 0,6 \ln T + 2,844 T + 0,00065 T^2 - 0,0611 T^3.$$



T°	\bar{Q}_p	$\log K_{p', I}$	$A_{p, I}$	$A_p/Q_p \cdot 100$
298	+ 94 250	- 63,986	+ 94 011	99,75
500	+ 94 290	- 41,040	+ 93 838	—
1 000	+ 94 300	- 20,418	+ 93 371	—
1 500	+ 94 305	- 13,545	+ 92 912	—
2 000	+ 94 485	- 10,106	+ 92 430	—
2 500	+ 95 000	- 7,987	+ 91 311	—
3 000	+ 96 015	- 6,647	+ 91,191	94,98

Эта таблица приводит к двум замечательным выводам. Значения $\log K_1'$ показывают, что при всех температурах вплоть до 3000° абс. горение угля идет практически сполна; $\log K_1' = -6,647$ означает, что при равновесии в системе $C + O_2$ концентрация кислорода даже при 3000° в миллионы раз меньше концентрации CO_2 .

Сравнение A_p и Q_p также обнаруживает замечательный факт: почти вся энергия горения может быть превращена в полезную работу, даже при 3000° этот процент высок, около 95. Работа тепловых двигателей далеко не использует этой возможности; одна из крупнейших задач техники — построение элемента, в котором эта реакция была бы источником электрической энергии.



и 1 ат, т. е. $\Pi = \text{III} + 2 \text{IV}$,

следовательно для этой реакции $2C + O_2 \rightarrow 2CO$,

$$\bar{Q}_{\Pi} = \bar{Q}_{\text{III}} + 2\bar{Q}_{\text{IV}} \quad \text{и} \quad A_{\Pi} = A_{\text{III}} + 2A_{\text{IV}}, \quad \text{а}$$

а из выражений для равновесия получим

$$K_{\Pi}' = K_{\text{III}}' K_{\text{IV}}'^2$$

или

$$\log K_{\Pi}' = \log K_{\text{III}}' + 2 \log K_{\text{IV}}'. \quad \text{б}$$

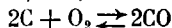
На основании (а) и (б) и данных § 139 находим, что для этой реакции (II)

$$\bar{Q}_p = 53\,207 - 4,3 T + 0,0043 T^2 - 0,08 T^3,$$

$$\log K_p' = \frac{11635,1}{T} - 2,1656 \log T +$$

$$+ 0,00094 T^2 - 0,07876 T^3 - 3,394.$$

$$A_p = 53\,207 + 4,3 \ln T + 15,52 T - 0,0043 T^2 + 0,08 T^3.$$



T°	\bar{Q}_p	$\log K_p'$	A_p
298	+ 52 288	- 47,524	+ 64 764
500	+ 52 032	- 32,063	+ 73 312
1 000	+ 52 407	- 20,673	+ 94 537
1 500	+ 53 732	- 16,815	+ 115 343
2 000	+ 55 407	- 14,830	+ 135 636
2 500	+ 56 832	- 13,506	+ 154 407
3 000	+ 57 407	- 12,773	+ 175 234

И здесь имеем огромное средство кислорода к углероду: при $3000^\circ \log K_p' = -12,773$; и еще более замечательный факт: полезная работа этой реакции превышает тепловой эффект, особенно при высоких температурах.

На рис. 60 показан ход максимальных работ обеих реакций I и II, из которого видно, что фактически при горении угля в равновесии с ним всегда будут находиться оба газа CO и CO₂, причем CO₂ больше при температурах ниже 1000°

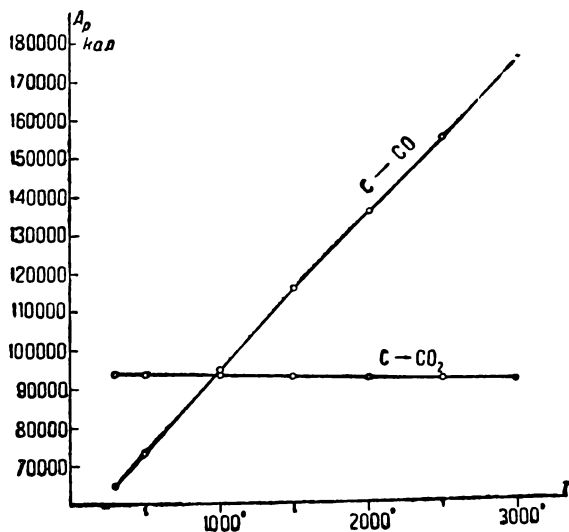
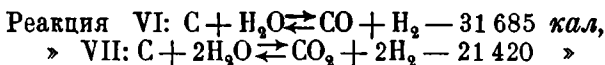


Рис. 60.

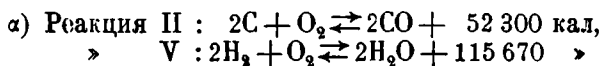
абс., выше этой температуры превалирует CO. По расчетам Шотки в случае воздуха (кислорода — 0,21 часть) концентрации CO и CO₂ над углем при разных температурах следующие:

T°	298°	500°	750°	1000°	2000°	3000° абс.
[CO]	$= 9 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,0175	0,276	0,347	0,347
[CO ₂]	= 0,210	0,210	0,199	0,053	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$

* § 141. Уголь и вода. Крупную роль в технике играют реакции между углем и водой:



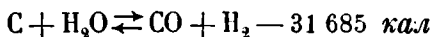
Реакция VI ведет к образованию богатого водяного газа — прекрасного газообразного топлива, реакция VII дает бедный водяной газ, являющийся источником технического получения водорода. Нетрудно видеть, что порознь эти реакции опытным путем не могут быть изучены, так как они идут одновременно; для выяснения условий, благоприятствующих той или другой реакции, мы должны к ним применить метод предыдущего параграфа.



Разность II — V = $2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2 - 63\,370 \text{ кал}$
или

$$\text{VI} = \frac{1}{2} (\text{II} - \text{V}); \quad \text{a}$$

следовательно для реакции VI



имеем

$$\bar{Q}_{\text{VI}} = \frac{1}{2} (\bar{Q}_{\text{II}} - \bar{Q}_{\text{V}}) \quad \text{и} \quad A_{\text{VI}} = \frac{1}{2} (A_{\text{II}} - A_{\text{V}}). \quad \text{b}$$

Из уравнений равновесия

$$K_{\text{VI}} = \sqrt{\frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{V}}}}$$

или

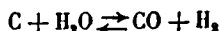
$$\log K_{\text{VI}} = \frac{1}{2} (\log K_{\text{II}} - \log K_{\text{V}}). \quad \text{c}$$

С помощью этих формул и данных предыдущих параграфов для реакции VI находим:

$$\bar{Q}_{p, \text{VI}} = -30\,825 - 3,09 T + 0,0005 T^2 + 0,0634 T^3.$$

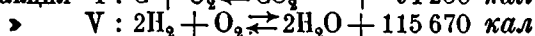
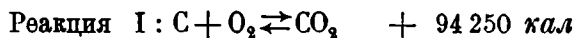
$$\begin{aligned} \log K_{p, \text{VI}} = & \frac{6\,740,5}{T} - 1,5561 \log T + 0,0001092 T_2 + \\ & + 0,0737 T^3 - 2,554. \end{aligned}$$

$$A_{p, VI} = -30\,825 + 3,09 T \ln T + 11,68 T - 0,0005 T^2 - 0,0617 T^3.$$



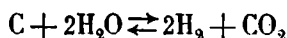
T°	\bar{Q}_p	$\log K_p'$	A
298	-31 690	+ 16,250	-22 145
500	-32 200	+ 6,790	-15 526
1 000	-33 075	- 0,335	+ 1 532
1 500	-33 175	- 2,755	+ 18 898
2 000	-32 285	- 3,954	+ 36 159
2 500	-30 110	- 4,592	+ 52 492
3 000	-26 415	- 5,058	+ 69 385

β) Переходим к реакции VII.



$$\text{Разность I - V = } C + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + CO_2 - 21\,420 \text{ кал = VII}$$

Итак для реакции



получаем, что

$$VII = I - V. \quad a$$

Следовательно для нее

$$\bar{Q}_{p, VII} = \bar{Q}_I - \bar{Q}_V \quad \text{и} \quad A_{VII} = A_I - A_V \quad b$$

$$K'_{VII} = \frac{K'_I}{K'_V}$$

или

$$\log K'_{VII} = \log K'_I - \log K'_V. \quad c$$

По этим формулам и прежним данным для реакции VII находим:

$$\bar{Q}_{p, VII} = -20\,731 - 1,28 T - 0,00395 T^2 + 0,0617 T^3.$$

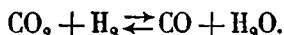
$$\log K'_{p, VII} = + \frac{4\,533,3}{T} - 0,6446 \log T - 0,038646 T - + 0,061858 T^2 - 2,336.$$

$$A_{p, VII} = -20\,731 + 1,28 T \ln T + 10,684 T + \\ + 0,00395 T^2 - 0,0,85 T_3.$$



T°	\bar{Q}_p	$\log K'_p$	A_p
298	-21 420	+ 11,038	- 15 042
500	-22 146	+ 4,603	- 10 525
1 000	-24 256	- 0,415	+ 1 897
1 500	-25 781	- 2,240	+ 15 365
2 000	-25 491	- 3,183	+ 29 112
2 500	-22 056	- 3,664	+ 41 888
3 000	-14 221	- 3,989	+ 54 726

Сравнение последних двух таблиц показывает, что при высших температурах провалпрует реакция VI, но сродства (A_p) обеих реакций так близки, что обе реакции должны были бы протекать одновременно приблизительно в равных размерах, если бы не было еще одной реакции VIII:



γ) Реакция VI : $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 - 31\,685 \text{ кал}$

» VII : $C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2 - 21\,420 \text{ кал}$

Разность VI - VII = $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O - 10\,265 \text{ кал}$,

т. е.

$$VIII = VI - VII.$$

Следовательно

$$\bar{Q}_{VIII} = \bar{Q}_{VI} - \bar{Q}_{VII} \quad \text{и} \quad A_{VIII} = A_{VI} - A_{VII}, \quad b$$

$$\log K'_{VIII} = \log K'_{VI} - \log K'_{VII}. \quad c$$

По последней формуле и предыдущим данным находим:

$$\log K'_{p, VIII} = + \frac{2\,207,2}{T} - 0,9115 \log T + \\ + 0,0009738 T - 0,0,1487 T^2 - 0,218. \quad \left. \right\} a$$

Мы видели, что непосредственно опытом могут быть изучены условия равновесия в реакциях III, IV и V; данные для остальных реакций получаются путем расчета. Но для конеч-

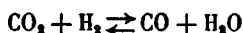
ного этапа реакции VIII опять возможна опытная постановка. Реакция $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ изучена Ганом; если мы приложим к его опытным данным формулу (d), вычисленную через ряд этапов, то увидим, что для удовлетворительных результатов надо в формуле (d) слегка изменить постоянную: вместо $-0,218$ надо *писать* $-0,098$, т. е. увеличить ее на $0,120$. Из просмотра табл. 1 в § 139 видно, что в одной из наших опорных формул для $\log K_p'$ диссоциации углекислоты постоянная равна $2,150 \pm 0,601$, следовательно поправка в $0,120$ в формуле (d) настоящего параграфа лежит глубоко в пределах ошибок опыта и поэтому вполне допустима. Формулу (d) мы переписываем так:

$$\log K_{p, \text{VIII}} = + \frac{2\,207,2}{T} - 0,9115 \log T + \left. \begin{aligned} &+ 0,0009738 T - 0,0,1487 T^2 - 0,098. \end{aligned} \right\} e$$

Значения $\log K_{p, \text{VIII}}$ по этой формуле и по опытным данным Гана следующие:

T°	959	1 059	1 159	1 259	1 278	1 359	1 478	1 678°
$\log K'$ опыт. =	+ 0,272	+ 0,076	- 0,078	- 0,196	- 0,210	- 0,298	- 0,328	- 0,396
$\log K'$ выч. =	+ 0,283	+ 0,093	+ 0,012	- 0,181	- 0,181	- 0,282	- 0,380	- 0,526

В табл. 3 \bar{Q}_p вычислены по (b), $\log K_p'$ по (e), A_p по формуле $A_p = -4,573 T \log K_p'$.



T°	\bar{Q}_p	$\log K_p'$	A_p
298	- 10 270	+ 5,33	- 7 263
500	- 10 054	+ 2,31	- 5 282
1 000	- 8 819	+ 0,20	- 915
1500	- 7 394	- 0,40	+ 2 744
2 000	- 6 794	- 0,62	+ 5 671
2 500	- 8 054	- 0,81	+ 9 260
3 000	- 12 194	- 0,95	+ 13 033

На рис. 61 нанесены максимальные работы A_p четырех реакций IV, VI, VII и VIII. В области около $1\,000^\circ$ абс.

средства во всех реакциях обращаются в пользу CO. Ниже этой области наименее эффективна реакция $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$, но при высших температурах она наиболее способствует образованию CO; влияние реакции VII, хотя и скромно, но несомненно. Этот рисунок наглядно показывает, что практически ценные реакции с образованием $CO + C_2$ или $CO_2 + H_2$ порознь идти не могут и что в смеси всегда будут CO, H_2 и CO_2 .

Рассмотренные здесь реакции важны не только для теории горения топлива, но и для теории металлургических процессов.

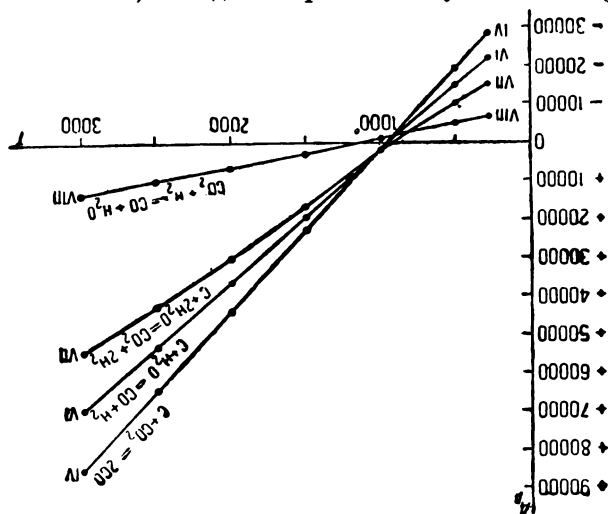


Рис. 61.

Вопросы о восстановлении окислов металлов окисью углерода или углем упираются с одной стороны в реакции между углем и кислородом, с другой стороны в реакции диссоциации металлургических окислов. Для изучения последних читатель отсылается к специальным руководствам (119).¹

ГЛАВА ДВАДЦАТАЯ.

О ТЕПЛОЕМКОСТЯХ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ.

§ 142. Теплоемкости газов с точки зрения кинетической теории. * Основным уравнением этой теории является

¹ W. Mathesius, *Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens*, Leipzig 1924.

М. М. Барнауков, *Металлургия стали*, Ленинград 1926.

уравнение:

$$pv = \frac{1}{3} Nm \sigma^2, \quad 359$$

где p — давление, v — объем газа, m — масса молекулы его, N — число молекул в данном количестве газа, G — средняя квадратичная скорость поступательного движения молекул.¹

Для единицы массы газа ($Nm = 1$), $v =$ удельному объему $=$
 $= \frac{1}{\text{плотность}} = \frac{1}{\rho}$, следовательно

$$pv = \frac{G^2}{3} \text{ или } p = \frac{\rho G^2}{3}, \quad 359a$$

а для моля газа ($Nm = M$)

$$pv = \frac{1}{3} MG^2 = RT. \quad 359b$$

Кинетическая энергия поступательного движения молекул на единицу массы равна $\frac{G^2}{2}$, на моль

$$U = \frac{NmG^2}{2} = \frac{MG^2}{2}.$$

Мы предполагаем здесь, что внутренняя энергия газа тождественна с энергией поступательного движения его молекул. Из сопоставления этой формулы с (359b) следует, что

$$U = \frac{3RT}{2}, \quad 360$$

откуда молекулярная теплоемкость газа*:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R = 1,5 \cdot 1,987 = 2,980 \text{ кал},$$

а

$$k' = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{2,98 + 1,987}{2,98} = 1,667.$$

Действительно, эти величины найдены на опыте для одно-

¹ Ср. А. Эйнштейн, лос. сит., §§ 8 — 10.

атомных газов, как аргон, гелий, пары ртути, и оказались независимыми от температуры вплоть до 3000° абс. Для гелия Шеель и Геузе нашли k' равным 1,660 при 18° и 1,673 при -180° , что указывает может быть на медленное убывание c_v при очень низких температурах.

Для газов, молекула которых содержит более одного атома, c_v всегда больше 2,98 и увеличивается с усложнением молекулы, а также с температурой.

§ 143. Теория Больцманна распределения энергий в газовых молекулах. Зависимость молекулярной теплоемкости от сложности молекул была объяснена Больцманном с помощью энергии вращения, присоединяющейся к энергии поступательного движения. В одноатомном газе энергия вращения отсутствует или постоянна; если центр тяжести «гладкого» атома совпадает с геометрическим центром шара, то энергия вращения не может изменяться при столкновениях. В двухатомном газе можно рассматривать оба атома как массивные частицы, неподвижно связанные на определенном расстоянии друг от друга. Вращение такой системы, построенной подобно гимнастической гире, может быть разложено на два вращения в перпендикулярных плоскостях, вращение же вокруг оси молекулы считается равным нулю. Распределение энергии между степенями свободы (f) такой системы дается *законом распределения Максвелля: кинетическая энергия распределяется поровну между всеми степенями свободы.*¹ Полная энергия одноатомной молекулы равна $\frac{3}{2}RT$ на моль и распределяется поровну на три степени свободы поступательного движения, откуда доля каждой степени свободы равна $\frac{RT}{2}$ на моль или $\frac{kT}{2}$ на молекулу ($k = \frac{R}{N_0}$, N_0 — Авогадрово число или число молекул в моле вещества). Новейшие определения дают $N_0 = 6,06 \cdot 10^{23}$, $R = 8,313 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{1^\circ}$, $k = 1,37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{1^\circ}$ (константа Больцманна).

Для гиреподобной двухатомной молекулы полная кинетическая энергия будет равна $\frac{3}{2}RT$ для трех поступательных степеней свободы и $\frac{2}{2}RT$ для двух вращательных или в сумме

¹ Степени свободы называются величины, определяющие положение тела в пространстве.

$\frac{5}{2} RT$. Тогда $c_v = \frac{5}{2} R = 4,97 \text{ кал}$, $c_p = 4,97 + 1,99 = 6,96$ и

$$k' = \frac{c_p}{c_v} = 1,40.$$

Двухатомные молекулы. На основании опытных данных двухатомные газы можно разбить на три группы:

а) водород, c_v которого меньше теоретической величины ($f = 5$, $c_v = 4,95$), соответствующей жесткой симметрической молекуле. У водорода c_v быстро уменьшается с температурой от 4,87 при 0° до 2,98 при -200° , сохраняя последнюю величину до самых низких исследованных температур (около 30° K);¹

б) группа двухатомных газов, включающая кислород, азот, окись углерода, окись азота и галогеноводороды, для которых c_v при обычных температурах почти совершенно точно равно теоретической величине и постоянно в широких пределах температур. Отдельные члены этой группы обнаруживают однако небольшие, но хорошо установленные отклонения в величине c_v ;

с) свободные галоиды, Cl_2 , Br_2 , I_2 , имеют гораздо большие величины c_v , приблизительно 6 при обычных температурах; при этом их теплоемкость зависит от температуры. Для этой группы $f = 6$. Поведение водорода не может быть объяснено с точки зрения теории равномерного распределения энергии.

Принято называть (неудачно) разность между c_v и 2,98 (поступательной энергией) внутренней энергией молекулы. Для нормальных двухатомных газов $c_v^{\text{int}} = 1,987 \text{ кал}$, что можно было бы объяснить и тем, что молекула в целом не имеет вращения, но оба атома совершают колебания вдоль оси. Однако это объяснение встречается с двумя затруднениями: 1) трудностью объяснить отсутствие вращения, 2) разницей между молекулами типов б) и с).

Многоатомные молекулы. Данные в этой области отличаются неполнотой; величины c_v зависят от температуры еще больше, чем у двухатомных молекул, но эта зависимость гораздо менее изучена. Приводим несколько типичных примеров (см. таблицу на стр. 318).

CO_2 и N_2O имеют практически одинаковые молекулярные теплоемкости. Если значение c_v^{int} уменьшить до вращательной части 2,98, то излишек можно считать мерой остаточной энергии, которая повидимому изменяется параллельно активности молекулы.

¹ О двух модификациях водорода см. Успехи физических наук X, 96 (1930).

Газ	Температура	c_v	c_v^{int}
CO ₂	17	6,76	3,78
SO ₂	13	7,27	4,29
NH ₃	14,5	6,71	3,78
N ₂ O	12	6,76	3,78

Переменность теплоемкости с температурой не является непреодолимым противоречием теории равного распределения энергии. Число степеней свободы изменяется для определенной молекулы лишь целыми числами, но в газе могут одновременно существовать молекулы с различными числами степеней свободы, и часть молекул будет обладать энергией выше среднего уровня. Число степеней свободы для газа, как целого, можно рассматривать, как непрерывно изменяющееся с температурой.

Подробное исследование показывает, что с помощью теоретической величины $\frac{df}{dT}$ можно объяснить экспериментальные результаты до самых низких температур, не прибегая к теории квантов. В таком случае однако необходимо приписать двухатомному водороду $f_0 = 3$, что соответствует одной поступательной энергии и трудно объяснимо без помощи причин, задерживающих вращение и постулируемых теорией квантов.

ИСТИННЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗОВ

Г а з	Температура	$\frac{c_p}{c_v}$	c_p	c_v
Аммиак	14,5	1,308	8,77	6,70
Сернистый газ	13,2	1,290	9,47	7,34
Угольный ангидрид	20	1,303	8,76	6,72
Кислород	20	1,3946	7,06	5,06
Азот	20	1,4045	6,92	4,93
Закись азота	12,6	1,302	8,80	6,76
Окись азота	7,6	1,400	6,99	4,99
Хлор	18	1,353	8,06	5,96

Азот

$$c_v = 4,817 + 0,00038 T + 0,0,28 T^2 \text{ (истинная)}$$

Температура	c_v	c_p	$\frac{c_p}{c_v}$
16,7	4,928	6,923	1,405
10)	4,962	6,953	1,402
200	5,003	6,992	1,398
300	5,044	7,032	1,394
400	5,085	7,073	1,391
500	5,127	7,114	1,388
600	5,170	7,157	1,385
700	5,213	7,200	1,381
800	5,258	7,245	1,378
900	5,301	7,288	1,375
1 000	5,345	7,332	1,372

Кислород

$$c_v = 4,982 + 0,00021 T + 0,0,555 T^2 \text{ (истинная)}$$

Температура	c_v	c_p	$\frac{c_p}{c_v}$
16,5	5,049	7,046	1,396
100	5,068	7,060	1,393
200	5,093	7,083	1,391
300	5,120	7,108	1,388
400	5,148	7,136	1,386
500	5,177	7,165	1,384
600	5,207	7,195	1,382
700	5,239	7,227	1,379
800	5,271	7,259	1,377
900	5,303	7,290	1,375
1 000	5,338	7,325	1,375

Воздух

$$c_v = 4,850 + 0,00035 T + 0,0,277 T^2 \text{ (истинная)}$$

Температура	c_v	c_p	$\frac{c_p}{c_v}$
15,3	4,953	6,948	1,403
100	4,984	6,975	1,400
200	5,022	7,011	1,396
300	5,060	7,048	1,393
400	5,097	7,084	1,390
500	5,137	7,124	1,387
600	5,177	7,164	1,384
700	5,216	7,203	1,381
800	5,257	7,244	1,378
900	5,300	7,287	1,375
1 000	5,343	7,330	1,372

§ 144. Теплоемкости твердых тел. Распространив теорию газов на твердые вещества, Больцманн получил, в согласии с законом Дюлонга и Пти, следующий результат: для твердых элементов атомная теплоемкость, т. е. произведение из удельной теплоемкости на атомный вес, равна 6,4. Твердые простые вещества состоят из атомов, колеблющихся около постоянных центров. Полная энергия является частью кинетической, частью потенциальной. Из конечной сжимаемости твердых тел следует, что атомы их удерживаются на малых расстояниях друг от друга силами двух родов: одни противодействуют сближению атомов, другие стремятся их сблизить. В нормальном состоянии эти силы находятся в равновесии.

Когда атом смещен из состояния равновесия на расстояние r , то силу, стремящуюся вернуть его в положение равновесия, можно считать пропорциональной смещению, т. е. равной

Ar . Потенциальная энергия смещенного атома равна $A \int_0^r r dr = \frac{Ar^2}{2}$. Предположив, что атом совершает круговое движение

около положения равновесия со скоростью v , получаем для центростремительной силы $\frac{mv^2}{r} = Ar$. Отсюда $\frac{1}{2} mv^2 = \frac{Ar^2}{2}$, т. е.

кинетическая энергия равна потенциальной. Представим себе твердое тело, соприкасающееся с одноатомным газом, и примем теорию равномерного распределения энергии при температурном равновесии. Число степеней свободы атома твердого тела равно 3, кинетическая энергия на моль $= \frac{3}{2} RT =$ потенциальной энергии, следовательно полная энергия $= 3 RT = U$. Тогда

$$c_v = 3 R = 3 \cdot 1,987 = 5,96 \text{ кал,}$$

величина близкая к опытной величине $c_v = 6,4$.

Теория Больцманна встречает следующее возражение: при очень низких температурах колебания невелики и пропорциональность между силой и смещением должна точно соблюдаться. На самом же деле атомные теплоемкости, вместо того чтобы приблизиться при низких температурах к величине 5,96, становятся гораздо меньше и вероятно совершенно исчезают при абсолютном нуле; так для алмаза атомная теплоемкость исчезает при 30° абс.

§ 145. Понятие о квантах. Теплоемкость одноатомного твердого тела. Исследуя обмен энергий между излучением и материей, Планк в 1900 г. пришел к заключению, что энергия линейного резонатора, состоящего из подвижного электрического заряда, который заставляют колебаться электрические поля сталкивающихся с ним волн, увеличивается скачками на целые кратные величины $\epsilon = h\nu$, где h — универсальная постоянная и ν — частота колебаний. Количество энергии $h\nu$ называется *квантом энергии*, соответствующим частоте ν .

Для нашей цели квантовую гипотезу можно сформулировать так: резонатор может поглощать или выделять энергию лишь целыми кратными кванта ϵ .

Величина h , или постоянная Планка, в абсолютных единицах (эрг \times секунда) равна $6,55 \cdot 10^{-27}$; определение этой величины см. руководства по физике.

Гипотеза квантов была впервые приложена к твердому телу Эйнштейном. Нижеприведимое изложение принадлежит Чапману; остальные методы слишком сложны для нашей книги.

* Допустим, что атом колеблется вдоль прямой, которая может быть принята за ось координат, с частотой ν : такое образование называется линейным осциллятором (вибратором, резонатором). Пусть имеются несколько таких осцилляторов; по основному постулату квантовой теории они могут обладать и обмениваться только порциями (квантами) энергии $0, h\nu, 2 h\nu, 3 h\nu, \dots n h\nu$, где n — целое число. Пусть i_0 — число атомов

с нулевой энергией, i_E — число атомов с энергией $E = nh\nu$; между ними происходит процесс аналогичный химическому:



где A_0 — атом с нулевой энергией, A_E — атом с энергией E . По аналогии с химической обратимой реакцией мы рассматриваем E как Q — теплоту реакции — и применяем к этому процессу уравнение (274), причем i_0 и i_E принимаем за концентрации. Тогда

$$\frac{d \ln \frac{i_E}{i_0}}{dT} = \frac{Q}{RT^2} = \frac{nh\nu}{kT^2};$$

здесь мы разделили Q и R на число атомов в моле и получили таким образом энергию атома $E = nh\nu$, а $k = R/N_0 =$ постоянной Больцмана. После интегрирования получаем

$$\ln \frac{i_E}{i_0} = -\frac{nh\nu}{kT} + \ln C,$$

где $\ln C$ — постоянная интегрированная; последнее уравнение можно переписать так:

$$i_E = C i_0 e^{-nx}, \quad 361$$

где

$$x = \frac{h\nu}{kT}. \quad 362$$

Ча n мен принимает $C = 1$; впрочем для дальнейшего определенного значения C не требуется.

Различные осцилляторы обладают разными энергиями; вычислим среднюю энергию линейного осциллятора. При $n = 0$, энергия $E = 0$, число таких осцилляторов по (361) равно i_0 ; при $n = 1$, $E = h\nu$: число осцилляторов $i_0 e^{-x}$, их общая энергия $h\nu i_0 e^{-x}$; при $n = 2$, $E = 2h\nu$, число осцилляторов $i_0 e^{-2x}$, их общая энергия $2h\nu i_0 e^{-2x}$ и т. д. Очевидно, что средняя энергия осциллятора равна

$$\begin{aligned} & \frac{h\nu i_0 e^{-x} + 2h\nu e^{-2x} + 3h\nu e^{-3x} + \dots}{i_0 + i_0 e^{-x} + i_0 e^{-2x} + i_0 e^{-3x} + \dots} = \\ & = h\nu e^{-x} \cdot \frac{1 + 2e^{-x} + 3e^{-2x} + \dots}{1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots} = \\ & = h\nu e^{-x} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots) = \\ & = h\nu e^{-x} \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{h\nu}{e^x - 1} \quad (\text{формула Планка}) \end{aligned}$$

Атом, колеблющийся по всем направлениям, может быть заменен тремя линейными осцилляторами, следовательно его средняя энергия равна $3 \frac{h\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}$, откуда энергия грамм-атома

$$U = 3N_0 \frac{h\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}. \quad 363$$

Это формула Эйнштейна. Вводим обозначение Нернста:

$$\frac{h}{k} = \beta = 4,77 \cdot 10^{-11}; \quad h = \frac{R\beta}{N_0},$$

тогда *

$$U = \frac{3R\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}. \quad 363a$$

Кинетическая энергия, приходящаяся на каждую степень свободы, равна $\frac{R}{2} \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}$, в то время как по теории равного

распределения она равна $\frac{RT}{2}$. Когда $\frac{\beta\nu}{T}$ очень мало, то

$$e^{\frac{\beta\nu}{T}} = 1 + \frac{\beta\nu}{T} \quad \text{и} \quad \frac{R}{2} \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} = \frac{RT}{2}$$

приблизительно в согласии с законом Дюлонга и Пти. Дифференцируя (363a) по T , получаем:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3R \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \quad 364$$

При очень малом $\frac{\beta\nu}{T}$, c_v становится равным $3R$ (закон Дюлонга и Пти).

Когда $\frac{\beta\nu}{T}$ очень велико, (364) можно переписать так:

$$c_v = 3R \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}\right)^2} = \frac{3R(\beta\nu)^2}{T^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}.$$

Но

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(T^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}} \right) = \lim \left[T^2 + T\beta\nu + \frac{(\beta\nu)^2}{2!} + \frac{(\beta\nu)^3}{T \cdot 3!} + \dots \right] = \infty,$$

следовательно

$$\lim_{T \rightarrow 0} (c_v) = 0. \quad 365$$

§ 146. Результаты опытных определений теплоемкостей твердых тел. Уравнение (50а) определяет разность между c_p и c_v через коэффициенты сжатия. Но величины α и μ неизвестны для низких температур, поэтому большей частью пользуются эмпирическим уравнением:

$$c_v = c_p - 0,0214 c_p^2 \frac{T}{T_m},$$

где T_m — абсолютная температура плавления. В большинстве случаев достаточна следующая формула ($A = \text{const}$):

$$c_v = c_p - AT^{3/2}.$$

Насколько формула Эйнштейна согласуется с опытом, показывает следующая таблица.

Медь
 $\beta\nu = 240$

T	c_v набл.	c_v вычисл.
88	3,38	3,31
33,4	0,538	0,234
22,5	0,223	0,023

Теоретическая формула дает слишком быстрое падение c_p с температурой.

Линдемани нашел, что средний коэффициент термического расширения металлов находится при низких температурах в постоянном отношении к атомной теплоемкости: это указывает на то, что $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ стремится к нулю при $T = 0$.

Нернст и Линдемани предложили для c_v полуэмпирическое уравнение:

$$c_v = \frac{3}{2} R \left[\left(\frac{\beta\nu}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1 \right)^2} + \left(\frac{\beta\nu}{2T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1 \right)^2} \right] \quad 366$$

хорошо согласующееся с опытными данными:

$$\text{KCl, } \nu = 218^1$$

Γ	c_{ν} набл.	c_{ν} вычисл. по форм. Эйнштейна	c_{ν} вычисл. по форм. (366)
33,1	6,16	5,90	6,06
86	4,36	3,54	4,45
52,8	2,80	1,70	2,97
30,1	0,98	0,235	1,23
22,8	0,58	0,039	0,61

Наиболее удовлетворительным является уравнение Дебая рассматриваемое в § 148. В нем использована мысль о большем чем одна, числе частот [в (366) введены две частоты], но при этом формула Дебая имеет теоретическое (а не эмпирическое) основание.

§ 147. Определение атомной частоты. Сочетание кванта $h\nu$ с атомами предполагает существование характерной для последнего частоты, которую можно назвать *атомной частотой*. Для определения ν пользовались различными методами.

1. Из теплоемкостей. Величина ν , дающая наилучшие результаты в уравнениях теплоемкости (364) и (366), может быть принята за атомную частоту.

2. Метод остаточных лучей. Согласно новым взглядам на кристаллическую структуру в кристаллической решетке например NaCl в качестве независимых единиц фигурируют ионы, а не атомы. Эти ионы могут колебаться в переменных электрических полях, какими являются по Максвеллу свет и лучистая теплота. Для определенной частоты в падающем излучении мы должны ожидать резонанс и сильное отражение. Такие излучения известны под названием остаточных лучей (Reststrahlen), так как они остаются после последовательных отражений инфракрасного излучения от большого числа граней кристаллов твердого тела. Этим методом пользовался главным образом Рубенс со своими сотрудниками. Значения ν , полученные таким способом, хорошо согласуются с найденными из теплоемкостей (см. таблицу в § 146).

Упругие свойства. Эйнштейн вывел формулу:

$$\nu = 2,8 \cdot 10^7 A^{-1/2} \mu^{-1/2} \rho^{-1/2},$$

¹ Определено по методу остаточных лучей Рубенсом и Дольнаголом.

где A — атомный вес, μ — коэффициент сжатия, ρ — плотность. По Линдемманну численная константа равна не 2,8, а 3,58. Величины, найденные по этой формуле, также находятся в согласии с найденными из теплоемкостей.

4. Точка плавления. Изящный метод определения ν дан Ф. А. Линдемманном (1910). Он предполагает, что при температуре плавления амплитуды атомных или молекулярных колебаний становятся так велики, что частицы сталкиваются и обмениваются энергиями (см. ниже).

Если ν — частота атома (полного периода), то

$$v = 2\pi r_0 \nu,$$

где v — скорость, r_0 — радиус окружности, по которой движется атом при температуре плавления. Средняя энергия атома (кинетическая + потенциальная) равна (§ 144): $mv^2 = 4m\pi^2 r_0^2 \nu^2$.

Она же получается приближенно и из (363а): $\frac{3k\beta\nu}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)} =$

$= 3kT_0$, так как $\frac{\beta\nu}{T}$ мало в точке плавления T_0 . Следовательно

$$4m\pi^2 r_0^2 \nu^2 = 3kT_0,$$

или

$$\nu = \text{const} \sqrt{\frac{T_0}{mr_0^2}}.$$

В твердом теле мы можем принять атомный объем v пропорциональным r_0^3 ; тогда константа определяется из данных для одного какого-нибудь элемента, например Ag . Таким образом

$$\nu = 2,80 \cdot 10^{13} \sqrt{\frac{T_0}{Av^{2/3}}},$$

где A — атомный вес.

Хонда принимает константу равной $3,08 \cdot 10^{13}$. Он допускает в твердом теле линейные колебания и приписывает

каждому атому энергию $\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ или $\frac{R\beta}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}$ на моль. Резуль-

таты совпадают с полученными из теплоемкостей. Предполагается, что вращательная энергия в твердых телах мала, за исключением очень высоких температур; при плавлении молекулы удерживают всю присущую им энергию и кроме того

получают вращательную энергию, соответствующую двум или трем степеням свободы, на каждую степень по $\frac{1}{2}h\nu$. Полная энергия, поглощаемая при плавлении, равна $N_0 h\nu = U$ или $\frac{3}{2}U$, смотря по тому, имеют ли жидкие молекулы ось симметрии или нет. Таким образом $ML_f = \frac{1}{n}U$, где $n=2$ или 3 .

Величина U вычисляется по приведенной выше формуле с ν , полученным из формулы Линдемманна. Интересно отметить, что, хотя n равно 2 для многих элементов, для некоторых, например цинка, считаемых обычно за одноатомные, получается $n=3$. Хонда получил для большого числа элементов и соединений прекрасные совпадения, хотя для некоторых из последних n положено равным например 6 для KF 7 для $PbCl_2$, т. е. гораздо больше 3.

Следующая таблица дает результаты некоторых вычислений.

Вещество	M	$\frac{ML_f}{\text{набл.}}$	T	$\nu \cdot 10^{-13}$	$\beta\nu$	$\frac{U}{2T}$	$\frac{ML_f}{T}$	n
Водород	2	16	14	2,669	129,8	0,0247	1,14	4,6
Азот	28	192	62,5	1,402	68,17	0,645	3,07	4,8
Хлор	70	814	169,5	1,578	76,72	0,835	4,790	5,7
Ртуть	200	550	234,3	1,361	61,19	0,89	2,34	2,6
Бром	159,8	1 293	265,7	1,069	51,95	0,99	4,879	5
Иод	254	1 487	386,5	1,023	49,75	0,944	3,84	4
Калий	39	574	336,5	2,53	123	0,875	1,71	1,9
Натрий	23	632,5	371	2,921	142,1	0,86	1,68	1,9
Свинец	207	1 118	600	1,99	96,8	0,934	1,86	2,0
Едкий натр	40	1 610	633	4,601	223,8	0,868	2,543	2,9
Фтористый калий	58	6 275	1 133	4,737	230,3	0,92	5,525	6,0
Бромистое серебро	187	2 370	703	1,92	93,4	0,945	1,89	2,0
Хлористый свинец	178	5 150	764	1,40	65,1	0,955	6,67	7,0
Хлористый барий	208,3	5 581	1 232	1,900	92,39	0,96	4,471	4,7
Уксусная кислота	60,03	2 641	289,7	1,757	85,43	0,888	10,91	12,3
Бензол	78	2 340	278,5	1,306	63,5	0,909	8,5	9,4
Бензофенон	182	3 950	321	0,7447	36,20	0,9515	12,28	12,9
Нафталин	128,1	4 483	5 353	1,064	51,71	0,941	12,70	13,5
Фенол	94	2 735	313	1,261	61,31	0,923	7,49	9,1

§ 148. Теория твердого состояния Дебая. В теории твердого состояния, данной Дебаем, на атомомолекулярную структуру вещества не обращается внимания, и запас тепла рассматривается как энергия упругих волн, длина которых велика по сравнению с расстоянием между атомами. Имеется не одна характерная частота, а целый спектр частот, резко обрывающийся на максимальной атомной частоте ν_m , заданной размерами атомов.

Число колебаний, имеющих частоту между ν и $\nu + d\nu$ в единице объема, принято равным:

$$dz = A\nu^3 d\nu,$$

где A — постоянная величина. По классической теории энергия, связанная с каждым видом колебаний, равна RT/N_0 , следовательно

$$U = 3RT = \frac{RTA}{N_0} \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = RTA \frac{\nu_m^3}{3N_0},$$

откуда

$$A = 9 \frac{N_0}{\nu_m^3}.$$

По квантовой теории каждый вид колебаний связан с энергией $\frac{R\beta\nu}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)N_0}$: это выражение должно заменить RT/N_0 в

предыдущем, но постоянная A сохраняет вычисленное значение, так как предыдущие формы справедливы в предельном случае. Таким образом

$$U = \frac{RA}{N_0} \int_0^{\nu_m} \nu^2 \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} d\nu = \frac{9R}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{\beta\nu^3}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} d\nu.$$

Положим

$$\frac{\beta\nu}{T} = x \text{ или } \nu = \frac{xT}{\beta}, \text{ откуда } d\nu = \frac{Tdx}{\beta}$$

тогда

$$U = 9RT \left(\frac{T}{\beta\nu_m}\right)^3 \int_0^{\frac{xT}{\beta\nu_m}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

* Обозначим $\beta\nu_m = \theta = \frac{h\nu_m}{k}$ в силу (363); эта величина по Дебая называется «характеристической температурой», она равна максимальному кванту энергии, деленному на постоянную Больцманна. Очевидно, что $x_m = \frac{\beta\nu_m}{T} = \frac{\theta}{T}$ и что предыдущее выражение можно переписать так:

$$U = 9RT \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad 367a$$

При очень низких температурах $\frac{\theta}{T}$ принимает большие значения, и интеграл в данном выражении приближается к предельному $\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} = 6,4938$,¹ и (367a) переходит в

$$U = 9RT \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \frac{\pi^4}{15} = 58,45 \cdot RT \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = aT^4. \quad 368$$

Отсюда теплоемкость

$$c_v = \frac{12R\pi^4}{5\theta^3} T^3 = a'T^3, \quad 369$$

где a и a' — постоянные (закон Дебая).

Твердые тела, механические и термические свойства которых в непосредственной близости к абсолютному нулю не зависят от температуры (§ 134), а при несколько высших температурах подчиняются закону Дебая (369), называются *идеальными твердыми телами*; правильнее было бы говорить, что они в указанных условиях находятся в идеальном твердом состоянии.

Насколько закон Дебая оправдывается на опыте, видно из следующей таблицы:

¹ Решение и свойства этого интеграла см. А. Наас (14), том II, стр. 218—219,

изд. 1921. Использование $\int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ см. В. Нернст (121, рус. пер.), стр. 86.

Теплоемкости Cu и Si

Cu			Si		
T°	c_v оп.	$c_v = 1,35 \cdot 10^{-5} T^2$	T°	c_v оп.	$c_v = 0,387 \cdot 10^{-5} T^2$
14,5	0,040	0,041	20,1	0,031	0,031
15,6	0,051	0,051	24,0	0,053	0,053
17,2	0,069	0,069	28,2	0,086	0,086
20,2	0,115	0,112	33,7	0,152	0,148
20,75	0,122	0,120	39,7	0,248	0,236
25,4	0,234	0,222	44,6	0,352	0,343
(27,2)	0,320	0,287)	(53,1	0,548	0,580)

Из таблицы видно, что области температур, в пределах которых для разных тел применим закон Дебая, различны, а из (367а — 369) следует, что U и c_v для всех веществ выражаются функцией одного и того же вида от $\frac{T}{\theta}$ или $\frac{\theta}{T}$. Очевидно, что надо сравнивать свойства тел не при одинаковых T , а при одинаковых $\frac{T}{\theta}$ для них. Теплоемкость твердых тел может быть представлена из (367а) так:

$$c_v = 3Rf\left(\frac{\theta}{T}\right) = 5,96 f\left(\frac{\theta}{T}\right), \quad 370$$

где под знак f входят и постоянные*. Значения $f\left(\frac{\theta}{T}\right)$ при различных значениях $\frac{T}{\theta} = \frac{T}{\beta\nu_m}$ приведены ниже:

$\frac{T}{\theta}$	$f\left(\frac{\theta}{T}\right)$	$\frac{T}{\theta}$	$f\left(\frac{\theta}{T}\right)$	$\frac{T}{\theta}$	$f\left(\frac{\theta}{T}\right)$
∞	1,000	0,8	0,926	0,20	0,369
4	0,997	0,7	0,904	0,15	0,213
3	0,994	0,6	0,872	0,10	0,0758
2	0,988	0,5	0,825	0,075	0,0328
1,5	0,978	0,4	0,745	0,050	0,00974
1	0,952	0,3	0,607	0,025	0,00122
0,9	0,941	0,25	0,503	0,000	0,000

Величины θ равны: для Al — 398, Cu — 315, Ag — 215, Pb — 88, алмаза — 1860.

Кривая на рис. 62 изображает теоретические величины атомных теплоемкостей, найденные из $f\left(\frac{\theta}{T}\right)$; значки \cdot , Δ и \times указывают величины, найденные на опыте из удельных теплоемкостей алмаза, меди и серебра.

* Величина θ , связанная с максимальной атомной частотой, подбирается эмпирически из опытных данных теплоемкостей. Оказывается, что для ряда твердых веществ достаточно одного

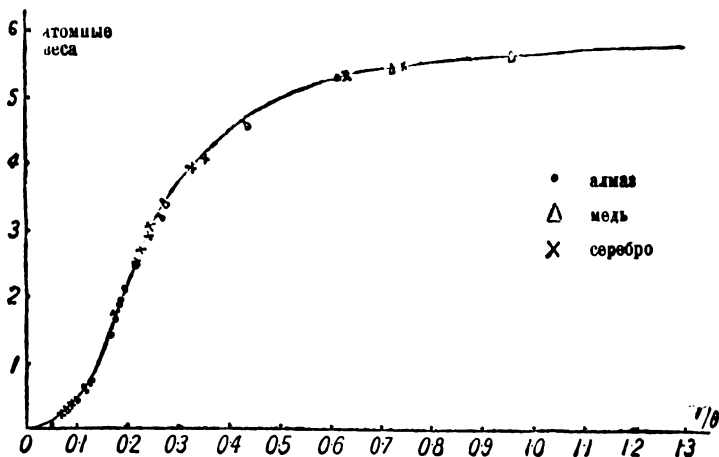


Рис. 62.

значения θ , чтобы выразить ход теплоемкостей до сравнительно высоких температур уравнением (369). Такие вещества называются *простыми телами*. Для ряда других веществ, называемых *сложными твердыми телами*, применим тот же закон, если принять два или несколько значений θ ; так для ϵ_0 серы принимается на одну четверть $\theta = 74$ и на три четверти $\theta = 510$. *

§ 149. Приложение квантовой теории к газам. Энергию многоатомной газовой молекулы можно, в общем случае, разделить на три части: 1) на кинетическую энергию поступательного движения молекулы в целом, 2) на вращательную энергию молекулы в целом и 3) на энергию колебаний атомов внутри молекулы.

Обычно предполагают, что поступательная кинетическая энергия даже для наиболее сложных молекул выражается через

$\frac{3}{2} RT$ (§ 142). По теории равномерного распределения вращательная энергия двухатомной молекулы выражается через RT (§ 143), и если колебание является простым гармоническим (средняя потенциальная энергия равна средней кинетической энергии § 144), то энергия их также выражается через RT . Полная энергия в таком случае будет равна:

$$E = \frac{3}{2} RT + RT + RT = \frac{7}{2} RT,$$

откуда

$$c_v = \frac{7}{2} R = 6,93 \text{ кал.}$$

Такой величиной теплоемкости не обладает ни один двухатомный газ. Можно предположить, что энергия колебаний возрастает квантами, и тогда [ср. (364)]

$$c_v = 3 \frac{R}{2} + R \frac{e^x x^2}{(e^x - 1)^2} \quad 370a$$

$\left(x = \frac{\beta\nu}{T}\right)$ в отсутствии вращения и

$$c_v = 3 \frac{R}{2} + 2 \frac{R}{2} + R \frac{e^x x^2}{(e^x - 1)^2} \quad 370b$$

в случае наличия вращения.

Бьеррум приложил уравнение (370a) к водороду и азоту при высоких температурах и получил очень хорошие результаты. Еще лучшие результаты получены при использовании для последнего члена функции Нернста-Линдемманна (366). В случае трехатомных молекул (H_2O , CO_2), Бьеррум принимает три частоты: ν_1 , ν_2 , ν_3 , и (в виду наличия трех степеней свободы для вращения) пишет формулу

$$c_v = 3 \frac{R}{2} + 3 \frac{R}{2} + R \sum_{\nu_1}^{\nu_3} \frac{e^x x^2}{(e^x - 1)^2}$$

или аналогичную формулу с функцией Нернста-Линдемманна в последнем члене. Для CO_2 частота колебаний двух кислородных атомов ν_1 была принята равной $0,21 \cdot 10^{14}$; для частоты колебаний двух кислородных атомов относительно атома

углерода, $\nu_2 = \nu_3 = 0,48 \times 10^{14}$. Величины, найденные из инфракрасных спектров поглощения, с длинами волн: $\lambda_1 = 14,7 \mu$ ($\mu = 0,001 \text{ м.м.}$), $\lambda_2 = 4,3 \mu$ и $\lambda_3 = 2,7 \mu$ ($\nu = \frac{\lambda}{3} \cdot 10^{14}$), дали также хорошие результаты. Все частоты имеют приблизительно одну и ту же очень большую величину 10^{14} .

Первое приложение теории квантов к вращательной энергии молекул было сделано Нернстом. Нернст предположил, что энергия вращения газовой молекулы может быть представлена формулой Эйнштейна, но при этом частота вращения пропорциональна квадратному корню температуры, как в классической теории: $\beta\nu = a\sqrt{T}$, где a — константа.

Эйкен определил теплоемкость водорода при постоянном объеме и низких температурах и выразил результаты с помощью формулы Эйнштейна ($f = \text{число степеней свободы} = 2$) при постоянной частоте $\beta\nu = 430$:

$$c_v^{\text{int}} = R x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}, \text{ где } x = \frac{\beta\nu}{T}.$$

Нернст принимает $\beta\nu = 450$. Постоянная величина $\beta\nu$ соответствует не вращательному движению, а колебательному. Из вычислений Эйкена следует, что формула Эйнштейна с $\beta\nu = 430$ дает слишком высокие результаты при низких температурах и слишком низкие при высоких. Еще худшие результаты получаются при применении формулы Нернста-Линдемманна с 570. Из этих результатов вытекает вероятность того, что энергия здесь имеет колебательный характер, тем более, что Нернст показал, что для твердых тел молекулярные движения выражаются лучше формулой Нернста-Линдемманна (или еще более точно формулой Дебая), тогда как атомные колебания выражаются формулой Эйнштейна.

Попытка дать теорию вращательной энергии исключительно на основе квантовой гипотезы была сделана Эйнштейном и Штером; результаты этой попытки следует признать неудовлетворительными вследствие того, что постоянные частоты уравнения Планка заменяются в ней средней частотой вращения, зависящей от температуры.

Теории Эренфеста и Рейхе, рассматривающие молекулы как тела, вращающиеся вокруг или постоянной оси (одна степень свободы), или около свободной оси (две степени свободы), приводят только к частичным успехам.

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.

К ГЛАВЕ ПЕРВОЙ.

Теплоемкости и скрытые теплоты.

Стр. 22.

$$1. \bar{c} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (a + bt + ct^2) dt = a + \frac{b}{2} (t_2 + t_1) + \frac{c}{3} (t_2^2 + t_1 t_2 + t_1^2) =$$

$$= 0,12151 \frac{\text{кал}}{1^\circ}.$$

$$2. Q_1 = 1000 \bar{c} (t_2 - t_1) = 1000 [a(t_2 - t_1) + b(t_2 - t_1) t_2] = 118,48; Q_2 =$$

$$= 1000 L = 43000; Q = Q_1 + Q_2 = 161,48 \text{ кал.}$$

$$3. \bar{c} = \frac{Q}{T - T_0} = 0,03159 + 5,8468 \cdot 10^{-6} T; c_{30} = 0,03336 \frac{\text{кал}}{1^\circ}.$$

$$4. c_p = \frac{C_p}{M} = 3,224 = 0,4464 T; Q = 50 \int_{273}^{773} c_p dT = 86440 \text{ кал.}$$

$$5. c_p = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(c_p t)}{dt} = 0,2028 + 0,01384 t - 0,07501 t^2; c_{p,300} = 0,2845;$$

$$M c_p = 8,9232 + 0,0060896 t - 0,072044 t^2 = 7,09645 + 0,0072392 T -$$

$$- 0,072044 T^2; (T = t + 273).$$

$$6. \bar{c} = \frac{1}{100} \int_0^{100} c dt = 0,0931 (\text{Cu}); 0,0304 (\text{Pb}); 0,0929 (\text{Zn}); 0,0558 (\text{Cd})$$

$$\frac{\text{кал}}{1^\circ}.$$

$$7. Q = \frac{m}{M} \int_{15}^{1000} c_v dt = 16750 \text{ кал.}$$

$$8. c_p = a + bt + et^2; \text{ решаем три уравнения с неизвестными } a, b \text{ и } e:$$

$$c_p = 0,1952 + 0,02165 t + 0,045 t^2; C_p = M c_p = 8,5888 + 0,29526 t +$$

$$+ 0,0422 t; \bar{c}_p (200^\circ - 100^\circ \text{ К}) = \frac{1}{(-73) - (-173)} \int_{-173}^{-73} C_p dt = 7,456 \frac{\text{кал}}{1^\circ}. Q =$$

$$= \int_{100}^{200} C_p dt = 1914 \text{ кал}$$

t°	$1 + 0,04t$	\bar{c}_p воздуха	\bar{c}_p вод. пара
270	1,0108	0,2380	0,4617
440	1,0176	0,2396	0,4691
620	1,0248	0,2413	0,4771
820	1,0328	0,2432	0,4859

Зависимость \bar{c}_p от t охватываем уравнением $\bar{c}_p = a + bt$ по методу наименьших квадратов:

$$\Sigma(\bar{c}) = na + b\Sigma(t)$$

$$\Sigma(\bar{c}t) = a\Sigma(t) + b\Sigma(t^2)$$

N	t	$\bar{c}_{\text{опыт.}}$	$\bar{c}t$	t^2	$\bar{c}_{\text{выч.}}$
1	270	0,4617	124,659	72 900	0,4617
2	440	0,4691	206,404	193 600	0,4692
3	620	0,4771	295,802	384 400	0,4771
4	820	0,4859	398,438	672 400	0,4859
$n=4$	$\Sigma(t) = 2 150$;	$\Sigma(\bar{c}) = 1,8938$;	$\Sigma(\bar{c}t) = 1 025,303$;	$\Sigma(t^2) = 1 323 300$	

$$1,8938 = 4a + 2 150b,$$

$$1,025,303 = 2 150a + 1 323 300b,$$

откуда $a = 0,44978$; $b = 0,044046$; искомое уравнение: $\bar{c}_p = 0,44978 + 0,044046t$; данные последней графы вычислены по этому уравнению

$$Q = \bar{c}_p(t - t_0) = (a + bt)(t - t_0); \quad c_p = \frac{dQ}{dt} = a + 2bt - bt_0 = 0,4748 \frac{\text{кал}}{1^\circ};$$

$$t_0 = 110^\circ - \text{постоянная}.$$

$$11. 10^4 \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 2,86 + 0,001p - 0,043p^2. \text{ При } p = 100 \text{ ат } \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 2,66 \cdot 10^{-4} \frac{\text{кал}}{\text{ат}}.$$

12. В 1 м^3 при 15° содержится CO_2 — 80 л или $\frac{80 \cdot 273}{22,416 \cdot 288} = 3,383$ молей, CO — 1,6915, N_2 — 33,830, O_2 — 3,383 молей. Сумма молей CO , N_2 и O_2 $\Sigma n = 38,9045$. Тепло, поглощенное модем CO_2 , $Q_1 = 2106,40 \text{ кал}$

$[c_p = 8,5883 + 0,0,9526 t + 0,0,22 t^2]$; тепло, поглощенное молекул других газов $Q_2 = 6,5 \cdot 215 + 0,0,5 \cdot 170 065 = 1482,53 \text{ кал}$; $[c_p = 6,5 + 0,001 T]$. Отсюда $Q = n_1 Q_1 + \Sigma n Q_2 = 64 803 \text{ кал}$.

13. Парциальные давления в смеси: $\text{Cl}_2 - 0,655 \text{ ат}$, $\text{H}_2 - 0,345 \text{ ат}$. Избыток хлора $0,310 \text{ ат}$ или на один моль $\text{HCl } \alpha = \frac{0,310}{0,690}$. Максимальная температура $T_2 = \frac{p_2 T_1}{p_1} = 3 056^\circ \text{ К}$ или $t^\circ_{\text{max}} = 2 783^\circ$; $Q = 22 000 = [\bar{c}_v(\text{HCl}) + \alpha \bar{c}_v(\text{Cl}_2)] (t_2 - t_1) = [5,237 + \frac{0,31}{0,69} \bar{c}_v(\text{Cl}_2)] \cdot 2 783$, откуда $\bar{c}_v(\text{Cl}_2) = 6,194 \frac{\text{кал}}{1^\circ}$.

$$14. Q = 500 \int_{25}^{658,3} c_p dt + L_f = 1 065 \text{ кал.}$$

15. $\bar{c}_p(t_2 - t_1) = \frac{1}{t_2 - t_1} [\bar{c}_p t_2 t_2 - \bar{c}_p t_1 t_1] = \frac{1}{t_2 - t_1} [a(t_2 - t_1) + b(t_2^2 - t_1^2)] = a + b(t_2 + t_1)$; $\bar{c}_p, 200^\circ - 100^\circ = 6,67 \frac{\text{кал}}{1^\circ}$; $Q = \bar{c}_p, 200^\circ - 100^\circ (200 - 100) + L_e \cdot 18,016 + c_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100 \cdot 18,016 = 12 143 \text{ кал}$.

К ГЛАВЕ ВТОРОЙ.

Первый закон термодинамики.

Стр. 33.

1. Полученное в калориметре тепло: $0,3263 \cdot 6 315,97 = 2 060,90 \text{ кал}$. Работа падения $26,3182 \cdot 32,0111 = 842,47 \text{ кгм}$. Работа натяжения веревки $= 0,117 \cdot 20 = 2,34 \text{ кгм}$. Живая сила груза $= \frac{mv^2}{2} \cdot 20 = \frac{26,3182 \cdot (0,0615)^2 \cdot 20}{2 \cdot 9,81} = 0,1015 \text{ кгм}$. Следовательно

$$J = \frac{842,47 + 2,34 - 0,10}{2 060,9} = 0,40987 \frac{\text{кгм}}{\text{кал}}$$

2. Теплота в калориметре равна $7979,53 \text{ кал}$. Сила тока $C = Hk \text{ tg } \theta = 0,3071 \text{ амп}$; тепловой эффект тока $= C^2 R t \cdot 10^7 \text{ эрг}$ (t в сек.) $= 33 596,28 \cdot 10^7 \text{ эрг}$, откуда $J = 4,2103 \cdot 10^7 \text{ эрг}$ или $42 905 \text{ гсм}$.

3. $\Delta U = 205 \cdot 20 - 0,67 \cdot 1 \cdot 20 \cdot 24,22 = 3 806 \text{ кал}$.

4. $A = p(v_2 - v_1) = 5 \text{ л-ат} = 121,1 \text{ кал}$.

$$5. A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{p_0 v_0 (1 + \frac{t}{273})}{v} dv = \frac{p_0 v_0 T}{273} \ln \frac{v_2}{v_1} = 45,817 \text{ кал.}$$

$$6. A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{\text{const}}{v^k} dv = \frac{\text{const}}{1-k} v^{1-k} \Big|_{v_1}^{v_2}; \text{ но } \text{const} = p_2 v_2^k = p_1 v_1^k, \text{ следовательно } A = \frac{p_2 v_2^k}{1-k} v_2^{1-k} - \frac{p_1 v_1^k}{1-k} v_1^{1-k} = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1-k};$$

$\cdot p_2 v_2^{1,2} = p_1 v_1^{1,2}$. Здесь $v_2^{1,2} = 10$; $v_1 = 6,813$; $A = \frac{6,813 - 10}{1 - 1,2} = 15,935$
 $\lambda \cdot am = 385,95$ *кал*.

$$7. Q = 0,1175 \cdot 1000 \cdot 240 = 28\,200 \text{ кал} = 1,18 \cdot 10^{12} \text{ эрг.}$$

$$8. Q = 300 \cdot 28 + 300 \left\{ \int_0^{419} (0,0907 + 0,0,444 t) dt + \int_{419}^{500} (0,0865 + \right. \\ \left. = 0,0,64 t) dt \right\} = 23\,143,65 \text{ кал} = 9,683 \cdot 10^{11} \text{ эрг.}$$

$$9. J = \frac{A}{Q}; A = 2,3026 p_0 v_0 \log \frac{v_1}{v_2} = 56,0559 \text{ л-ат} = 57,9226 \text{ гсм}; \\ Q = 1325,4 \text{ кал}; J = 43\,702 \frac{\text{гсм}}{\text{кал}}. \text{ (Температура опыта принята равной нулю.)}$$

К ГЛАВЕ ТРЕТЬЕЙ.

Приложения первого закона.

Стр. 46

$$1. A = p \Delta v = p \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p dt; \quad \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \alpha; A = p \alpha v_0 \int_{t_1}^{t_2} dt = p \alpha v_0 (t_2 - \\ - t_1) = 0,0,275 \text{ л-ат} = 27\,864 \text{ эрг.}$$

$$2. A = p \alpha v_0 (t_2 - t_1) = 0,0014026 \text{ л-ат} = 0,03397 \text{ кал} \quad Q = 1000 \text{ эр} \\ (t_2 - t_1) = 23\,400 \text{ кал} \frac{A}{Q} = 0,0,145.$$

$$3. \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t = l - p = \frac{c_p - c_v}{\alpha v_0} - p = 1,021 - 1 = 0,021 \text{ ат} = 0,508 \frac{\text{кал}}{\text{л}}$$

$$4. dQ = k dv + \lambda dp = l dv + c_v dT; p = f(v, T); dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_t dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dt; \\ x dv + \lambda \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_t dv + \lambda \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dt = l dv + c_v dT; c_v = \lambda \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v; l = x + \lambda \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_t; \\ dQ = x dv + \lambda dp = h dp + c_p dT; v = f(p, T); \left[x \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t + \lambda \right] dp + x \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dt = \\ = h dp + c_p dT; c_p = x \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p; h = \lambda + x \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t.$$

$$\frac{h}{\lambda} = 1 + \frac{x}{\lambda} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t = 1 + \frac{c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t}{c_v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v} = 1 - \frac{c_p}{c_v} = - \frac{c_p - c_v}{c_v}.$$

$$\lambda = \frac{c_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v} = \frac{0,1704}{1 \cdot 0,00367} = 46,4 \frac{\text{кал}}{\text{ат}}.$$

$$5. x = \frac{c_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} = \frac{0,2391 \cdot 1,293}{0,003673} = 84,17 \frac{\text{кал}}{\text{л}}.$$

6. По теореме Рета $\frac{\mu_t}{\mu_a} = \frac{c_p}{c_v}$; $c_v = c_p \frac{\mu_a}{\mu_t} = 0,2839 \frac{\text{кал}}{\text{г}}$.

7. $p = \frac{K}{v-b} - \frac{a}{v^2}$; $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = -\frac{K}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$; $\epsilon = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t$.

8. $\Delta v = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t dp = -\mu_t v_0 (p_2 - p_1)$; 1 ат = 1,013225 мегабар;

$\Delta v = -0,374; 9,041 \text{ см}^3$.

9. $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = \frac{c_p - c_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p} p = \frac{0,1245 \cdot 0,879}{0,05124} - 0,0242 = 68\,254 \text{ кал на см}^3$.

10. 1) $dH = dQ + v dp$; $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_t + v$; $\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_t = h = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t - v$;

$c_p - c_v = -h \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \left[v - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$.

2) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_t = v - \frac{c_p - c_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v} = \frac{290 \cdot 24,22}{273 \cdot 0,0019768 \cdot 1\,000} - \frac{0,0465}{0,00373} = 0,548 \frac{\text{кал}}{\text{ат}}$.

12. $\Delta U = M c_p - p(v_2 - v_1) = 3,4 \cdot 2,016 \cdot 100 - 1 \cdot \left(22\,416 \frac{373 - 273}{273}\right)$.

$\cdot 24,22 = 486,5 \text{ кал}$ $\Delta H = \Delta U + p(v_2 - v_1) = c_p M = 685,4 \text{ кал}$.

К ГЛАВЕ ЧЕТВЕРТОЙ.

Термохимия.

Стр. 50.

1. $\bar{Q}_g = \bar{Q}_l - \lambda_e = 68\,500 - 9\,500 = 59\,000 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$.

2. $\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \int_0^T (\Sigma \nu_c p' - \Sigma \nu_c p'') dt = \bar{Q}_0 + 0,002 T^2$ для 2 молей. $\bar{Q}_0 =$
 $= 12\,100 - 0,001 \cdot 593^2 = 11\,748,4$; \bar{Q} при $1\,000^\circ \text{К} = 12\,748,4 \text{ кал}$.

3. $\Sigma \nu_c p' - \Sigma \nu_c p'' = -3,09 + 0,001 T + 0,05102 T^2$; $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 29 \text{ кал}$;
 $\text{H}_2 \text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 - 58 \text{ кал}$; $\text{C} + \text{H}_2 \text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} - 29 \text{ кал}$.

$\bar{Q}_0 = \bar{Q}_{290^\circ \text{К}} - \int_0^2 (-3,09 + 0,001 T + 0,05102 T^2) dT = -29\,000 + 846 =$
 $= -28\,154 \text{ кал}$ $\bar{Q} = -28\,154 - 3,09 T + 0,0005 T^2 + 0,0534 T^3$; при $1\,000^\circ \text{К}$
 $\bar{Q} = -30,404 \text{ кал}$.

4. $\Sigma \nu_c v' - \Sigma \nu_c v'' = 3,828 - 0,005876 T + 14,7 \cdot 10^{-7} T^2$; $\bar{Q} = \bar{Q}_0 + 3,828 T -$
 $- 0,002938 T^2 + 4,9 \cdot 10^{-7} T^3$; $\bar{Q}_0 = 135\,164$, $Q_{1000^\circ \text{К}} = 136\,544 \text{ кал}$.

5. $\bar{Q}_p - \frac{1}{2} RT = \bar{Q}_v = 67\,712 \text{ (CO}_2\text{)} + 57\,712 \text{ (H}_2\text{O)} \text{ кал}$; $c_p(\text{CO} \text{ и } \text{H}_2) =$
 $= c_p - 1,985 = 4,515 + 0,001 (t + 273) = 4,788 + 0,001 t$ для CO и $4,761 +$

$$+ 0,00091 t \text{ для } H_2, \Sigma v_{v'} - \Sigma v_{v''} = -0,693 - 0,00091 t; \bar{Q}_v = 10\,000 - \\ - \int_{17}^1 (0,693 - 0,00091 t) = 10\,013 - 0,693 t - 0,000455 t^2.$$

При $800^\circ \bar{Q} = 9\,167$; при $1\,200^\circ = 8\,526 \text{ кал.}$

К ГЛАВЕ ПЯТОЙ.

Второй закон термодинамики.

Стр. 61.

$$1. dQ = hdp + c_p dT; c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p; h = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T; dQ = dU + pdv; c_p = \\ = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; h = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

$$2. c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v; \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v}.$$

$$3. dQ = \kappa dv + \lambda dp; \kappa = \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_p = p + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p.$$

$$4. \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = l - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = T^2 \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \frac{p}{T^2} \right] = T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right).$$

$$5. \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) = T^2 \frac{\partial}{\partial T} [f(v)] = 0,$$

так как v и T — независимые переменные.

6. Состояние I: $v_1 = 1, p_1 = 1, T_1 = 285,8^\circ$.

Состояние II: $v_2 = 0,077; p_2 = 37,4; T_2 = 824,2^\circ$; так как $v_2^k = \frac{1}{37,4}$;
 $k = \frac{0,2375}{0,1681} = 1,4129; 1/k = 0,7078; T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} = \frac{285,9}{(0,077)^{0,4129}} = 824,2^\circ$.

Состояние III: $v_3 = 0,2; p_3 = 37,4; T_3 = 2\,140,8^\circ$;

так как в результате поглощения тепла газ расширялся так, что потом, расширяясь адиабатически до пятикратного, пришел к объему $v_4 = v_1 = 1$, следовательно $v_3 = 0,2; T_3 = T_2 \frac{v_2}{v_3} = 824,2 \cdot \frac{0,2}{0,077} = 2\,140,8^\circ$.

Состояние IV: $v_4 = 1; p_4 = 3,848; T_4 = 1\,101,4^\circ$;

так как $T_4 = T_3 \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^{k-1} = 2\,140,8 \cdot (0,2)^{0,4129} = 1\,101,4^\circ; p_4 = p_3 \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^k = 37,4 \cdot (0,2)^{1,4129} = 3,848$.

Вычертить p, v — диаграмму. На изобарическом пути тепло поглощается: $Q_1 = c_p(T_3 - T_2) = 312,69$, на изохорическом тепло выделяется: $Q_2 = c_v(T_4 - T_1) = 137,10$, следовательно $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 0,562$ или $56,2\%$.

$$7. l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = T \frac{\alpha_v}{\mu T} = 1\,484 \frac{\text{мегабар}}{\text{см}^3} = 148,4$$

$$\frac{\text{дж.}}{\text{см}^3} = 35,47 \frac{\text{кал}}{\text{см}^3}.$$

$$8. \eta = 0,38.$$

$$\begin{aligned}
 9. \text{ По теореме Раша } k &= \frac{c_p}{c_v} = \frac{\mu_T}{\mu_Q}; \quad c_p - c_v = l \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \\
 &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T} = \frac{T \alpha_v^2 v}{\mu_T}; \quad \mu_T = \mu_Q \frac{c_p}{c_v} = \mu_Q \left(\frac{c_p - c_v}{c_v} + 1 \right) = \\
 &= \mu_Q \left(1 + \frac{T \alpha_v^2 v}{\mu_T c_v} \right) = \mu_Q + \frac{\mu_Q}{\mu_T} \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 v}{c_v v^2} = \mu_Q + \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2}{c_p v}.
 \end{aligned}$$

$$10. \quad c_v = c_p - \frac{T \alpha_v^2 v}{\mu_T} = 0,1500; \quad k = 1,568; \quad \text{см. зад. 9.}$$

$$11. \quad c_v \text{ по той же формуле} = 0,1071 - 0,0478 = 0,0593.$$

$$12. \quad c_v = 0,0936 - 0,00429 = 0,0893; \quad k = 1,048.$$

13. Преобразовываем уравнение Ван дер Ваальса и подставляем в *поправочные* члены $v = \frac{RT}{p}$.

$$\begin{aligned}
 pv + \frac{a}{v} - pb - \frac{abp}{v^2} &= RT; \quad v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abp}{R^2 T^2}; \text{ последним членом} \\
 \text{пренебрегаем, как очень малым;} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p &= \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}; \quad \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p = - \frac{2a}{RT^3} = \\
 &= - \frac{2 \cdot 0,6}{0,08205 \cdot (300)^3} = - 0,0,5417 \frac{\text{л}}{\text{моль}}; \quad c_p = c_1 + T \cdot 24,22 \int_1^p \frac{0,0,5417}{8,516} dp \\
 (8,516 - \text{средний молекулярный вес смеси } N_2 + 3H_2); \quad c_p &= 0,80 + \\
 + \frac{300 \cdot 24,22 \cdot 0,0,5417 (49; 99; 199)}{8,516} &= 0,823; 0,846; 0,892 \frac{\text{кал}}{\text{г}}.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 14. \quad c_p \text{ (при } 1 \text{ ат и } 25^\circ) &= 0,033214; \quad \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = \frac{2 \cdot 0,0,78}{10000} v_0 = \frac{0,0,156 \text{ л}}{18 \cdot 595,5 \text{ г}^2}; \\
 \text{по формуле задачи 13 } c_p \text{ (при } 100 \text{ ат и } 25^\circ) &= 0,033214 + T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p (p_2 - p_1) = \\
 &= 0,033214 + 0,0,82; \quad (p_2 - p_1 = 99).
 \end{aligned}$$

$$15. \quad l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = 273 \cdot 0,00373 \cdot 24,22 \frac{\text{кал}}{\text{л}} = 24,66.$$

$$16. \quad c_p - c_v = \frac{T \alpha_v^2 v \cdot 24,22}{\mu_T d \cdot 1000 \cdot 1,013225} \frac{\text{кал}}{\text{г}} = 0,0121; 0,0036; 0,0047 \text{ (1 ме-} \\
 \text{габар}^{-1} = 1,013225 \text{ ат}^{-1}).$$

К ГЛАВЕ ШЕСТОЙ.

Идеальные газы.

Стр. 76.

$$\begin{aligned}
 1. \quad v_1 &= \frac{g}{M} 22,416 \frac{288}{273} = 36,93 \text{ л}; \quad p_2 = \frac{p_1 v_1}{v_2} = 0,3693 \text{ ат}; \quad Q = A = \\
 &= nRT \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{50}{32} \cdot 1,987 \cdot 288 \cdot 2,3026 \ln \frac{100}{3693} = 890,67 \text{ кал} = 3726,6 \text{ Дж.} = \\
 &= 3,800 \cdot 10^7 \text{ э.м.}
 \end{aligned}$$

$$2. A = n \cdot 4,575 T \log \frac{v_2}{v_1} = 3214,2 \text{ кал} = 1,345 \cdot 10^{11} \text{ эрг.}$$

$$p_1 = 44,34 \text{ атм}; \quad p_2 = \frac{44,354}{20^{1,4}} = 0,6691 \text{ атм}; \quad A = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{k-1} = 77,43 \text{ л-атм} = 7,845 \cdot 10^{10} \text{ эрг.}$$

$$3. A = 4,575 \cdot 290 = 1326,75 \text{ кал} = 5551 \text{ Дж.} \quad A = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{k-1} = 3,418 \cdot 10^{10} \text{ эрг.} \quad \left(p_2 = \frac{22,416}{10^{1,4}} = 0,8924 \text{ атм} \right).$$

4. См. § 14.

$$5. T_1 p_1^{\frac{1-k}{k}} = T_2 p_2^{\frac{1-k}{k}}; \quad k = \frac{\log \frac{p_2}{p_1}}{\log \frac{T_2}{T_1} + \log \frac{p_2}{p_1}} = \frac{-0,02528}{0,00725 - 0,02528} = 1,402.$$

$$6. T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-k}{k}} = 108,69^\circ \text{ К} = -164,4^\circ.$$

$$7. T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1}; \quad k-1 = \frac{\log \frac{T_1}{T_2}}{\log \frac{v_1}{v_2}} = 0,4103; \quad k = 1,4103; \quad c_p = 1,4103 c_v; \quad c_p - c_v = 0,4103 c_v = 1,987; \quad c_v = 4,84; \quad c_p = 6,83.$$

8. 1) $dQ = x dv + \lambda dp = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p dp$ (см. задачи III, 4 и 5); $dU = \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p - p \right] dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p dp$; пользуемся теоремой о полных дифференциалах: $\frac{\partial}{\partial p} \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p - p \right] = \frac{\partial}{\partial v} \left[c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p \right]$, $c_p \frac{\partial^2 T}{\partial v \partial p} + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p - 1 = c_v \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} + \left(\frac{\partial c_v}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$, $(c_p - c_v) \frac{\partial^2 T}{\partial v \partial p} = 1 - \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p + \left(\frac{\partial c_v}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$.

Для газа, подчиняющегося закону $pv = RT$, $\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \frac{p}{R}$; $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{v}{R}$; $\frac{\partial^2 T}{\partial v \partial p} = \frac{1}{R}$; $(c_p - c_v) \frac{1}{R} = 1 - \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_v \frac{p}{R} + \left(\frac{\partial c_v}{\partial p} \right)_v \frac{v}{R}$; $c_p - c_v = R - \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_v p + \left(\frac{\partial c_v}{\partial p} \right)_v v$. В случае идеального газа $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = 0$, тогда $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_v - \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = 0$; $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$; $c_p - c_v = R$.

$$2) \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_v = \left(\frac{\partial c_p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v; \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial p} \right)_v = \left(\frac{\partial c_v}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_v; \quad \text{подставляем зна-$$

чения термических коэффициентов из $pv = RT$, заменяем $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_v$ и $\left(\frac{\partial c_v}{\partial p} \right)_v$

в уравнении (1), получаем $c_p - c_v = \left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_v \frac{v p}{R} + \left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_p \frac{p v}{R} = R - T \left[\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_p \right]$.

$$9. u = \sqrt{k p v} = \sqrt{\frac{k R T}{M}}; k = \frac{u^2 M}{R T} = \frac{(3,172 \cdot 10^4)^2 \cdot 32}{83,17 \cdot 10^6 \cdot 273,09} = 1,4175.$$

$$10. u = \sqrt{\frac{k p}{\rho}}; k = \frac{u^2 \rho}{p} = \frac{1286^2 \cdot 10^4 \frac{\text{см}^3}{\text{сек}^2} \cdot 0,08987 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}}{1013225 \frac{\text{г}}{\text{см}^3 \cdot \text{сек}^2}} = 1,467.$$

$$11. \epsilon_Q \text{ (коэффициент адиабатической упругости)} = \frac{1}{\mu_Q} = \frac{k}{\mu_t}; u^2 =$$

$$\frac{\epsilon_Q}{\rho} = \frac{k}{\mu_t \rho}; k = u^2 \mu_t \rho = \frac{1457^2 \cdot 10^4 \frac{\text{см}^3}{\text{сек}^2} \cdot 48,9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см}^3}{\text{сек}^2}}{[1 + 15 \cdot 10^{-3} (25 - 4)] \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{г}} = 1,035.$$

$$12. k = \frac{u^2 M}{R T} = 1,399.$$

$$13. M_2 = M_1 \frac{D_2^0}{D_1^0} = M_1 \frac{D_2 (1 - A_2)}{D_1 (1 - A_1)}; \text{ см. § 39: } A_1 = -0,00053; A_2 = 0,00747; M = 2 \cdot \frac{1,9777}{0,089873} \cdot \frac{0,99253}{1,00053} = 43,653.$$

К главе седьмой.

Изменения агрегатного состояния.

Стр. 86.

$$1. \text{ При } T = 243^\circ \log p = 1,56458; p = 36,6925 \text{ мм}; \frac{\partial \log p}{\partial T} = \frac{2168,599}{T^2} - 0,01814165 + 0,0343639 T = 0,0269341; \frac{\partial \ln p}{\partial T} = 0,0620185; \frac{d p}{d T} = p \frac{\partial \ln p}{\partial T} = 2,275614 \text{ мм}/1^\circ = 0,002994 \frac{\text{атм}}{1^\circ}; L_e = 243 \cdot 5,5142 (\text{кал}) \cdot 0,002994 = 4,0118 \text{ л-атм} = 97,17 \text{ кал.}$$

2. По отдельным значениям p , t° производные $\frac{d p}{d t}$ можно найти несколькими способами, например следующими: а) Вычерчиваем кривую и графически ищем значения p при $(t_1 - 1/2)^\circ$ и $(t_1 + 1/2)^\circ$, разность полученных значений принимаем за $\frac{\partial p}{\partial t}$ при t_1 . Графически найдено для $4,5^\circ$ и $5,5^\circ p = 5,16$ и $4,98$, следовательно $\frac{d p}{d t}$ при 5° равно $0,18$; для $9,5^\circ$ и $10,5^\circ p = 5,95$ и $6,15$, $\frac{d p}{d t}$ при $10^\circ = 0,20$; для $14,5^\circ$ и $15,5^\circ p = 7,04$ и $7,28$; $\frac{d p}{d t}$ при $15^\circ = 0,24$.

б) Приблизительно по средним значениям разностей:

t°	p	Δp	$\frac{1}{3} \Delta p$	$\frac{dp}{dt} \approx$
0	4,19	0,85	0,170	0,183
5	5,04	0,98	0,196	0,210
10	6,02	1,12	0,224	0,239
15	7,14	1,27	0,254	—
20	8,41			

с) Данные значения охватывают (с помощью метода наименьших квадратов) уравнением $p = a + bt + ct^2 + \dots$, откуда $\frac{dp}{dt} = b + 2ct + 3dt^2 + \dots$; это наилучший способ. Здесь $p = 4,19 + 0,1576 t + 0,0024 t^2 + 0,0183 t^3$; следовательно $\frac{dp}{dt} =$

$$= 0,1576 + 0,0048 t + 0,0,399$$

t^2 , откуда $\frac{dp}{dt}$ при $5^\circ = 0,183$, при $10^\circ = 0,210$, при $15^\circ = 0,239$.

$L_0 = T(v_0 - v_1) \frac{dp}{dt} = 300,2 (5^\circ); 294,2 (10^\circ); 287,5 (15^\circ)$. Приняв параммака за идеальный газ, получим $L_0 = \frac{RT^2}{M} \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} = \frac{1,987 T^2}{17,034} \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} = 327,3; 325,8; 323,9$.

8. Для промежутка $9,5^\circ - 12^\circ$ получаем $\frac{dp}{dt} = 14,8 \text{ мм}$, $p = 193,5$ при $10,75^\circ$ или $T = 283,85$. $\lambda = T \Delta V \frac{dp}{dT}$, но $\Delta V = \frac{2RT}{p}$, следовательно $\lambda = \frac{2RT^2}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{2 \cdot 0,08205 \cdot (283,85)^2 \cdot 14,8}{193,5} = 1\ 011,278 \text{ л-ат} = 24\ 493 \text{ кал}$.

Лучше вычислять по формуле $\lambda = 2 \cdot 4,575 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1}$.

4. $t = 45 + 0,014215(7-1) - 0,0,43(7-1)^2 = 45,083$; $45 + 0,014215\pi - 0,0,43\pi^2 = 45,4$, где $\pi = p - 1$, или $43\pi^2 - 14\ 215\pi + 400\ 000 = 0$; $p = 32$ и 300 ат .

$$l = T \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{T}{\partial T} = \frac{318}{a - 2b(p-1)} = \frac{318}{a} = \frac{318 \cdot 24,22}{0,014215 \cdot 1\ 000} = 541,8 \frac{\text{кал}}{\text{см}^3}$$

$$5. \frac{dT}{dp} = \frac{T(v_1 - v_2) \cdot 24,22}{L_f \cdot 1\ 000} = 0,0350 \frac{t^\circ}{\text{ат}}$$

6. $Q = \frac{4,575 T_2 T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{x_2}{x_1}$, где $x = \frac{p}{p_0}$ (p_0 — упругость пара чистой воды). 1) $Q = 3\ 631$ и $3\ 307$, среднее $3\ 469$; 2) $Q = 903$ и 955 , среднее $929 \frac{\text{кал}}{\text{моль Н}_2\text{О}}$.

7. $L_t = L_0 + \int_0^t (c_1 - c_2) dt = L_0 + t - c_2 t$; $c_1 = 1$; $76,03 = 79,77 - 6,5 + 6,5 c_2$; $c_2 = 0,425 \frac{\text{кал}}{g}$.

$$8. L_s = \frac{4,575 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1} = 14\ 965 \text{ кал}$$

$$9. L_4 = \frac{1,987 T^2}{p} \frac{dp}{dT} = 14\ 564 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

$$11. c_p - c_v = T \frac{\alpha^2 v_0}{\mu t} = 273,09 \frac{(0,0318)^2 \cdot 24,22}{0,03 \cdot 13595,1} = 0,00525; \quad c_v = c_p - 0,00525 = 0,028.$$

$$v = f(p, t); \quad dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t dp + \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt;$$

при $v = \text{const}$, $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$ или

$$\mu t r_0 \alpha_p p_0 = \alpha_v v_0, \quad \text{при } p_0 = 1, \quad \alpha_p = \frac{\alpha_v}{\mu t} = 60 \text{ ат.}$$

12. $p = m \cdot 10^{-n/T}$; $\log p = \log m - \frac{n}{T}$; обозначив: $\log p = y$, $\frac{1}{T} = x$, $\log m = a$, получим $y = a - nx$, уравнение прямой; для вычисления наилучших значений a и n следует прибегнуть к методу наименьших квадратов. Можно найти значения a и n , комбинируя опытные данные попарно: $\log p_2 - \log p_1 = -\frac{n}{T_2} + \frac{n}{T_1} = n \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$; $n = 2498$; 2251; 2267; 2199; 2331; среднее 2309; $\log n = 3,36342$; $\log m = \log p + \frac{n}{T} = 8,9455$ в среднем.

К ГЛАВЕ ВОСЬМОЙ.

Уравнения состояния.

Стр. 102.

1. Размерность $a - [pv^3]$; $1 \text{ мм} \cdot \text{л}^3 = \frac{1000^3}{760} = 1315,79 \text{ ат} \cdot \text{см}^6$; $a = 5620 \text{ мм} \cdot \text{л}^3 = 73,95 \cdot 10^6 \text{ ат} \cdot \text{см}^6$; размерность $b - [v]$; $1 \text{ л} = 10^3 \text{ см}^3$; $b = 0,061 \text{ л} = 61 \text{ см}^3$.

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{760 \cdot 2^2 \cdot 416}{273,09} = 62,383 \frac{\text{мм} \cdot \text{л}}{1^\circ} \left(= 62,358 \text{ при } a = \frac{1}{273,2} \right) = 82,083 \frac{\text{ат} \cdot \text{см}^3}{1^\circ} = \left(82,050 \text{ при } a = \frac{1}{273,2} \right).$$

$$2. R = 82,083 = \frac{8p_c v_c}{3T_c}; \quad v_c = \frac{3RT_c}{8p_c} = 107,892 \text{ см}^3 \text{ на моль} = \frac{107,892}{17,024} = 6,338 \frac{\text{см}^3}{2}; \quad b = \frac{v_c}{3} = 2,113 \text{ см}^3; \quad a = 3p_c v_c^3 = 13859 \text{ ат} \cdot \text{см}^2/\text{е}.$$

$$3. v_c = 3b = 3,96 \text{ см}^3; \quad p_c = \frac{a}{27b^3} = 35,29 \text{ ат}; \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} = 127,2^\circ \text{ К} = -145,9^\circ.$$

$$4. b = \frac{RT_c}{8p_c} = 1,816 \text{ см}^3; \quad \left(\frac{R}{M} = 1,108; \quad p_c = 35,605 \text{ ат}; \quad T_c = 466,89^\circ \text{ К} \right); \quad a = 27b^3 p_c = 3170,5 \text{ ат} \cdot \text{см}^3; \quad \rho = \frac{1}{36} = 0,1836 \frac{\text{е}}{\text{см}^3}.$$

5. Это уравнение Ван дер Ваальса для объема, занимаемого 1 г CO_2

при 1 ат при 0° (обозначим эту единицу объема через v_0). Следовательно здесь

$$273 \frac{R}{M} = (1 + 0,00874) (1 - 0,0023) = 1,00642.$$

Значение R в этих единицах = $\frac{1,00642 \times 44}{273} = 0,162207$, вобычных

$\frac{1.22416}{273} = 82,110$, отсюда единица объема

ма $v_0 = \frac{82,110}{0,162207} = 506,205 \text{ см}^3$. (Если бы CO_2 строго следовала законам идеальных газов, то v_0 равнялось бы $\frac{22416}{44} = 509,45 \text{ см}^3$.)

По этим данным $b = 0,0023 \cdot 506,205 = 1,1643$; $a = 0,00874 \cdot (506,205)^2 = 2239,6 \text{ ат} \cdot \text{см}^6$.

А так как

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8 \cdot 2239,6 \cdot 44}{27 \cdot 82,110 \cdot 1,1643} =$$

305,41, то критическая температура CO_2 равна 305,41 — 273 = + 32,41 = t_c

Наибольший интерес представляют изотермы ниже t_c . Для 0° получаем

$$p = \frac{1,00642}{v - 0,0023} - \frac{0,00874}{v^2},$$

для — 50°

$$= p \frac{0,822094}{v - 0,0023} - \frac{0,00874}{v^2}.$$

6.

	H_2	N_2	CO_2	NH_3	SO_2
a	= 0,2108	1,390	3,601	4,015	3,357
b	= 0,01975	0,0395	0,04275	0,03596	0,02829

7. $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{1 - A_1 p_1}{1 - A_2 p_2}$. При сравнении с идеальным газом $\left(\frac{pv}{RT}\right)_{1 \text{ ат}} \times$
 $\times \left(\frac{RT}{pv}\right)_{0,1 \text{ ат}} = \frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{1 - A}{1 - 0,1 A} = \frac{0,9759}{0,9973}$; $A = 0,02378$.

Возьмем одно и то же давление $p_1 = 1$ для реального и идеального газа, тогда $\frac{p_1 v_1}{p_1 v_1} = 1 - A$; $v_1 = v_1(1 - A)$, но $v_1 = \frac{M}{d_n}$, $v_c = 22,416 \text{ л}$;

v	$t = 0$	$t = -50$
	$p \text{ ат}$	$p \text{ ат}$
$1 = v_0$	1	0,815
0,1	9,43	—
0,02	—	24,6
0,01	43,3	19,4
0,009	42,3	14,8
0,008	40,0	7,66
0,007	—	— 3,45
0,006	29,2	— 20,77
0,005	23,15	— 45,1
0,0045	25,86	— 57,9
0,004	45,76	— 62,7
0,0035	125,2	— 28,4
0,0034	—	— 8,7
0,0033	—	+ 20,4
0,0030	—	+ 203,3
0,0023	∞	∞

Следовательно наиболее интересные части изотерм лежат при очень малых объемах.

$M = v_r (1 - A) d_n = 22,416 \cdot 0,97622 \cdot 2,9266 = 64,0426$; атомный вес 32,021.

8. Плотности $\frac{1}{v} = 1,93573$ и $0,01276$ при 130° ; $1,75562$ и $0,04546$ при

19° ; $\frac{1}{2} (\rho_l + \rho_g) = 0,97424$ при 130° и $0,90054$ при 190° ; $\frac{1}{2} (\rho_l + \rho_g) =$
 $= \rho_0 + \alpha t = 1,13392 - 0,0012283 t$; в критической точке $\rho_l = \rho_g = \rho_c =$
 $= 0,7423 = 1,13392 - 0,0012283 t_c$; $t_c = 318,8^\circ = 591,9^\circ \text{ К}$.

$p_c = \frac{3RT_c \rho_c}{8M} = 51,91 \text{ ат}$ ($M = 260,54$); $b = \frac{v_c}{8} = \frac{1}{8\rho_c} = 0,44905 \text{ см}^3$; $a =$
 $= 3\rho_c v_c^2 = 282,6 \text{ ат/см}^3$.

10. $\frac{1}{2} (\rho_l + \rho_g) = A$; $A = \rho_0 + \alpha t$; $\rho_0 = 0,3231$; $\alpha = -0,0046$; $\rho_c = 0,2324$.

11. SO_2 : $\pi = \frac{60}{78,9} = 0,7605$; $\vartheta = \frac{412,9}{428,4} = 0,9638$; $(\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{O}$: $\pi = 0,770$;
 $\vartheta = 0,963$.

15. CCl_4 : $L_e = 81,75 - 0,1013 T$; λ_0 при $76,7^\circ = 46,33 \cdot 153,84$;
 $\frac{7127,407}{349,7} = 20,4$.

$\text{н-C}_5\text{H}_{12}$: $L_e = 185,64 - 0,3125 T$; $\lambda_0 = 89,01 \cdot 72,096$; $\frac{\lambda_0}{T_0} = 20,75$.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$: $L_e = -39,6 + 0,687 T - 0,0,893 T^2$; $\lambda_0 = 92,49 \cdot 60,032 = 5552,36$;

$$\frac{\lambda_0}{T_0} = 14,2.$$

К ГЛАВЕ ДЕВЯТОЙ.

Разбавленные растворы.

Стр. 116.

1. Парциальные объемы газов при 1 ат ($N_2 = 0,7806 \text{ л}$, $O_2 = 0,210 \text{ л}$,
 $A = 0,0004 \text{ л}$) распределяются между жидкостью и газом: x объемов газа
и αx объемов растворенного газа. Для N_2 : $x + \alpha x = 0,7806$; $x = 0,7624$;
 O_2 — $0,2$; $A = 0,008886$. В сумме $0,9713 \text{ л}$ газа займут объем в 1 л , сле-
довательно давление его $738,19 + 4,58$ (вод. пар) = $742,77 \text{ мм}$. Парциаль-
ные давления: $N_2 = \frac{0,7624}{0,9713} \cdot 738,19 = 579,4$; $O_2 = 152,03$; $A = 6,75 \text{ мм}$.

2. $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{3623,932}{T^2} - \frac{2,367233}{T} = 0,020081$ (при 100°); $L = \frac{RT^2}{M} \frac{d \ln p}{dT} =$
 $= 69,94 \text{ кал/г}$.

3. $199,5 \text{ кал/г}$.

4. $59,5 \text{ кал/г}$.

5. $\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{LM_1}{RT^2} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} \cdot \frac{1}{p}$. По закону Рауля $\frac{\Delta p}{p} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}$; $\Delta T =$
 $= 0,5$; $L = \frac{\Delta p}{p} \frac{M_1}{M_2} \frac{RT^2}{\Delta T} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2} \frac{RT^2}{M_1 \Delta T} = \frac{66 \cdot 1,987 \cdot (351,9)^2}{152,13 \cdot 1000 \cdot 0,5} = 195 \text{ кал/г}$.

6. $\lambda = \frac{g_2 M_1 RT^2}{g_1 M_2 \Delta T}$; $\Delta T = \frac{g_2 M_1 RT^2}{M_2 g_1 \lambda} = 2,69^\circ$.

$$7. \frac{n}{N} = \frac{\lambda_e}{RTT_0} \Delta T = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}; g_2 \text{ (граммов фенола в 100 г бензола)} = \\ = \frac{M_2 \cdot 100 L}{RTT_0} \Delta T = \frac{94,048 \cdot 100 \cdot 30,08 \cdot 0,54}{1,987 \cdot 278,49 \cdot 277,54} = 0,9947 \text{ г.}$$

$$\pi = xRT; x \text{ (число молей фенола в литре раствора)} = \frac{g_2}{M_2} \cdot \frac{1000 d}{100 + g_2}; \\ \pi = 2,14 \text{ ат.}$$

$$8. \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} = \frac{\lambda_0 + (c_l - c_s) T}{RT^2}; \ln \frac{p_0}{p} = \int_T^{T_0} \frac{\lambda_0 dT}{RT^2} - \int_T^{T_0} \frac{c_l - c_s}{RT} dT = \\ = \frac{\lambda_0}{R} \frac{\Delta T}{T_0 T} + \frac{c_l - c_s}{R} \ln \frac{T_0}{T}.$$

$$\text{Но } -\ln \frac{T}{T_0} = -\ln \left(1 - \frac{T_0 - T}{T_0} \right) = -\ln \left(1 - \frac{\Delta T}{T_0} \right). \text{ Следовательно } \ln \frac{p_0}{p} = \\ = \frac{\lambda_0}{R} \frac{\Delta T}{T_0 T} + \frac{c_l - c_s}{R} \left[\frac{\Delta T}{T_0} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^3 \right] = \frac{\Delta T}{R} \left[\frac{\lambda}{T_0 T} - \frac{\Delta T}{2} \frac{c_l - c_s}{T_0^2} + \right. \\ \left. + \frac{(\Delta T)^2}{3} \frac{c_l - c_s}{T_0^3} \right].$$

$$9. \text{ По формуле предыдущей задачи } \log \frac{p_0}{p} = \frac{6,37}{4,576} \left[\frac{1435,5}{273,09 \cdot 266,72} - \right. \\ \left. - \frac{9,04 \cdot 6,37}{2 \cdot (266,72)^2} + \frac{9,04 \cdot (6,37)^2}{3 \cdot (266,72)^3} \right] = 0,026925; \log p = 1,21708; p = 16,485 \text{ мм.}$$

К ГЛАВЕ ДЕСЯТОЙ.

Энтропия и полезная энергия.

Стр. 138.

$$1. S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,312 \frac{\text{кал}}{1^\circ}.$$

$$2. \Delta S = \frac{L}{T} = 0,293 \frac{\text{кал}}{1^\circ}.$$

$$3. \Delta S_1 = \int_{283,09}^{373,09} M c_p \frac{dT}{T} = 4,973; \Delta S_2 = \frac{ML}{T} = 26,013; \Delta S_3 = \int_{p_1}^{p_2} \frac{hd p}{T} = \\ = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{v dp}{T} = \int_{p_2}^{p_1} R \frac{dp}{p} = 4,575 \frac{\text{кал}}{1^\circ}; \Sigma(\Delta S) = 35,56 \frac{\text{кал}}{1^\circ} \text{ на моль.}$$

$$4. \Delta S_1 = \frac{LM}{T} = 9,734 \frac{\text{кал}}{1^\circ}; \Delta S_2 = c_p M \int_{26,577}^{334,64} \frac{dT}{T} = 0,107 \cdot 159,84 \times \\ \times 2,3026 \log \frac{334,64}{265,77} = 3,940; \Delta S_3 = \frac{LM}{T} = 20,869 \frac{\text{кал}}{1^\circ}; \Sigma(\Delta S) = 34,543 \frac{\text{кал}}{1^\circ} \\ \text{на моль.}$$

$$5. \Delta S = 4M \frac{L}{T} = 8,1 \frac{\kappa \alpha \lambda}{1^\circ}.$$

$$6. c_p - c_v = l \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p; \quad \frac{c_p}{T} - \frac{c_v}{T} = \frac{l}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p; \quad \frac{c_p}{T} - \frac{c_v}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad a$$

Из зад. III, 4: $dS = \frac{x}{T} dv + \frac{\lambda}{T} dp = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv + \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p dp;$
 $\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_p = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v.$

Подставляем в (а):

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = 1.$$

$$7. dS = \frac{l}{T} dv + \frac{c_v}{T} dT; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \frac{l}{T}; \quad \text{при } S = \text{const}, \quad dS = 0,$$

$$-\frac{l}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_S = \frac{c_v}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_S.$$

$$dS = \frac{h}{T} dp + \frac{c_p}{T} dT; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{h}{T}; \quad \text{при } dS = 0, \quad \frac{h}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = - \frac{c_p}{T} =$$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S. \quad \text{Подставляем эти выражения для } \frac{c_v}{T} \text{ и } \frac{c_p}{T} \text{ в формулу}$$

(а) предыдущей задачи:

$$- \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S}{\left(\frac{\partial S}{\partial S} \right)_T} + \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_S}{\left(\frac{\partial S}{\partial S} \right)_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

или

$$- \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial v}{\partial S} \right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial S} \right)_T.$$

Но $\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \frac{l}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{h}{T} = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p; \quad \text{следовательно}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial S} \right)_T = -1.$$

$$8. dS = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv + \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p dp; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_p =$$

$$= \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p; \quad \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v} = k \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_p = k \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v; \quad \text{сра-}$$

внивая это выражение с формулой задачи 6, находим:

$$k = 1 + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_v = 1 + \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v.$$

$$9. dU = TdS - pdv; \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S = -p; \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T.$$

10. См. 9.

$$11. dQ = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp, \text{ см. 6. Для идеального газа}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{p}{R} = \frac{p}{c_p - c_v}; \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{v}{R} = \frac{v}{c_p - c_v}; \text{ подставляем в выражение}$$

для dQ .

$$13. \Delta F = A = p\Delta v = RT = 1,987 \cdot 648 = 1287,576 \text{ кал} = 53,16 \text{ л-ат},$$

или $p\Delta v = 1 \left(\frac{22,416 \cdot 648}{273} - 0,016\right) = 53,19 \text{ л-ат}.$

$$14. \Delta F = RT = 476 \text{ кал/моль}; \quad \Delta U = Q - A = 61\,000 - 476 = 61\,424 \text{ кал}.$$

$$15. \Delta F = RT = 28,85 \text{ л-ат} = 698,2 \text{ кал}; \quad v_i = \frac{(1 + \alpha t) M}{d_0} =$$

$$= \frac{(1 + 0,001101 \cdot 61,4) 46,048}{0,9988} = 49,79 \text{ см}^3.$$

$$\Delta F = 1 (v_g - v_l) = 28,8 \text{ л-ат} = 697 \text{ кал}.$$

$$16. \Delta F = -p (v_g - v_l) M = -30,14 \text{ л-ат} = -730 \text{ кал} (RT = 741 \text{ кал});$$

$$\Delta Z = \Delta F + p\Delta v = 0.$$

$$17. dF = -SdT - pdv; \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p; \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v =$$

$$= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = -\frac{c_v}{T}; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v; \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T; \quad c_v =$$

$$= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v; \quad c_p - c_v = l \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v / \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 / \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T =$$

$$= T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial v}\right)^2 / \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_T.$$

$$18. \epsilon = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = v \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_T; \quad l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial v}.$$

$$19. \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = v; \quad \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}; \quad h =$$

$$= -T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial p^2}\right)_T.$$

$$20. dS = \frac{dQ}{T} = \frac{l dv + c_v dT}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{l}{T} =$$

$$= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p \right]; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{l}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v} = \frac{1}{0,058824} =$$

$$= 17 \frac{\text{ек. об. ат.}}{1^\circ}.$$

$$21. \frac{\partial S}{\partial T \partial p} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{h}{T} = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; \quad \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p.$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0.$$

$$22. \Delta S = \int_{223}^{233} c_p dT = 0,223 \cdot 2,3026 \log \frac{233}{223} = 0,01 \frac{\text{кал}}{1^\circ}.$$

23. Для $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}_2$ при $25^\circ \Delta Z = -8928 \text{ кал}$; для $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO} \Delta Z = 20850 \text{ кал}$; для $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 \Delta Z = 11922 \text{ кал}$.

$$24. c_{\text{гр}} - c_{\text{ал}} = -180 \text{ кал}; U_{\text{гр}} - U_{\text{ал}} = Q - p(v_{\text{гр}} - v_{\text{ал}}) \cong Q = -180; Z_{\text{гр}} - Z_{\text{ал}} = U_{\text{гр}} - U_{\text{ал}} - T(S_{\text{гр}} - S_{\text{ал}}) = -180 - 298(1,3 - 0,6) = -388,6 \text{ кал}.$$

25. Основной постулат равновесия: изолированная система находится в равновесии, если ее энтропия стационарна при всех возможных изменениях системы (без нарушения изолированности ее); равновесие устойчиво, если значение энтропии максимально.

Из формулы $dU = TdS - pdv$ следует, что при постоянном объеме U и S всегда одновременно возрастают (или уменьшаются). Пусть в устойчивом равновесии при заданных энергии U_1 и объеме v_1 энтропия равна S_1 . Допустим, что при этом объеме возможно меньшее значение энергии U_1' ; тогда при постоянном v_1 можно было бы повысить энтропию до S_1' так, что энергия стала бы равной U_1 ; следовательно оказалось бы, что значения энергии U_1 и объема v_1 отвечает значение $S_1' > S_1$, что невозможно, так как S_1 по основному постулату максимально. Отсюда следует, что при устойчивом равновесии значение U_1 минимально. Поэтому другая форма постулата гласит: при данном объеме и данной энтропии изолированная система находится в равновесии, если ее энергия стационарна; при устойчивом равновесии энергия минимальна.

Для идеального газа при $T = \text{const}$, $S = R \ln v + S_0$, следовательно v растет вместе с S , т. е. в равновесной системе v максимально.

$$26. \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} = \frac{0,083}{273,09} = 0,0304 \frac{\text{кал}}{1^\circ}.$$

$$27. dS = \frac{dQ}{T} = \frac{c_v}{T} dT + \frac{p}{T} dv = \frac{c_v}{T} dT + \frac{R}{v} dv; \Delta S = R \ln \frac{v}{v_0} \text{ при}$$

$T = \text{const}$. Для N_2 : $n_1 \Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}$; для O_2 : $n_2 \Delta S_2 = \frac{n_2}{4} R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$;

$$n_1 = \frac{400 \cdot 273}{22 \cdot 416 \cdot 290} = 0,0168; n_2 = 0,0042; \Delta S = R \left(n_1 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2} \right) =$$

$$= 1,987 \left(0,0168 \ln \frac{5}{4} + 0,0042 \ln 5 \right) = 0,02088 \frac{\text{кал}}{1^\circ}. \text{ Концентрации: } \text{O}_2 -$$

$$- \frac{0,2 \cdot 273}{22 \cdot 416 \cdot 290} = 0,0084 \frac{\text{моль}}{\text{л}}, \text{ N}_2 = 0,0336 \frac{\text{моль}}{\text{л}}; \text{ парциальные давления:}$$

$$\text{O}_2 - 0,2 \text{ ат}, \text{ N}_2 - 0,8 \text{ ат}. \text{ Убыль свободной энергии } \Delta F = \Delta U - T \Delta S = -T \Delta S = -290 \cdot 0,02088 = -6,055 \text{ кал}.$$

$$28. h = c + \frac{dL_e}{dT} - \frac{L_e}{T}; c_{-10} = 0,529 - 0,00592 = 0,52308; L_e = 95,415$$

$$(\text{при } -10^\circ); \frac{L_e}{T} = 0,36266; \frac{dL_e}{dT} = 9543 \left[\frac{1}{L_e} \frac{dL_e}{dT} = \frac{1,423343}{T_c - T} -$$

$$- \frac{2 \cdot 0,393949 \cdot 0,4343}{T_c - T} \log(T_c - T) \right] = 0,29645; h = 0,4569 \frac{\text{кал}}{1^\circ}.$$

$$29. L_e = T(v_g - v_l) \frac{dp_e}{dT}, L_s = T(v_g - v_s) \frac{dp_s}{dT}; \text{ пренебрегаем } v_l$$

и v_s по сравнению с v_g ; $\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{dp_s}{dT} = \frac{L_s}{Tv_g} = \frac{L_e + L_f}{Tv_g}$; $\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{dp_e}{dT} = \frac{L_e}{Tv_g}$; $\operatorname{tg} \alpha$ (искомого угла) = $\frac{\operatorname{tg} \alpha_1 - \operatorname{tg} \alpha_2}{1 + \operatorname{tg} \alpha_1 \operatorname{tg} \alpha_2} \approx \operatorname{tg} \alpha_1 - \operatorname{tg} \alpha_2$; следовательно $\operatorname{tg} \alpha = \frac{L_f}{Tv_g} = \frac{79,77}{24,22 \cdot 273 \cdot 209,9} = 0,04575 \frac{\text{ам}}{1^\circ} = 0,0137 \frac{\text{мм}}{1^\circ}$.

30. $L_e = 92,20 - 0,232 t - 0,04583 t^2$; $\frac{dL}{dT} = -0,232 - 0,09166 t = -0,236$ (при $34,6^\circ$); $c_p'' = -0,236 + 0,56 = 0,324$ (c_p'' — теплоемкость паров эфира). По формуле $c_p'' - c_p' = \frac{dL_e}{dT} - \frac{L_e}{T} - \frac{L_e}{v'' - v'}$ $\left(\frac{\partial v''}{\partial T} - \frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p$ теплоемкость $c_p'' = 0,342 \frac{\text{кал}}{1^\circ}$.

К ГЛАВЕ ОДИННАДЦАТОЙ.

Максимальная работа.

Стр. 148.

1. $\Delta Z = -A_p = -EF = -0,1636 \cdot 96\,500 = 15\,787$ Дж. = $3\,773$ кал.

2. $\Delta U = -\bar{Q}_v = -A + T \frac{dA}{dT} + F \left[-E + T \frac{dE}{dT} \right] = \frac{96\,500}{4,184} [-0,3086 - 291,59 \cdot 0,027] = -8\,933$ кал. Скрытая теплота $\lambda = FT \times \frac{dE}{dT} = 1816$ кал.

3. $\frac{dE}{dT} = \frac{E - \frac{4,184 \bar{Q}}{T}}{T} = 0,04130 \frac{\text{кал}}{1^\circ}$.

4. $\Delta Z = -A_p = -EF = -1,1 \cdot 96\,500 \cdot \frac{1}{4,184} = 25\,370$ кал (на грамм-эквивалент).

5. $\Delta Z = -5\,587$ Дж. = $-1\,335$ кал.

6. $\lambda = iR \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{c_2}{c_1} = 2 \cdot 4,576 \cdot \frac{291,09 \cdot 298,09}{7} \log \frac{1,6}{1,17} = 15\,417$ кал.

7. $E = E_1 - E_2 = 1,55 - 0,13 = 1,42$ В; $\Delta Z = -A_p = -EF = -32\,751$ кал (на грамм-эквивалент).

8. $\bar{Q}_p = \bar{Q}_0 + \int (c_i - c_f) dT = \bar{Q}_0 + \int (-0,5 + 0,0025 T) dT = \bar{Q}_0 - 0,5 T + 0,00125 T^2$; при 0° $\bar{Q}_p = 77 = \bar{Q}_0 - 0,5 \cdot 273,09 + 0,00125 \cdot (273,09)^2$; $\bar{Q}_0 = 120,32$ кал. Следовательно $\bar{Q}_p = 120,32 - 0,5 T + 0,00125 T^2$; $A_p = -T \int \frac{\bar{Q}_p}{T^2} dT = -T \int \left(\frac{120,32}{T^2} - \frac{0,5}{T} + 0,00125 \right) dT = 120,32 + 0,5 T \ln T - 0,00125 T^2 + C T$; при $T = 368^\circ$ (95°Ц) $A = 0$; следовательно $C = -2,821$ и A при $25^\circ = +17,54$ кал, откуда вытекает, что при 25° моноклиническая сера менее устойчива, чем ромбическая, так как при переходе ее в ромбическую происходит положительная работа.

9. Подставляем значения c и $T = t + 273,1$ в ур.: $\log c = A + \frac{B}{T} + C \log T$; решив три уравнения, найдем: $A = -31,567$, $B = +1\,252,238$, $C = +11,987$. Отсюда при $10^\circ c = 189,3$; при $50^\circ 262,2$ г на 100 г воды.

$$10. \lambda = 4,576 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{c_2}{c_1} = 6888 \text{ кал.}$$

$$11. \lambda = 2 \cdot 4,576 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{c_2}{c_1} = 16\,400 \text{ кал.}$$

$$12. \lambda = RT^2 \frac{d \ln c}{dT} = RT^2 \frac{1}{c} \frac{dc}{dT}; \quad c = 0,0012128; 0,0013112; 0,0014152;$$

$$\frac{dc}{dT} = 0,0413647 + 0,042198 t; \quad \frac{dc}{dt} = 0,0419142; 0,0420241; 0,042134; \lambda = 2787; 2\,818; 2\,844 \text{ кал.}$$

К ГЛАВЕ ДВЕНАДЦАТОЙ.

Идеальные газовые смеси.

Стр. 154.

$$1. \Delta S = R \left(n_1 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2} \right) = 4,576 (0,0106 \log 3 + 0,0212 \log 1,5);$$

$$n_1 = \frac{250 \cdot 800 \cdot 273}{22\,416 \cdot 760 \cdot 300} = 0,01043 \text{ (для } N_2); \quad n_2 = 0,02086 \text{ (для } O_2); \quad \Delta S =$$

$$= 0,04 \frac{\text{кал}}{1^\circ}; \quad A = -\Delta F = -\Delta U + T \Delta S (T = \text{const}). \text{ Для идеальных газов } \Delta U = 0, \quad A = T \Delta S = 300 \cdot 0,03962 = 11,9 \text{ кал.}$$

$$2. \Delta S = \frac{A}{T} \text{ (см. предыдущую задачу)} = nR \ln \frac{v_2}{v_1} = 0,9885 \cdot 4,576 \log \frac{15}{25}$$

$$= -1,0035; \quad n = \frac{25 \cdot 273}{22,416 \cdot 308} = 0,9885. \text{ Работа, а следовательно и изменение энтропии, зависят от } n; \text{ поэтому для 5 л } CO_2 \text{ они будут иными (предполагается, что исходное давление газов равно 1 ат).}$$

$$3. dS = \frac{l dv + c_v dT}{T} = \frac{p dv + c_v dT}{T} = \frac{R}{v} dv + \frac{c_v}{T} dT \text{ для идеального газа. Для газа, подчиняющегося ур. Ван дер Ваальса: } l = T \frac{dp}{dT} =$$

$$= T \frac{R}{v-b}; \quad dS = \frac{R}{v-b} dv + \frac{c_v}{T} dT; \quad S = R \ln(v-b) + c_v \ln T + S_0.$$

$$4. \Delta S = 4,576 \frac{20 \cdot 273}{22,416 \cdot 430} \left(70 \log \frac{130}{70} + 60 \log \frac{130}{60} \right) = 101,0 \frac{\text{кал}}{1^\circ}.$$

$$5. \Delta S = 4,576 \frac{30 \cdot 2}{22,416} 2 \log \frac{60}{30} = 7,55 \frac{\text{кал}}{1^\circ}.$$

$$6. \text{ а) Переменные } v \text{ и } T. \quad \Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = c_v(T_2 - T_1) -$$

$$- [T_2(R \ln v_2 + c_v \ln T_2 + S_0) - T_1(R \ln v_1 + c_v \ln T_1 + S_0)] = c_v(T_2 - T_1) -$$

$$- R(T_2 \ln v_2 - T_1 \ln v_1) - c_v(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1) S_0.$$

$$\text{При } v_2 = v_1 = 1, \ln v = 0 \text{ и для двухатомных газов } \Delta F = 4,9 \cdot 100 -$$

$$- 4,9 (373 \ln 373 - 273 \ln 273) - 100 S_0 = 490 - 319,6 - 100 S_0 =$$

$$= -2829,6 - 100 S_0.$$

$$\Delta Z = \Delta F + \Delta(pv), \text{ здесь } \Delta Z = \Delta F + v(p_2 - p_1) = -2829,6 - 100 S_0 + 1 \cdot \left(\frac{373}{273} - 1\right) 22,416 \cdot 24,214 = -2630,8 - 100 S_0.$$

б) Переменные p и T . $F = c_v \ln T + R \ln v + S_0 = c_p \ln T + R \ln \frac{RT}{p} + S_0 = c_p \ln T + R \ln T - R \ln p + (R \ln R + S_0) = c_p \ln T - R \ln p + S_0'$.
 $\Delta F = c_p(T_2 - T_1) - R(T_2 \ln p_2 - T_1 \ln p_1) - c_p(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1) S_0'$.

При $p_2 = p_1 = 1$.

$$\Delta F = 6,887 \cdot 100 - 6,887 \cdot 2,303 \cdot 294,161 - 100 S_0' = -3978 - 100 S_0'.$$

$$\Delta Z = \Delta F + p(v_2 - v_1) = -3978 - 100 S_0' + \left(\frac{373}{273} - 1\right) 22,416 \cdot 22,214 = -3779 - 100 S_0'.$$

7. $\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2$; $\Delta F_1 = -2829,6 - 100 S_0$ (см. зад. 6); $\Delta F_2 = -nRT \ln \frac{v_2}{v_1} = -1706,8 \text{ кал}$; $\Delta F = -4536,4 - 100 S_0'$.

$\Delta Z = \Delta F + \Delta(pv)$; $\Delta(pv) = \Delta_1(pv) = v(p_2 - p_1) = 198,8 \text{ кал}$; $\Delta_2(pv)$ при постоянной T равно 0. $\Delta Z = -4337,6 - 100 S_0$.

8. $\Delta F = \Delta_1 F + \Delta_2 F$; $\Delta_1 F = -nRT \ln \frac{v_2}{v_1} = -4,576 \cdot 273 \log 10 = -1249,2 \text{ кал}$; $\Delta_2 F = \Delta U - \Delta(T_2 S_2 - T_1 S_1) = 490 - [(T_2 - T_1) \ln v + c_p(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) + (T_2 - T_1) S_0] = 490 - 3319,6 - 457,6 - 100 S_0 = -3287,2 - 100 S_0$; $\Delta F = -4536,4 - 100 S_0$ (равно ответу зад. 7).
 $\Delta Z = -4337 - 100 S_0$.

9. $\Delta Z = \Delta F + \Delta(pv)$. При $T = \text{const}$, $pv = \text{const}$. $\Delta Z = \Delta F$.

10. а) $U = U_0 + \int (a + bT) dT = U_0 + aT + \frac{b}{2} T^2$; $dS = \frac{pdv}{T} + \frac{(a + bT)dT}{T}$; $dS = \frac{R}{M} \frac{dv}{v} + a \frac{dT}{T} + b dT$; $S = \frac{R}{M} \ln v + a \ln T + bT + S_0$.

$$F = U - TS = U_0 - TS_0 + aT - \frac{b}{2} T^2 - aT \ln T - \frac{R}{M} T \ln v.$$

б) $\Delta F = -nRT \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{32} \cdot 4,576 \cdot 273 \log 10 = 39,039 \text{ кал} = 1,61 \text{ л-ат}$;
 $\Delta(pv) = 0$; $\Delta Z = \Delta F$.

К главе тринадцатой.

Химическое равновесие в газовой среде.

Стр. 186.

1. $\log \sqrt{K}$ (при 1000°) = $-4,1814$; $-\Delta F = A = -RT \ln K = 38270 \text{ кал}$.

2. 1) $\frac{d \log K}{dT} = \frac{2116}{T^2} + \frac{0,783}{T} \cdot 0,4343 - 0,00043 = 0,02573$ (при 18°);

$$Q_p = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} = 4,576 T^2 \frac{d \log K}{dT} = 9970 \text{ кал}.$$

2) $\log K$ (при 1000° K) = $-0,197 = \log \frac{[H_2O][CO]}{[CO_2][H_2]} = \log \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{CO_2} P_{H_2}}$;

$$P_{H_2O} + P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} = 1; \quad P_{H_2O} = P_{CO}; \quad P_{H_2} = P_{CO_2}; \quad \log K =$$

$$= \log \frac{p_{\text{H}_2}^2}{(1/2 - p_{\text{H}_2})^2} = -0,197; \quad p_{\text{H}_2} = 0,22175. \quad \text{При общем давлении } 1 \text{ ат}$$

$$p_{\text{CO}} = 0,27875.$$

3) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 9608 \text{ кал}; \quad \text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 68000 \text{ кал},$
 следовательно $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 58392 \text{ кал}.$

$$8. 1) Q = \frac{RT_2 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = 4,576 \frac{1811 \cdot 2195}{334} \log \frac{24,2}{9,16} = 19987 \text{ кал}.$$

$$2) 1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}; \quad \text{в равновесной смеси имеется } \frac{1-x}{2} \text{N}_2, \frac{1-x}{2} \text{O}_2$$

и $x \text{NO}; \quad K = \frac{x}{\left(\frac{1-x}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{1-x}{2}\right)^{1/2}} = \frac{2x}{1-x} = 24,2 \cdot 10^{-3}; \quad x = \frac{K}{2+K} =$
 $= 0,01195, \text{ т. е. } 1,195 \text{ молек. } \%$

$$4. 2\text{Ni} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NiO}; \quad A = RT \ln K_p - RT \sum \nu \ln P; \quad K_p = \frac{1}{p}; \quad A =$$

$$= RT \ln \frac{P}{p}. \quad \text{Исходное состояние — чистый кислород: } P = 760 \text{ мм}; \quad A =$$

$$= 4,576 \cdot 723 \cdot \log \frac{760}{5,181 \cdot 10^{-26}} = 93187 \text{ кал}. \quad \text{Исходное состояние — воздух,}$$

для кислорода $P = 159,6 \text{ мм}; \quad A = 90946 \text{ кал}.$

5. $2\text{Sn} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SnO}; \quad p_1 = 6,771 \cdot 10^{-14}; \quad P = 760 \text{ мм}, \quad A_1 = 21887 \text{ кал}.$
 $\text{Sn} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SnO}_2; \quad p_2 = 2,107 \cdot 10^{-18}; \quad P = 760 \text{ мм}; \quad A_2 = 21215 \text{ кал};$
 в обоих случаях расчет на 1 моль O_2 , но в первом на 2 грамм-атома, во втором — на 1 грамм-атом Sn.

$$6. A = 93370 \text{ кал}.$$

$$7. 3\text{Mn} + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4 + 328000 \text{ кал}, \quad K = \frac{1}{p^2 \text{O}_2}, \quad Q = -328000;$$

$$2 \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{Q(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}; \quad 2 \log \frac{p_2}{p_1} = 2 \log (2,398 \cdot 10^{34}); \quad p_2 = 159,6, \quad p_1 =$$

$$= 6,655 \cdot 10^{-36} \text{ мм}. \quad 328000(T_2 - 723) = 2 \cdot 37,3799 \cdot 723 \cdot 4,576 T_2; \quad T_2 = 2940^\circ \text{ К}.$$

$$8. \text{При } 50\text{-процентной диссоциации } K_p = \frac{(0,5)^{1/2} \cdot 1,5}{(1,5)^{1/2} \cdot 2 \cdot 0,5} = 0,866.$$

$$9. Q = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = 1324 \text{ кал}.$$

10. При $900^\circ \text{ К} = 0,2222 = (0,687)^2. \quad Q = 10065 \text{ кал} (1000 - 1173^\circ \text{ К});$
 $12807 (1173 - 1298^\circ \text{ К})$ и $11468 \text{ кал} (1298 - 1423^\circ \text{ К}).$

$$11. Q_p = 30530 \text{ кал}. \quad \text{В смеси } p_{\text{CO}_2} = 760 \cdot \frac{2}{5} = 304 \text{ мм}. \quad Q_p =$$

$$= \frac{RT_2 \cdot 1013}{T_2 - 1013} \ln \frac{304}{255} = 16890; \quad T_2 = 1095^\circ, \quad t_2^\circ = 762^\circ.$$

$$12. \alpha_{200} = 0,20226; \quad \alpha_{400} = 0,20772; \quad K_{400} = \frac{a^2}{4(1-a)^2} = \left(\frac{0,20772}{2 \cdot 0,79228}\right)^2;$$

$$K_{200} = \left(\frac{0,20226}{2 \cdot 0,79774}\right)^2; \quad Q_p = 2926 \text{ кал на } 2 \text{ моля HI}.$$

$$13. I = T \frac{dp}{dT} (v_2 - v_1); \quad v_2 = v_{\text{O}_2} + 4v_{\text{Ag}} = v_{\text{O}_2} + 4 \frac{107,88}{10,5} =$$

$$= (v + 41,1) \text{ см}^3; v_1 = 2v_{\text{Ag}_2\text{O}} = 2 \frac{231,76}{7,5} = 61,8 \text{ см}^3; \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{2859}{T^2}; L =$$

$$= T p \frac{2859}{T^2} \cdot 2,3026 (v - 20,7) = \frac{6583}{T} p (v - 20,7).$$

14. $Q = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$; для интервала 1273 -- 1073° $Q = 34003 \text{ кал}$;
определить для других интервалов.

$$15. K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}; K_{p,473^\circ} = 0,30757; K_{p,523^\circ} = 1,7778. Q_p = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} =$$

$$= \Omega \log \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}; \quad \Omega = 22640; \log \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \log \frac{1,7778}{0,30757} = 0,7619; \quad Q_p =$$

$$= +17249 \text{ кал.}$$

$$K_v = K_p \frac{p}{RT}; \frac{K_{v,2}}{K_{v,1}} = \frac{K_{p,2} T_1}{K_{p,1} T_2}; Q_v = Q_p + \Omega \log \frac{T_1}{T_2}; \log \frac{473}{523} = -0,0436;$$

$$Q_v = +16262 \text{ кал.}$$

16. а) $\Omega = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1}$; $\Omega_1 = 41184$ (в интервале 900° -- 1000° К), $\Omega_2 =$
 $= 48157$ (в интервале 1000 -- 1105° К); $Q_1 = 43214$, $Q_2 = 43255 \text{ кал}$
на 2SO_2 .

б) $\log K = 7 - \frac{9,451}{T}$ (путем составления уравнений с неизвестными A и B).

с) По этому уравнению при 1273° $\log K = -0,4242 = \bar{1},5758$; $K =$
 $= 0,3765$. Если α — степень диссоциации, то по $2\text{SO}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$ при
1273° $K = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)} = 0,3765$.

Проще решать это уравнение методом постепенных приближений;
так при $\alpha = 0,5$, $K = 0,200$; при $\alpha = 0,6$, $K = 0,519$; следовательно α лежит
между 0,5 и 0,6. При $\alpha = 0,57$, $K = 0,390$; при $\alpha = 0,56$, $K = 0,354$;
следовательно α лежит между 0,57 и 0,56. При $\alpha = 0,565$, $K = 0,3716$
и т. д., т. е. степень диссоциации около 56,5%.

К ГЛАВЕ ЧЕТЫРНАДЦАТОЙ.

Химическое равновесие в растворах

Стр. 199.

$$1. K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v}; \quad \ln K = 2 \ln \alpha + 2 \ln (1 - \alpha) + \ln v; \quad \frac{\partial \ln K}{\partial T} =$$

$$= \frac{2 - \alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{Q}{RT^2}; \quad \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \frac{1 - \alpha}{2 - \alpha}; \quad v = 20 \text{ л}; \quad \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} =$$

$$= K = 0,0418; \quad \alpha = 0,019; \quad \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{28}{1,987 \cdot (291)^2} \cdot \frac{0,981}{1,981} = 0,0824.$$

$$2. Q = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} \approx 13700 \text{ кал.}$$

3. $K = 0,116$; 0,206; 0,195; 0,177. По мере убывания концентрации
двойные молекулы фенола в воде распадаются на простые.

$$4. 0,001276 \text{ молей/л.}$$

*

5. В воде x брома, в $\text{CCl}_4 - y$; $x + y = 0,05$; $\frac{20y}{x} = 38$; $x = 0,01725$;
 $y = 0,03275$.

$p : 50 = x : 0,05$; $p = 17,25$ мм; над CCl_4 — то же давление по прѣ-
 вилу сосуществования фаз.

6. $v_1 c_1 + v_2 c_2 = 1$ г; $\frac{c_1}{c_2} = 230$; $v_1 = 0,4$; $v_2 = 1$ л; $c_2 = 0,01075$ г.

7. $K = \frac{c_1^2}{c_2} = 0,0,93$; $0,0,92$; $0,0,86$ в граммах (считаем K постоян-
 ной). $c_1^2 = y$; $y = Kc_2$; $\lg \alpha = \frac{dy}{dc_2} = K$.

8. 6 828 кал.

9. $\Delta Q = Q_{10} - Q_5$; $\frac{d(\Delta Q)}{dt} = \frac{dQ_{10}}{dt} - \frac{dQ_5}{dt} = (c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 10c_{\text{H}_2\text{O}} - c_{10}) -$
 $-(c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 5c_{\text{H}_2\text{O}} - c_5) = 5c_{\text{H}_2\text{O}} + c_5 - c_{10} = 5 \cdot 1 \cdot 18,016 + 0,545(98,076 +$
 $+ 90,08) - 0,7(98,076 + 180,16) = -2,14$ кал.

10. $Q = \frac{iRT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{c_2}{c_1} = 1,9 \cdot 4,576 \cdot \frac{298 \cdot 312,7}{14,7} \log \frac{0,604}{0,386} = +10730$ кал
 (поглощенных).

11. Из уравнений задачи IX, 8, подстановкой $P = RT \ln \frac{p_0}{p}$ и
 $RT_0 \ln \frac{p_0}{p}$.

12. 1) $b = 0,8665$, $a = 1$, $Q = 29,25$ кал. 2) $\frac{d \ln \frac{p_0}{p}}{dT} = -\frac{M\bar{Q}}{RT^2} =$
 $= 0,00136$. 3) b — постоянно, $\left(\frac{dQ}{da}\right)_b = \frac{23,061 \cdot 0,533 b^2}{(b + 0,3261 a)^2}$; $a = 1$, $b = 0,8665$;

$Q_d = 6,732$. 4) $\frac{d \ln \frac{p}{p_0}}{dT} = \frac{M\bar{Q}d}{RT^2} = \frac{18,02 \cdot 6,732}{4,576 \cdot (291)^2} = 0,000313$.

13.* $Q_x = 760,4683$ т — $10,130416$ т² + $0,0447491$ т³; $Q_d = \frac{\partial Q_x}{\partial x} =$
 $= (1,07007 - 0,02851$ т + $0,0001889$ т²) (100 — т²).

14. Для чистой воды $\frac{d \ln p_0}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$; для насыщенного раствора $\frac{d \ln p}{dT} =$
 $= \frac{(Q-l)}{RT^2}$. По условию $T \ln \frac{p_0}{p} = aT + b$ или $\ln \frac{p_0}{p} = a + \frac{b}{T}$. Вычита-

нием: $\frac{d \ln \frac{p_0}{p}}{dT} = \frac{d \ln p_0}{dT} - \frac{d \ln p}{dT} = \frac{l}{RT^2}$. Сравнивая это значение с полу-
 чаемым дифференцированием $\ln \frac{p_0}{p} = a + \frac{b}{T}$, находим, что $l = -bR =$
 $=$ постоянной.

К главе пятнадцатой.

Равновесие в гетерогенных системах.

Стр. 237.

1. 1) Доказательство теоремы Эйлера см. любой курс высшей математики.

2) Количество энергии пропорционально количеству вещества; следовательно в выражении:

$$dZ = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots$$

при p и T постоянных, Z есть однородная функция первой степени от масс компонентов; отсюда по теореме Эйлера

$$Z = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots$$

3) $\mu = \frac{\partial Z}{\partial m}$ есть функция от масс нулевого порядка ($m=0$), откуда по теореме Эйлера

$$m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} + \dots = 0; \quad m_1 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} + \dots = 0.$$

Так как $\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial m_1}$, $\mu_2 = \frac{\partial Z}{\partial m_2}$, то $\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} = \frac{\partial^2 Z}{\partial m_1 \partial m_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1}$ и т. д.

2. $\frac{\partial \ln p_e}{\partial T} = \frac{L_e}{RT^2}$; $\frac{\partial \ln p_s}{\partial T} = \frac{L_s}{RT^2}$; $L_s > L_e$; $\frac{\partial \ln p_s}{\partial T} > \frac{\partial \ln p_e}{\partial T}$; $\ln p_{os} = \ln p_{oe}$ в точке замерзания; $\ln p_s - \ln p_{os} > \ln p_e - \ln p_{oe}$; если $p_s > p_{os}$, то $\ln p_s > \ln p_e$; если $p_s < p_{os}$, то $\ln p_s < \ln p_e$.

3. Над кривой $p = f(T)$ процесс должен протекать в сторону исчезновения фазы с меньшей плотностью; последнее вызывает уменьшение объема и обратно.

4. Справа от кривой должна исчезнуть фаза, поле которой лежит слева от кривой, т. е. при $\frac{\partial p}{\partial T} > 0$ фаза с большей плотностью; тогда $v_2 > v_1$; $L = T \frac{dp}{dT} (v_2 - v_1) > 0$; при $\frac{\partial p}{\partial T} < 0$ слева от кривой находится поле фазы с меньшей плотностью; тогда $v_2 < v_1$ и $L = T \frac{dp}{dT} (v_2 - v_1) > 0$.

5. 1) Индексы при буквах обозначают фазы: 1 — твердую, 2 — жидкую, 3 — парообразную. Теплоты:

$$\left. \begin{aligned} L_{12} &= T \frac{dp_{12}}{dT} (v_2 - v_1), \\ L_{13} &= T \frac{dp_{13}}{dT} (v_3 - v_1), \\ L_{23} &= T \frac{dp_{23}}{dT} (v_3 - v_2); \end{aligned} \right\} \quad a$$

так как $L_{13} = L_{12} + L_{23}$, то

$$(v_3 - v_1) \frac{dp_{13}}{dT} + (v_1 - v_2) \frac{dp_{12}}{dT} + (v_2 - v_3) \frac{dp_{23}}{dT} = 0. \quad b$$

2) $S_m - S_n = \frac{L_{mn}}{T} = \frac{dp_{mn}}{dT} (v_m - v_n)$; $v_m - v_n = (S_m - S_n) \frac{dT}{dp_{mn}}$;
но $(v_2 - v_3) + (v_3 - v_1) + (v_1 - v_2) = 0$;

отсюда

$$(S_2 - S_1) \frac{dT}{dp_{12}} + (S_1 - S_2) \frac{dT}{dp_{12}} + (S_2 - S_3) \frac{dT}{dp_{23}} = 0 \quad \text{e}$$

или

$$L_{12} \frac{dT}{dp_{12}} + L_{12} \frac{dT}{dp_{12}} + L_{23} \frac{dT}{dp_{23}} = 0. \quad \text{d}$$

3) Из (а)

$$\begin{aligned} \frac{\frac{dp_{12}}{dT} - \frac{dp_{23}}{dT}}{\frac{dp_{12}}{dT} - \frac{dp_{13}}{dT}} &= \frac{L_{12} - L_{23}}{v_2 - v_1} \frac{v_2 - v_1}{v_2 - v_1} = \\ &= \frac{[L_{12}(v_2 - v_2) - L_{23}(v_2 - v_1)](v_2 - v_1)}{[L_{12}(v_2 - v_1) - L_{13}(v_2 - v_1)](v_2 - v_2)} = \frac{v_2 - v_1}{v_2 - v_2}, \end{aligned}$$

так как $L_{12} = L_{12} + L_{23}$. Отсюда

$$\frac{\frac{dp_{12}}{dT} - \frac{dp_{23}}{dT}}{v_2 - v_1} = \frac{\frac{dp_{12}}{dT} - \frac{dp_{13}}{dT}}{v_2 - v_2} = \frac{\frac{dp_{12}}{dT} - \frac{dp_{23}}{dT}}{v_2 - v_1} \quad \text{e}$$

Третье выражение находим тем же путем из других комбинаций уравнений (а).

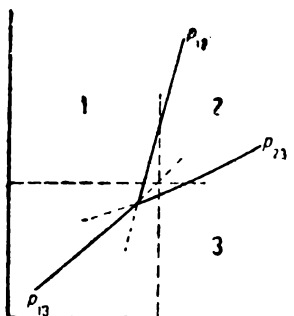


Рис. 63.

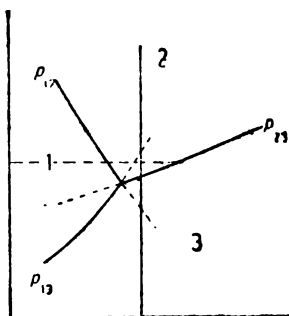


Рис. 64.

Возможны два случая: $v_2 > v_1$ (рис. 63) и $v_1 > v_2$ (рис. 64). В первом случае $v_2 - v_1$ максимально, следовательно из числителей в (e) максимально $\frac{dp_{12}}{dT} - \frac{dp_{23}}{dT}$, т. е. p_{12} лежит между p_{12} и p_{23} .

Во втором случае максимально $v_2 - v_2$, следовательно по (e) максимально $\frac{dp_{12}}{dT} - \frac{dp_{13}}{dT}$, т. е. p_{23} лежит между p_{12} и p_{13} .

4) Сравнив (b) и (d), можно по аналогии написать [для удобства чтения рисунков знамя в (e) изменены]:

$$\frac{\frac{dT}{dp_{23}} - \frac{dT}{dp_{12}}}{L_{23}} = \frac{\frac{dT}{dp_{12}} - \frac{dT}{dp_{13}}}{L_{23}} = \frac{\frac{dT}{dp_{23}} - \frac{dT}{dp_{12}}}{L_{12}}$$

Это же выражение можно вывести независимо прежним путем, используя равенство $(v_2 - v_2) + (v_2 - v_1) + (v_1 - v_2) = 0$.

Так как всегда L_{12} больше L_{22} и L_{12} порознь, то в обоих случаях максимально $\frac{dT}{dp_{22}} - \frac{dT}{dp_{12}}$, т. е. если проведем изобары ($p = \text{const}$), то на обоих рисунках p_{12} лежит между p_{22} и p_{21} .

6, 7 и 8. См. рис. 63 и 64 и решение задачи 5.

10. Работа смещения n_1, n_2, \dots молей растворителей $A_1 = RT \sum n_i \ln \frac{p_i'}{p_i^0}$, где p_i' — упругость до смещения, p_i^0 — после смещения. Работа смещения с одновременным растворением одного моля нелетучего вещества $A_2 = RT \sum n_i \ln \frac{p_i'}{p_i}$. Следовательно работа только растворения $A = A_2 - A_1 = RT \sum n_i \ln \frac{p_i^0}{p_i}$, но она же равна RT , отсюда $\sum n_i \ln \frac{p_i^0}{p_i} = 1$.

Второе уравнение задачи получается из уравнения Дюгема, если x мало по сравнению с 1.

11. Молярные концентрации в жидких смесях: $x_1 (C_6H_6) = \frac{\frac{10}{M_1}}{\frac{10}{M_1} + \frac{90}{M_2}} = 0,0978$; $x_2 = \frac{\frac{90}{M_2}}{\frac{90}{M_2} + \frac{10}{M_1}} = 0,8974$; молярные концентрации в первых

порциях дистиллята по данному уравнению $\frac{1 - y_1}{y_1} = 3,32 \left[\frac{0,9022}{0,0978} \right]^{0,9} = 24,523$; $y_1 = 0,03918$, $y_2 = 0,6796$. Весовые проценты в дистилляте: $a_1 = \frac{y_1 M_1 \cdot 100}{y_1 M_1 + (1 - y_1) M_2} = 4,0\%$ и $a_2 = 68,5\%$.

12. Молярная концентрация C_6H_5Cl в паре $x = \frac{p_{C_6H_5Cl}}{p_{C_6H_5Cl} + p_{H_2O}} = 0,28393$; $0,28335$; $0,28277$. Весовые проценты $y = 100 \frac{112,5x}{112,5x + 18,016(1-x)} = 71,23\%$; $71,17\%$ и $17,11\%$.

13. Для $m_a + m_b = 1$ и $m_a' + m_b' = 1$ формула Брауна принимае вид: $m_a'(1 - m_a) = cm_a(1 - m_a')$, откуда $100m_a' = \frac{100cm_a}{1 - (1-c)m_a} = 8,36$; $19,90$; $27,38$; $34,46$; $61,22\%$ CCl_4 .

14. Весовая доля C_6H_6 в указанных смесях $x = \frac{m \cdot 78,05}{m \cdot 78,05 + (1-m)153,84} = 0,0941$; $0,2072$; $0,4571$; $0,6741$; $0,9186$. Отношение масс $q = \frac{78,05m}{(1-m) \cdot 153,84} = 0,1039$; $0,2614$; $0,8420$; $2,068$; $11,2914$. Отношение масс в газовой фазе (t): $\log t = \log K + r \log q = 0,065 + 0,947 \log q$; $t = 0,1361$; $0,3260$; $0,9869$; $2,311$; $11,53$. Весовая доля C_6H_6 в парах: $a = \frac{t}{1+t} = 0,1198$; $0,2458$; $0,4967$; $0,6980$; $0,9202$.

$$\text{Молекулярный процент } C_6H_6: m_1 = \frac{\frac{a}{78,05} \cdot 100}{\frac{a}{78,05} + \frac{1-a}{153,84}} = 21,15; \quad 39,11;$$

66,04; 82,00; 95,78.

15. * 12,23 см; 1,8 см; C_6H_5Cl 1,32 и C_6H_6 5,04 см.

16. Отношение молекулярных концентраций в парах равно отношению упругостей паров: $\frac{g_1}{M_1} \cdot \frac{M_2}{g_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0}$; $\frac{g_1}{g_2} = \frac{p_1^0 M_1}{p_2^0 M_2} \cdot p$ ($C_6H_5NO_2$) при $99^\circ = 760 - 733 = 27$ мм. $\frac{g_1(C_6H_5NO_2)}{g_2(H_2O)} = 0,2516$; % $C_6H_5NO_2$ в дестилляте $\frac{g_1 \cdot 100}{g_1 + g_2} = 20,1\%$.

17. 1) $P = x_1 p_1 + x_2 p_2$ (x — молекулярная концентрация); $938,8x + 496,7(1-x) = 760$; $x = 0,596$ (C_6H_5Cl).

$$2) \text{ а) } x_1 = \frac{\frac{1}{112,5}}{\frac{1}{112,5} + \frac{1}{157}} = 0,0139 \text{ (} C_6H_5Cl \text{); б) } x = 0,9982 \text{ (} C_6H_5Cl \text{).}$$

$$3) x_1 p_1 = x_2 p_2; p_1 : p_2 = 938,8 : 496,7; x_2 = \frac{p_1}{p_1 + p_2} = 0,654 \text{ (} C_6H_5Br \text{).}$$

18. 1) x_1 (C_6H_6) в жидкости равно 0,5; $x_1' = \frac{p_1}{p} = \frac{134,5}{134,5 + 21,5} = 0,86$.

2) x_1' (C_6H_6) в паре равно 0,5; $x_1' = \frac{x_1 p_1}{x_1 p_1 + x_2 p_2}$; $x_1 + x_2 = 1$; $x_1 = \frac{x_1' p_2}{p_1 - x_1'(p_1 - p_2)} = 0,137$.

19. $t = 90 + \Delta t$; $\left(208,35 + \frac{\Delta p_1}{\Delta t} \Delta t\right) + \left(525,45 + \frac{\Delta p_2}{\Delta t} \Delta t\right) = \left(208,35 + \frac{215,8 - 208,35}{1} \Delta t\right) + \left(525,45 + \frac{545,8 - 525,45}{1} \Delta t\right) = 740,2$; $\Delta t = 0,24$; $t = 90,24^\circ$.

$$20. P = \frac{m}{100} P_a + \left(1 - \frac{m}{100}\right) P_b = 760,4; 759,3; 759,3 \text{ мм.}$$

$$21. 1) m = \frac{(760 - P_b) 100}{P_a - P_b}; \text{ граф. } 142,2^\circ.$$

2) При $148^\circ m = 72,92$, при $150^\circ m = 80,08$; при $148,16^\circ m = 72,93\%$.

К главе семнадцатой.

Применения термодинамики.

Стр. 266.

1. $l_a = -T \frac{d\sigma}{dT}$. CCl_4 : 42,54; Et_2O : 35,05; C_6H_6 : 46,26; C_6H_5Cl : 46,90; N_2 : 17,60; $O_2 = 20,28$ эрг/см².

2. $\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_T = n_3 = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_s$; 54,76 (CCl₄); 49,10 (Et₂O); 65,42 (C₆H₆); 54,04 (C₆H₅Cl); 25,87 (N₂); 36,53 (O₂).

3. $k = \frac{\sigma_1 (Mv_1)^{2/3} - \sigma_2 (Mv_2)^{2/3}}{T_2 - T_1} = 2,12$ для неассоциированных жидкостей; для данной жидкости по формулам $k' = 0,9245$; если фактор ассоциации n , то в формуле для k вместо M стоит nM , следовательно $\frac{k}{n^{2/3}} = 0,9245$; $n^{2/3} = \frac{2,12}{0,9245}$; $n = 3,47$.

4. $n = 1,003$; ассоциации нет.

5. $E = \frac{Q}{yF} + T \frac{dE}{dT}$; $\bar{Q} = yEF - TyF \frac{dE}{dT} = \frac{96\,500 \cdot 0,04383}{4,184} - \frac{292,86 \cdot 96\,500 \cdot 0,00336}{4,184} = -1\,260$ кал. $L = TF \frac{dE}{dT} = 9\,504$ дж.

6. 1) $L = 219,9$ кал = 920,2 дж.; 2) $\bar{Q} = \Delta - L = 1\,110,1 - 920,2 = 180$ дж.; 3) $\Delta S = \frac{L}{T} = 0,738 \frac{\text{ккал}}{1^\circ}$; 4) $A = yEF = -\Delta F = 1\,110,1$ дж.

7. $-\Delta Z_1 = 37\,455$ кал; H₂O → H· + OH· $-\Delta Z_2 = -19\,105$ кал; $-\Delta Z = -\Delta Z_1 - \Delta Z_2 = 18\,350$ кал. $E = \frac{-\Delta Z}{yF} = \frac{18\,350 \cdot 4,184}{2 \cdot 96\,500} = 0,3977$ В.

8. $E = -\frac{\Delta Z}{F} = \frac{A}{F} = 0$; $\frac{dE}{dT} = -\frac{Q}{FT} = \frac{9\,550 \cdot 4,184}{96\,500 \cdot 291} = 0,001422$ В.

9. 1) $E = \frac{RT}{yF} \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{8,313 \cdot 298 \cdot 2,3026}{96\,500} \cdot 1,776 = 0,1050$ В; 2) $E = 0,1335$ В.

10. Присоединяем к данной цепи слева первую, справа — вторую ячейку из предыдущей задачи; получаем цепь: Tl | Tl насыщенный раствор | TlCl насыщенный раствор | H | насыщенный раствор TlCl | 0,1 n KCl + Hg₂Cl₂ | Hg | Hg₂Cl₂ + 0,1 n KCl | 0,1 n KJ + насыщенный раствор J₂ | Pt | насыщенный раствор J₂ в 0,1 n KJ | Tl насыщенный раствор J₂ | Pt. Средние части сокращаются, остается Tl | насыщенный раствор Tl | насыщенный раствор J₂ в Tl | Pt. E равно сумме частных з. д. с.: $0,1050 + 0,7816 + 0,2835 + 0,1335 = 1,3036$ В.

$$A = yEF = 125\,797 \text{ дж.}$$

11. $L = yTF \frac{dE}{dT} = -69\,333$ дж.; $-\Delta Z = yEF = 275\,816$ дж.; $Q = A - T \frac{dA}{dT} = -\Delta Z - L = 345\,150$ дж.

12. Электрод в горячем растворе имеет меньший положительный потенциал, чем электрод в холодном растворе; при увеличении t на 1° потенциал (положительный) первого убывает на 0,0372 В, следовательно $\frac{dE}{dT} = -0,0372$.

При растворении меди на электроде поглощаемое тепло $yTF \frac{dE}{dT} < 0$, следовательно при осаждении меди оно больше нуля, т. е., электрод должен охлаждаться во время работы.

$$13. E = 0,48 \text{ В}; \frac{dE}{dT} = -0,0,7; \bar{Q} = yEF - yTF \frac{dE}{dT} = 92\,640 + 32\,314 = 124\,954 \text{ Дж.} = 31\,538 \text{ кал на моль.}$$

$$14. E = 0,61 \text{ В}; \frac{dE}{dT} = +0,0,72; \bar{Q} = 17\,510 \text{ кал.}$$

$$15. 1) -\Delta Z = EF = 109\,238 \text{ Дж.} = 26\,108,5 \text{ кал.}$$

$$2) \Delta S = \frac{EF - q}{T} = \frac{26\,108,5 - 29\,380}{290} = -11,2 \frac{\text{кал}}{1^\circ}.$$

$$3) E = \frac{RT}{yF} \ln K = 0,0001984 \frac{T}{y} \ln K = 0,02877 \log K = 1,132; \log K = 39,3465; K = \frac{1}{p}; p = 4,5 \cdot 10^{-40}.$$

$$16. -\Delta U = \bar{Q} = EF - TF \frac{dE}{dT} = 820; 1\,080; 453; 121 \text{ Дж.}$$

$$17. 1) -\Delta Z = y = FE:$$

	25°	30°	35°
a)	195 268	193 791	192 421
b)	200 643	199 340	197 999
c)	203 692	202 418	201 193
d)	206 819	205 622	204 377
e)	210 930	209 791	208 672

2) В уравнении $\Theta = 25^\circ$; $y_{30} = y_{25}(1 + 5\alpha + 25\beta)$; $y_{35} = y_{25}(1 + 10\alpha + 100\beta)$, откуда

$$\beta = \frac{y_{35} - 2y_{30} + y_{25}}{10y_{25}}$$

$$\alpha = \frac{4y_{30} - 3y_{25} - y_{35}}{10y_{25}}$$

	a	b	c	d	e
$10^6 \beta =$	+ 11	- 3,8	+ 4,8	- 4,6	+ 1,9
$10^6 \alpha =$	- 1 568	- 1 280	- 1 275	- 1 134	- 1 089

$$3) -\frac{\partial}{\partial T}(Z_1 - Z_2) = S_1 - S_2; \frac{\partial}{\partial T}(-\Delta Z) = S_2 - S_1 = \Delta S; Z_1 - Z_2 = W_1 - W_2 - T(S_1 - S_2); -\Delta Z = -\Delta W + T\Delta S; -\Delta W = -\Delta Z - T\Delta S; \text{при } 25^\circ$$

	a	b	c	d	e
$+\Delta S$	306,18	256,82	259,71	231,53	229,70
$-\Delta W$	286 510	277 175	281 086	276 709	279 381

$$18. \frac{dB}{dT} = -2,0124 \cdot 10^{-8} T + 25,65198 \cdot 10^{-6} T^2; \bar{Q}_p = E - T \frac{dB}{dT} = 10904 + 0,010062 T^2 - 1,71 \cdot 10^{-5} T^3; \text{ при } t = 27^\circ \bar{Q}_p = 12348 \text{ кал.}$$

К ГЛАВЕ ВОСЕМНАДЦАТОЙ.

Тепловой закон Нернста.

Стр. 295.

$$1. Q = Q_0 + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\gamma}{3} T^3 = 80,04; A = Q - \frac{\beta}{2} T^2 - \frac{\gamma}{6} T^3 = \alpha$$

$$\frac{dQ}{dT} = \beta T + \gamma T^2 = 0,498 \text{ при } t = 0 = 273^\circ \text{ К:}$$

Решение этих уравнений дает: $Q_0 = 30,70$; $\beta = 0,0003237$; $\gamma = 5,49621 \cdot 10^{-8}$; $A_{-5} = 1,44$; $A_{-20} = 5,51$ кал.

$$2. \Sigma \nu = 0; \Sigma \nu C = 1,6 \log K = -\frac{Q_p}{4,576 T} + \Sigma \nu C = -3,645; K = 0,0002265 = \frac{x^2 (\text{NO})}{\left(79 - \frac{x}{2}\right) \left(21 - \frac{x}{2}\right)}; 4x^2 = 0,02265 (158 - x)(42 - x);$$

$$x = 0,8\%.$$

$$3. \Sigma \nu = 1; \log K_p = -\frac{136000}{4,576 \cdot 2273} + 1,75 \log 2273 + 3 = -4,2013$$

$$K = 0,0629 = \frac{4x^3}{4(1-x)^2(2+x)} \approx \frac{x^3}{2}; x = 0,05, \text{ т. е. ок. } 5\%.$$

$$4. \log p = -\frac{14609}{4,576 \cdot 283} + 1,75 \log 283 - \frac{0,0143}{4,576} 283 + 4 = -3,875;$$

$$p = 0,0813 \text{ ат} = 0,1 \text{ мм.}$$

$$5. \log K_p = -\frac{\bar{Q}_p}{4,576 T} + \Sigma \nu C = -\frac{1092,7}{T} - 1,4.$$

$$6. \log K = -\frac{115160}{4,576 T} + 1,75 \log T - 1,2 = \log \frac{x^3 P}{(1-x)^2(2-x)} \approx$$

$$\approx \log \frac{x^3 P}{2} = 3 \log x + \log P - \log 2;$$

$$\text{для } P = 1 \quad 3 \log x = -\frac{25166}{T} + 1,75 \log T - 0,9;$$

$$\text{для } P = 2 \quad 3 \log x = -\frac{25166}{T} + 1,75 \log T - 1,2.$$

Отв. 0,0012%; 0,0091%; 0,046%; 0,87%. Причина расхождений с опытом — неточность эмпирической формулы Нернста.

7. $\log p = -\frac{55770}{4,576 T} + 1,75 \log T + 3,2$; $\log 1 = 0$; $\frac{12187,5}{T} = 1,75 \log T + 3,2$; путем постепенных приближений находим T около 1403° К (1428° опыт.).

¹ Здесь всюду принято обозначение Q вместо \bar{Q} и K вместо K' .

8. См. задачу 7; T около 632°K (600° опыт.).

9. $\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \beta T^2$; $\frac{d\bar{Q}}{dT} = 2\beta T = \Sigma \nu c_i - \Sigma \nu c_f = -0,48864$; $\beta = -0,0008396$;

$\bar{Q}_0 = 13\,871$; $A = \bar{Q}_0 - \beta T^2 = 13\,942 \text{ кал} = 58\,333 \text{ Дж.} = 0,605 \text{ В.}$

10. $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O (лед)} = \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + (6\,460 - 1\,602 = 4\,858) \text{ кал}$ при

18° ; $\frac{d\bar{Q}}{dT} = 2\beta T = \Sigma \nu c_i - \Sigma \nu c_f = (3,0 + 0,0223 \cdot 291 + c_{\text{CuSO}_4}) - (6,99 + c_{\text{CuSO}_4}) = 2,4993$; $\beta = 0,004294$; $\bar{Q}_0 = 4\,494$; $A = 4\,130 \text{ кал.}$

ГЛАВНЕЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ.

I. КНИГИ ОБЩЕГО ХАРАКТЕРА.

1. W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, В. I (1903), II_I (1903), II_{II} (1896—1902), II_{III}.
 2. W. Nernst, *Theoretische Chemie*, 11—15 изд., 1926 г.
 3. A. Eucken, *Lehrbuch der chemischen Physik*, 3-е изд. (книги: Grundriss der physikalischen Chemie), 1930 г. Русский перевод и переработка А. В. Раковского, А. И. Рабиновича и А. Н. Фрумкина, изд. Гиз.
 4. K. Jellinek, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, I В. (1928), II В. (1928).
 5. W. C. Mc C. Lewis, *A System of physical Chemistry*, V. II. Thermodynamics (1920); V. III. Quantum Theory (1924).
 6. H. S. Taylor, *A treatise of physical Chemistry*, V. I и II (1924).
 7. L. Gay, *Cours de Chimie-Physique*, t. I (1930).
 8. О. Д. Хвольсон, *Курс физики*, т. III (1923).
 9. Winkelmann, *Physik*, T. III.
 10. *Handbuch der Physik* herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel, В. IX. Theorie der Wärme, redigiert von F. Hönig, 1926; В. X. Thermische Eigenschaften der Stoffe, redigiert von F. Hönig, (1926).
 11. H. A. Lorentz, *Lectures of theoretical Physics delivered at the University of Leiden*, v. II (1927).
 12. A. Leduc, *Thermodynamique. Energétique. Théorie cinétique des gaz*. Cours professé à la Sorbonne, Paris (1924).
 13. Cl. Schaefer, *Einführung in die theoretische Physik*, В. I и II (1921—1922).
 14. А. Наз, *Einführung in die theoretische Physik*, В. I/II.
 15. Amagat, *Notes sur la physique et la thermodynamique*, Paris (1912).
 16. М. Планк, *Теоретическая физика. Восемь лекций, читанных в Нью-Йорке в 1909 г.* Пер. Занчевского (1911).
 17. Landolt-Börnstein, *Physikalisch-chemische Tabellen*, 5 изд., 1923 г. и дополн. том I (1927).
- Техническая Энциклопедия.* Справочник физических, химических и технологических величин. Гл. ред. Л. К. Мартенс. I—IV (1927—1930), дальнейшие тома выходят.

II. КНИГИ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ.

18. J. R. Partington, *Text-book of Thermodynamics* (with special reference to Chemistry), London (1913).
19. А. А. Брандт, *Основания термодинамики*, ч. I и II (главным образом техническая термодинамика).

20. J. Becquerel, *Cours de Physique*, t. I, Thermodynamique, Paris (1924).
21. Mc Dougall, *Thermodynamics and Chemistry* (1927).
22. O. Sackur, *Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik*, 2-е изд. под ред. Cl. v. Simson, Berlin (1928).
23. A. Magnus, *Lehrbuch der Thermodynamik für Studierende der Chemie und verwandter Wissenschaften*, Leipzig (1929).
24. C. N. Hinshelwood, *Thermodynamics*.
25. G. H. Bryan, *Thermodynamics. An Introductory treatise dealing mainly with first Principles and their direct applications*, Leipzig (1907).
26. K. F. Herzfeld, *Klassische Thermodynamik*, Handbuch der Physik, B. IX (1926), см. 10.
27. W. Schottky, H. Ulich und C. Wagner, *Thermodynamik. Die Lehre von den Kreisprozessen, den physikalischen und chemischen Veränderungen und Gleichgewichten*, Berlin (1929).
28. B. Weinstein, *Thermodynamik und Kinetik der Körper*, Braunschweig, Vieweg und Sohn, B. I (1901), II (1903), III_I (1905) и III_{II} (1908). Большой, но устаревший труд справочного характера, с приложениями термодинамики.
29. W. Schüle, *Technische Thermodynamik*, B. I, есть русский перевод (содержит важнейшие сведения из области газов и паров и основы механической теории тепла), B. II, Höhere Thermodynamik (значительная часть посвящена химической термодинамике), 1923.
30. K. Jellinek, *Physikalische Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen unter besonderer Berücksichtigung der Strahlungs- und Quantenlehre sowie des Nernstschen Theorems* (1913).
31. Д. А. Гольдгаммер, *Термодинамическая поверхность соды* (по Гиббсу и Ван дер Ваальсу). Ученые записки Московск. Унив., в. VI (1885).
32. J. J. van Laar, *Die Thermodynamik in der Chemie*, Leipzig (1893).
33. P. Duhem, *Le Potential thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à la théorie des phénomènes électriques*, Paris (1896). Популяризация хим. термодинамики.
34. J. J. van Laar, *Lehrbuch der mathematischen Chemie* (1901).
35. J. J. van Laar, *Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential* (1906).
36. А. Б. Млодзеевский, *Термодинамика и теория фаз*, Гиз (1922).
37. Bertrand, *Thermodynamique*, Paris (1887).
38. P. Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique*, Paris, t. I (1897), t. II (1898), t. III (1898), t. IV (1899). Капитальный труд по хим. термодинамике.
39. P. Duhem, *Traité d'Energétique ou de Thermodynamique générale*, t. I и II (1911).
40. J. H. van't Hoff, *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie*; I. H. Die chemische Dynamik (1901); II. H., Chemische Statik (1903).
41. G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*. Есть немецкий перевод, готовится русский.
42. M. Planck, *Vorlesungen über Thermodynamik*, 7 изд., 1922 г. Русский пер. А. Н. Фрумкина, 1925 г.
43. H. Poincaré, *Thermodynamique*, Rédaction de J. Blondin. 2 изд., Paris (1923).
44. J. D. vander Waals und Ph. Kohnstamm, *Lehrbuch der*

Thermostatik, das heisst des thermischen Gleichgewichtes materieller Systeme (3 изд. Lehrbuch der Thermodynamik тех же авторов), В. I (1927) В. II (бывающие системы).

45. G. Urbain, *L'Energétique des réactions chimiques* (1925).

46. P. W. Bridgman, *A Condensed Collection of thermodynamic Formulas*, Cambridge (1925).

47. A. Eucken, *Energie- und Wärmehalt*, Bd. 8/I Handbuchs der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms (1929).

48. W. Jaeger, *Erzeugung von Wärme aus anderer Energieformen*, Handbuch der Physik, В. IX, см. 10.

49. Hönning, *Temperaturmessung*, Handbuch der Physik, В. IX, см. 10.

50. A. Lande, *Axiomatische Begründung der Thermodynamik durch Carathéodory*, Handbuch der Physik, В. IX, см. 10.

51. Т. А. Афанасьева-Эренфест, *Необратимость, одно-сторонность и второе начало термодинамики*, Журнал прикладной физики, вып. 3—4 (1928).

III. ТЕРМОХИМИЯ.

52. M. Berthelot, *Thermochimie I/II Т.* (1897).

53. F. Bourion, *Thermochimie*, Paris (1924).

54. И. Каблуков, *Термохимия*. Учение о химическом средстве, Газ (1931).

55. J. Thomsen, *Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen*, Zahlenwerte und theoretische Ergebnisse (1906).

56. В. Ф. Лугинин и А. Н. Щукарев, *Руководство к калориметрии*, Москва (1905).

57. В. Ф. Лугинин, *Описание различных методов определения теплот горения органических соединений*, Москва (1894).

IV. ТЕПЛОЕМКОСТИ.

58. J. R. Partington and W. G. Shilling, *The Specific heats of Gases*. London (1924).

59. E. Schrödinger, *Spezifische Wärme* (theoretischer Teil), Handbuch der Physik, В. X, см. 10.

60. K. Scheel, *Spezifische Wärme* (experimenteller Teil), Handbuch der Physik, В. X, см. 10.

V. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ.

61. Е. В. Бирон, *Учение о газах и жидкостях*, Газ (1928).

62. J. P. Kuenen, *Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie*, Wissenschaft. H. 20 (1907).

63. J. P. Kuenen, *Die Eigenschaften der Gase (Kinetische Theorie. Zustandsgleichung)*, Leipzig (1919).

64. J. D. van der Waals jr., *Zustand der gasförmigen und flüssigen Körper*, Handbuch der Physik, В. X, см. 10.

65. J. J. van Laar, *Die Zustandsgleichung von Gasen and Flüssigkeiten*, Leipzig (1924).

66. Kammerlingh Onnes and Keesom, *Die Zustandsgleichung*, Enzyklop. Mathem. Wiss., V (1912).

67. J. D. van der Waals, *Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*, В. I/II (1899—1900).

68. D. Berthelot, *Sur les thermomètres à gaz*, Trav. et Mém. du Bureau Internat. des Poids et Mesures (1907), t. 13.
 69. A. magat, *Mémoires sur l'élasticité des fluides jusqu'aux très hautes pressions*, Paris (1893).
 70. Claude, *Liquid Air, Oxygen, Nitrogen* (1913).
 71. Greenwood, *Industrial Gases* (1920).
 72. Mathias, *Le point critique des corps purs*, Paris (1904).
 73. W. Meissner, *Erzeugung tiefer Temperatur und Gasverflüssigung*, Handbuch der Physik, B. XI, см. 10.

VI. СТАТЬИ И КНИГИ ПО ОСНОВНЫМ ВОПРОСАМ ТЕРМОДИНАМИКИ.

74. Садн Карно, *Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу*, пер. С. Э. Фриша, под ред. В. Р. Бурсиана и Ю. А. Круткова, «Классики естествознания», кн. VII, Гиз (1923).
 75. Клапейрон, см. Ostwalds Klassiker, № 216.
 76. Г. Гельмгольц, *О сохранении силы*, пер. и ред. акад. П. П. Лазарева, «Классики естествознания», кн. V, Гиз.
 77. R. Clausius, *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, I т. (1864), II т. (1867), Braunschweig.
 78. M. Planck, *Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*, Sitz. ber. d. preussischen Akademie d. Wiss. XXXI (1926), стр. 453.
 79. Guldberg und Waage, *Ostwalds Klassiker*, № 104 (закон действия масс).
 80. Guldberg, *Ostwalds Klassiker*, № 139 (о растворах).
 81. Horstmann, *Ostwalds Klassiker*, № 137.
 82. H. Helmholtz, *Ostwalds Klassiker*, № 124 (свободная энергия).
 83. Maxwell, *Theory of Heat* (1897).
 84. J. Willard Gibbs, *The Scientific Papers*, v. I, Thermodynamics (1906). Немецкий пер. Оствальда: *Thermodynamische Studien* (1892); французский пер. Ле Шателье: *Equilibre des systèmes chimiques*, Paris (1899).
 85. Le Chatelier, *Sur les équilibres chimiques*, Paris (1888).
 86. J. J. Thomson, *Applications of Dynamik to Physics and Chemistry* (1888).
 87. J. H. van't Hoff, *L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué* (1885). Ostwalds Klassiker, № 110. Русск. пер. под ред. А. Н. Щукарева (1902).
 88. R. Lorenz, *Das Gesetz der chemischen Massenwirkung*, Leipzig (1927).

VII. О РАСТВОРАХ.

89. C. Drucker, *Thermodynamik der Lösungen*, Handbuch der Physik, B. X, см. 10.
 90. A. Findlay, *Osmotic Pressure*, London (1919).
 91. R. Kremann, *Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische* (1916).
 92. J. H. Hildebrand, *Solubility*, New York (1924).
 93. Raoult, *Tonométrie*, Paris (1900).
 94. Raoult, *Cryoscopie*, Paris (1901).

95. А. Сперанский, *Исследование упругости паров насыщенныхых растворов*, Киев (1910).

96. G. Tammann, *Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen* (1907).

VIII. ПРАВИЛО ФАЗ

(Главнейшие сочинения, простейшие приложения).

97. A. Findlay, *The Phase Rule and its applications*, 6 изд. (1927). Русск. пер. В. В. Нестеровой под ред. А. В. Раковского (1931).

98. G. Tammann, *Heterogene Gleichgewichte* (1924).

99. H. W. Bakhuis Roozeboom, *Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre*. Ряд выпусков. После смерти Розебома продолжено Aten, Buchner и Schreinemakers (1900—1918).

100. Н. С. Курнаков, *Растворы и сплавы*. В «*Основах химии*» Д. И. Менделеева, 9-ое изд., Гиз (1928).

101. Н. С. Курнаков, *Введение в физико-химический анализ* (три речи) (1925).

102. G. Tammann, *Aggregatzustände*, 2-е изд. (1923).

103. А. В. Раковский, *Теоретические исследования по вопросу о взаимных превращениях фаз*. Вестник Ломоноса. физ.-хим. общ., т. III, вып. 2 (1921).

104. G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen* (1903).

105. F. Körber, *Schmelzen, Erstarren und Sublimieren*, Handbuch der Physik, В. X, см. 10.

106. A. Smits, *Die Theorie der Allotropie* (1921).

107. Ph. Kohnstamm, *Thermodynamik der Gemische*, Handbuch der Physik, В. X, см. 10.

108. Р. Ф. Холдман, *Об образовании и расщеплении смешанных кристаллогидратов изоморфных веществ с т. зр. правила Гиббса*, Юрьев (1907).

109. Р. Ф. Холдман, *К термодинамике насыщенных растворов*, Саратов (1917).

110. Bruni, *Feste Lösungen* (1901).

111. G. Tammann, *Die chemische und galvanische Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung* (1919).

112. Cohen und Schut, *Piezochemie kondensierter Systeme* (1919).

113. C. Elliot, *Distillation in practice*. Русск. пер. И. М. Когана под ред. И. А. Тщщенко (1929).

114. C. von Rechenberg, *Einführung in fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis*, Leipzig (1928).

115. K. Thormann, *Destillieren und Rektifizieren* (1928).

116. Young, *Distillation. Principles and Processes* (1922).

117. J. P. Kuenen, *Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen und der fraktionierten Destillation* (1906).

IX. РАВНОВЕСИЕ И ТЕПЛОВЫЙ ЗАКОН НЕРНСТА.

118. F. Haber, *Thermodynamik technischer Gasreaktionen* (1905).

119. H. v. Jüptner, *Das chemische Gleichgewicht auf Grund mechanischer Vorstellungen* (1910). Большой цифровой материал.

120. W. Nernst, *Experimental and theoretical applications of thermodynamics to Chemistry*, London (1907).

121. W. Nernst, *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes*, 2-е изд. (1924). Русск. пер. под ред. А. Ф. Иоффе: Теоретические и опытные основания нового теплового закона, Гиз (1929).
122. O. Sackur, *Die chemische Affinität und ihre Messung*, *Die Wissenschaft*, H. 24 (1908).
123. F. Pollitzer, *Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem* (1912).
124. Cederberg, *Berechnung chem. Affinitäten* (1916).
125. K. Bennewitz, *Der Nernstsche Wärmesatz*, *Handbuch der Physik*, B. IX, см. 10.
126. F. Simon, *Die Bestimmung der freier. Energie*, *Handbuch der Physik*, B. X, см. 10.
127. H. Menzel, *Die Theorie der Verbrennung* (1924).
128. H. Miething, *Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper*. *Abh. d. deutsch. Bunsen Ges.*, № 9, Halle (1920).
-

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадро 73
Акер 146
Амага 96, 104
Андрьюс 91, 92, 263
Аррениус 110
Аулик 191
Аустин 22
Афанасьева-Эренфест 11
- Бабо 110
Бакстер 87
Банкрофт 10
Баркс 17
Бартоли 17
Бекман 111, 114
Бенневиц 10, 294
Беркли 108
Бернулли 26
Бертло Д. 73, 91, 97, 100, 101, 102
Бертло М. 70, 161, 180, 183, 191, 270, 302
Бертран 80
Биндкем (Bingham) 99
Боденштейн 173
Больцман 11, 126, 128, 316, 320, 321
Бредиг 190
Бриджмен 85
Будуар 306
Бурт 75
Бьеррум 305, 332
- Валлах 139
Ван-дер-Ваальс 9, 10, 11, 12, 91, 100, 215, 229, 230, 232, 233, 244, 254, 258
Ван Лаар 10, 91, 230, 231, 234, 247
Вант Гофф 9, 10, 106, 111, 115, 159, 163, 164, 175, 176
Вартенберг 83, 265, 297, 305
Wheeler 306
Видеман 19, 23
- Винкельман 78
Воге (Waage) 159
- Габер 173, 299, 301, 302
Ган 313
Гартли 108
Гельмгольц 4, 9, 10, 25, 122, 123, 136, 141, 145, 147, 148, 161
Генри 104
Гесс 47
Гиббс Дж. У. 7, 8, 9, 10, 11, 45, 123, 126, 128, 136, 141, 145, 148, 159, 161, 205, 222, 239, 260
Горстман 81, 141, 159, 162
Грей 75
Гуи 110
Гульдберг 100, 112, 114, 159
- Дальтон 104, 151
Дамнен 247
Даниель 146
Дебай 10, 279, 325, 328, 329
Девилья 180
Дезорм 69
Джекоб 23
Джоли 18
Джоуль 24, 25, 26, 33, 45, 50, 64, 65, 88, 89
Диксон 73
Дитеричи 17
Дьюар 85
Дэви 26
Дюгем 9, 10, 11, 12, 229, 239, 254
Дюринг 81
- Завидский 230
Зайончковский 103
Закур 11, 12
Зигель 181

Капете 78, 97
 Каллендар 5, 6, 17
 Камерлинг Оннес 10, 45, 254
 Каратеодори 11
 Карно Сади 4, 5, 6, 26, 53, 54
 Кастнер и Кельнер 146
 Кельвин 4, 27, 49, 65, 77, 84, 85,
 88, 89, 120, 127, 145, 146, 147,
 161, 212, 255
 Кемпбелл 73
 Кирхгофф 4, 47, 48, 80, 197
 Клапейрон 37, 58, 76, 77
 Клаузнус 4, 5, 6, 10, 11, 76, 77, 84,
 127, 128, 137, 162
 Клебе 78
 Клеман 69
 Клод 90
 Кноблаух 78
 Коновалов 9, 222
 Констант 10, 11, 12, 254
 Кюэнен 253, 254

Ланген 281
 Лаплас 72, 246
 Ларсон 301
 Ле Шателье 9, 176
 Линде 78
 Линдеман 279, 324, 326
 Лоренц 12, 233, 234
 Луммер 70
 Льюис 12, 139, 234, 235, 266, 293,
 298, 305
 Людин 17
 Лютер 229

Магнус 11, 12
 Майер Р. 4, 25, 45, 64
 Мак Дугалл 12
 Маковер 70
 Максвелл 7, 9, 98, 125, 128, 136, 325
 Маргулес 230
 Мартини 139
 Массье 8, 135
 Матнас 78, 97
 Матсубара 306
 Митинг 279
 Морзе 108
 Мутье 56

Наккара 22
 Нернст В. 9, 10, 19, 100, 101, 128,
 141, 175, 191, 229, 262, 265, 273,
 279, 289, 294, 297, 302, 305, 323,
 324, 333.

Ожье 180, 183
 Оствальд В. 9, 104, 174, 190, 247, 262

Павлов 257
 Паркер 73
 Партингтон 12, 13, 70, 73, 87
 Перрен 107
 Пир (Pier) 19, 50
 Планк 8, 10, 11, 12, 126, 127, 128,
 136, 137, 247, 293, 321
 Пойтинг 247
 Портер 106, 108
 Прингсхейм 70
 Пуассон 72
 Пфеффер 108

Раво 96
 Рамбай 81, 91
 Ранкин 80, 137
 Рауль 110, 114
 Rhead 306
 Рейхе 333
 Рейхер 85
 Релей 73, 75, 106, 162
 Рендалл 12, 139, 298, 305
 Рентген 70
 Реньо 19, 73, 137, 140, 212
 Рессиньол 301
 Реш 40
 Рихард 21
 Ричардс 46
 Розобом 10, 224, 239
 Рот 139
 Роуланс 17
 Рубенс 325
 Рудберг 138
 Румфорд 26

Симон 10
 Симсон 11, 12
 Смит 86
 Сперанский 87
 Страчнати 17

Тамман 85, 247
Тейлор 86
Томсен 83, 160, 161, 178, 197, 198, 302
Томсон В. см. Кельвин
Томсон Дж. 244
Троост 180
Трутон 100
Тэт 78

Уатт Дж. 37
Урбен 175

Ферберн 78
Фишер 213
Форкран 101
Фровейн 83

Хебб 72
Хеннинг 17, 23
Хики 87
Хиншельвуд 12
Хири 91, 108
Холлнагель 325
Хольборн 17, 61, 22, 23
Хольмс 87
Хонда 326, 327

Цедерберг 80

Чапмен 311, 322

Шеель 17
Шиллинг 73, 303
Шоттки 7, 178, 309
Шрейнемакерс 10
Штер 333
Штреккер 19

Эдгарт 75
Эйкен 18, 299, 333
Эйкман 115
Эйнштейн 279, 321, 325, 333
Эренфест 333

Юлнусберг 80
Юнг 78, 81, 91, 96, 98, 103, 104, 236
Юнгфлейш 191
Юитвер-фон 80
Юшкевич 306

Якоб 61
Ян 147

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбция 258—260
Азот 67, 75, 102, 104, 318, 319
— двуокись 183, 187
— закись 75, 317, 318
— окись 139, 186, 295, 302, 318
Активность 234—237
Алмаз 331
Алюминий, теплоемкость 23, 63
Аммиак 79, 86, 102, 116, 184—186,
300, 317, 318
Аммония гидросульфид 86
Ангидрид сернистый 67, 79, 102,
103, 317, 318
— серный 188
Анилин 103
Атмосфера норм. 39
Ацетон 79
- Баротропические явления 254
Бензол 46, 47, 79, 115, 116, 266
Бензофенон 115
Бивариантные состояния 213—214
Бинодаль 242
Бром 62, 79, 138
- Вероятность состояния 128
Вибратор 321
Вода 115, 138, 139, 140, 199, 295;
теплота образования 49, 50;
испарение 78, 79; плавление 84,
87; образование и диссоциация
296; фазы 209—213; вода и
уголь 309—312
Водород 22, 47, 64, 67, 74, 75, 102
— бромистый 50
— иодистый 173, 187
— хлористый 23, 75
Воздух 23, 46, 64, 320
Вырождение идеального газа 293
- Газ водяной 50, 186, 310—314
— дымовой 23
Газы идеальные 63, 64, 124, 149—155
293
Гелий 64, 75
Гидратация 82, 87
Графит 139
- Давление осмотическое 105, 112, 220
Деградация энергии 120
Демон Максвелла 125
Джоуль 39
Дивариантные состояния 213—214
Дина 24
Диссоциация 81, 179—183; электр.
115, 189—190
Дифференциал полный 29
- Емкости 136, 143
- Железо, теплоемкость 22
— сернокислое зак. 178
- Закон Авогадро 73, 107
— Авогадро-Бертло 73
— Бабо 110, 198
— Бойля 63, 74, 107
— Вант Гоффа 107, 221
— второй термодинамики 51, 55,
58, 119, 126, 127
— Гей-Люссака и Шарля 107
— Генри 104, 219
— Гесса 47
— Гиббса-Коновалова первый 222
— Гиббса-Коновалова второй 227
— Дальтона 151
— Дебая 329

Закон действующих масс 169, 178, 188, 233, 237
— Джоуля 64, 65
— Дюлонга и Пти 320, 323
— Кайете-Матгаса 97
— максимальной работы 161
— Оствальда 190
— первый термодинамики 24, 26, 119
— подвижного равновесия 176
— последовательных превращений 126
— распределения 191
— Рауля 110, 218
— соответствующих состояний 95
— тепловой Нернста 10, 269, 273 — 280, 286 — 290
— третий термодинамики 294

Изоморфные смеси 225 — 226
Изотерма реакции 159, 170, 173, 178
Изохора — 175, 179
Инвариантное состояние 209
Интегрирование по контуру 30
Интенсивности 136, 143
Иод 87, 116, 187, 295

Ж 49

Кадмий, теплоемкость 22
Калий хлористый 138
Калориметр-вакуум 20
Калория 16, 17
Кальций углекислый 187
Капиллярная химия 3
Карбонаты металлов 295
Кванты энергии 321
Кислород 64, 74, 75, 76, 318, 319
Кислота муравьиная 115, серная 197, стеариновая 115, уксусная 79, 84, 85, 104, 115, 190, янтарная 149
Компоненты 205
Конденсация обратная 251 — 254
Конноды 251
Константа газовая R 66, критические 91, равновесия 158
Концентрации 156
Координаты обобщенные 143
Коэффициенты активности 237, калорические 39 — 40, 43, полезного действия 55, 56 58, термические 42, 43

Кремний 330
Кривая бинадальная 242
Критические константы 91, состояние 243 — 244, 247, явления 242 — 254
Ксилол- M 79
Купорос медный 82, 83, 87, 177, 178, 296

Летучесть 234 — 237
Литр-атмосфера 39
Лучи остаточные 325

Магний сернокислый 178
Марганец сернокислый 178
Машина Карно, см. цикл Карно
Мегабар 39
Медь 22, 46, 62, 63, 330, 331
— хлорная 87
Металлы, средство к кислороду 187
Метиламин 102
Множитель 2 вант Гоффа 115
Моновариантное состояние 211

Натрий: азотнокислый 196, мышьяково-кислый 87
Натяжение поверхностное 254 — 258
Нафталин 87
Неон 75
Ноды 251
Новариантное состояние 209
Нуль абсол. 57, 291, 294

Олово 267, 272; хлорное 103
Осциллятор 321

Пар водяной 23, 181, 182
Пары 78, 136
Пентаг 62, 103, 104
Перегонка 225 — 226; изотермическая 108, 269
Перегородки избирательно проницаемые 105
Переменные нормальные 143
Плавление 84, 138, 326
Платина 22
Плотности: нормальная 73 — 75; предельные 73 — 75

Поверхности термодинамические 131
Повышение молек. точки кипения 111
Понижение молек. точки замерзания 114
Постоянные: газовая 66, химические 282, 283
Постулат см. Принцип
Потенциалы: отдельного электрода 260, полные 245, термодинамические 132, 151, химические 164, 238, 245
Правило Кайете-Матваса 97
— Кельвина 147
— Максвелла 98
— рычага 224
— сосуществования фаз 207—208
— Трутона 100
— фаз 204—205, 208
Принцип см. Закон
— Ле-Шателье 176
— максимальной работы 161
— недостижимости абсолютного нуля 10, 294
— рассеяния энергии 120
— третий термодинамики 10, 294
— энергии (сохранения энергии) 4, 27
— энтропии 4
Процессы адиабатические 31, 68, 180
— Аэра 146
— ахистические 27
— изотермические 31, 128
— изэнтропические 130
— круговые 26
— необратимые 51, 123, 127
— обратимые 51

Работа 36—39; положительная и отрицательная 32; получение из теплоты 51, 52; максимальная 119, 140—143, 155, 159, 269

Равновесие 51—52; влияние давления 184; гетерогенное 201—241; условия 133—135, 166, 201—204; устойчивость 135; в газовой среде 155, 284, 290; в растворах 188

Размерности 143

Рассеяние энергии 120

Растворимость 149, 193, 256

Растворы: газов в жидкостях 104; закон действующих масс 188; концентрированные 231; разво-

денные 104, 218—220; повышенные точки кипения 110; пониженные точки замерзания 112

Расширение 52

Реакции гетерогенные 177

— обратимые 155

Ртуть 46, 60, 62, 63, 79, 87, 116, 138

Сахароза 149

Свинец 22, 138

Свойства термодинамические 27

Сера 79, 85, 149, 269, 276

Серебро 331, хлористое 148, 149

Сероводород 295

Серовуглерод 62

Сжатие 62, газов 31, 52

Сжижение газов 90

Сжимаемость 41

Силы обобщенные 143

Системы 26, 205; переменные 33; по числу компонентов 209—214; под действием внешних сил 244—247

Скорость звука 71

Смеси газов 62, 124, 149—155

— изоморфные 225—226

— постоянно-кипящие 227—228

Состояние 26; агрегатное 26, 76; вариатность 209—214; критическое 91—94; соответственное 95

Спирт этиловый 34, 46, 116, 139, 266

Сродство химическое 160—164

Степени свободы 209, 316

Тела твердые: идеальные 329; простые и сложные 331

Теорема Мулле 56

— Реша 40

— Эйлера 237, 238

Температура абсолютная 56—58

— газовая шкала 67

— кипения растворов 224

— осмотическая 222

— характеристическая 329

Теория квант 321—333

— кинетической теплоемкости 314—333

— максимума 247—248

— соответственных состояний 95

— твердого состояния Дебая 328

Тепловой эффект см. Теплота реакции
Теплоемкость 15, 34 — 36, 44
— влияние давления 60, 61
— воды 17
Теплоемкость газов 18—20, 61, 68—
72, 314—320
— истинная 15 — 18
— паров 136, 182, 231
— разность их 59
— средняя 15 — 18
— твердых тел 20—21, 320, 321—
325
— удельная 15
Теплота ионизации 262
— положительная и отрицательная
32 — 33
— полная 45
— превращение в работу 51, 52
— растворения и разведения
194 — 199
— реакции 47, 161, 270
— скрытая 21, 34 — 36, 77, 257
Термодинамика 3
Термохимия 47
Толуидин — *p* 87, 115
Толуол 79
Точка тройная 113, 209, 238, 239;
четверная 210, 214
Тривариантные состояния 214

Углекислота 22, 23, 46, 47, 50, 63,
64, 67, 75, 102, 104, 236, 295,
303 — 309, 317, 318
Углерод: окись 75, 303 — 309
— четыреххлористый 104, 266
Уголь и вода 309 — 312
— теория горения 303
Универсальное состояние 211
Упругость 41, 46
— пара 96, 108, 197, 254, 270,
280
— парциальная 228 — 231
— растворения 262
Уравнение баротропическое 246
— Берглю Д. 91, 101
— ван дер Ваальса 91, 100, 242,
для смесей 215 — 217, 232
— Дюгема 229
— Гиббса-Гельмгольца 145
— зависимости упругости пара от
температуры 80
— изотермы реакции 159, 170

— изохоры реакции 175
— Клапейрона-Клаузиуса 58, 76—
81
— Кирхгоффа 47 — 49, 80
— Лалласа 246
— Максвелла 133
Уравнение максимальной работы
140
— Ньютона 72
— приведенное 95
— состояния 65, 88 — 102

Фаза 206 — 208
Фенол 79, 115
Формула Гутри-Шпейерса 241; Ла-
пласа 246; Нерста приближен-
ная 289; Линдемана 326; Планка
322; Эйнштейна 322
Фосфор пятихлористый 188; трех-
хлористый 267
Фотохимия 3
Функции: Гиббса 8; Массье 8; те-
пловая 45, 129, 131 — 132; ха-
рактеристические
8, 10, 129 — 133

Хлор 23, 79, 139, 318
Хлорбензол 79

Цепи гальванические 148, 267, 295
Циклы 26, 53, 54; Карно 53, 54, 55,
56, 117
Цинк 22, 34; серноокислый 178

Частота атомная 325
Часть составная 205

Эквивалент механической теплоты
24, 33 — 34
Электродвижущая сила 264
Электросродство 261
Электрохимия 3
Элемент гальванический 148; Да-
ниелля 146; Кастнера-Кельера 146
Энергетика 3
Энергия 25; внутренняя 27, 129 —
130, 144, 317; вращения 316, 333;
кванты 321; полезная 116, 121;
распределение 316; свободная 9,

10, 121, 152, 150; связанная 122;
химическая 3, 25
Энтальпия 45 — 46, 131 — 132
Энтропия 116 — 119, 121, 149, 292,
293
Эрг 24, 39
Этилформат 79
Эфир 79, 86, 102, 103, 140

Эффект Джоуля-Томсона 88
— тепловой см. Теплота реакции

Явление Джоуля-Томсона 88; баро-
тропическое 254; критическое
91 — 94
Ящик вант-Гоффа 158, 163

ОГЛАВЛЕНИЕ

	СТР.
Предисловие редактора	3
Глава первая. <i>Теплоемкости и скрытые теплоты</i>	15
§ 1. Истинная и средняя теплоемкость	15
§ 2. Изменение теплоемкости с температурой	16
§ 3. Теплоемкости газов	18
§ 4. Теплоемкости твердых тел	20
§ 5. Скрытые теплоты	21
Задачи	22
Глава вторая. <i>Первый закон термодинамики</i>	24
§ 6. Механический эквивалент теплоты	24
§ 7. Энергия	25
§ 8. Первый закон термодинамики	26
§ 9. Круговые процессы	26
§ 10. Принцип сохранения энергии	27
§ 10а. О выражениях $dz = M dx + N dy$	29
§ 11. Сжатие газа	31
Задачи	33
Глава третья. <i>Приложение первого закона термодинамики</i>	34
§ 12. Теплоемкости и скрытые теплоты	34
§ 13. Работа, производимая жидкостью при изменении объема	36
§ 14. Единицы работы	38
§ 15. Калорические коэффициенты	39
§ 16. Теорема Раша. Отношение теплоемкостей	40
§ 17. Упругость и сжимаемость	41
§ 18. Термические коэффициенты и связи между ними	42
§ 18а. Связь между калорическими и термическими коэффициентами	43
§ 19. Разность теплоемкостей	44
§ 20. Энтальпия; полная теплота; тепловая функция	45
Задачи	46
Глава четвертая. <i>Термохимия</i>	47
§ 21. Термохимия	47
§ 22. Уравнение Кирхгоффа	47
Задачи	50
Глава пятая. <i>Второй закон термодинамики</i>	51
§ 23. Превращение теплоты в работу	51
§ 24. Обратимое превращение тепла в работу	52

§ 25. Цикл Карно	53
§ 26. Второй закон термодинамики	55
§ 27. Теорема Мутье	56
§ 28. Абсолютная температура	56
§ 29. Уравнение Клапейрона	58
§ 30. Разность теплоемкостей	59
§ 31. Влияние давления на теплоемкость	60
Задачи	61
Глава шестая. Идеальные газы	63
§ 32. Термодинамика газов	63
§ 33. Идеальные газы	63
§ 34. Газовая константа R	66
§ 35. Газовая шкала температур	67
§ 36. Отношение теплоемкостей идеального газа	68
§ 37. Экспериментальное определение k путем адиабатического расширения	69
§ 38. Скорость звука в газе	71
§ 39. Предельные плотности	73
Задачи	76
Глава седьмая. Изменения агрегатного состояния	76
§ 40. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	78
§ 41. Теплота диссоциации	81
§ 42. Плавление	84
Задачи	86
Глава восьмая. Уравнение состояния	88
§ 43. Явление Джоуля-Томсона	88
§ 44. Сжижение газов	90
§ 45. Уравнения состояния или характеристические уравнения	90
§ 46. Критические константы	91
§ 47. Теория соответственных состояний	95
§ 48. Правило Максвелла	98
§ 49. Упругости пара	98
§ 50. Уравнение Берглю	101
Задачи	102
Глава девятая. Разбавленные растворы	104
§ 51. Растворы газов в жидкостях	104
§ 52. Осмотическое давление	105
§ 53. Упругость пара разбавленных растворов	108
§ 54. Точка кипения разбавленных растворов	110
§ 55. Вычисление осмотического давления	112
§ 56. Точки замерзания разбавленных растворов	112
Задачи	116
Глава десятая. Энтропия и «полезная» энергия	116
§ 57. Энтропия	116
§ 58. Максимальная работа	119

	стр
§ 59. Принцип рассеяния (деградации) энергии	120
§ 60. Энтропия и полезная энергия	121
§ 61. Свободная энергия	121
§ 62. Необратимые процессы	123
§ 63. Обратное смешение идеальных газов	124
§ 64. Демоны Максвелла	125
§ 65. Закон последовательных превращений	126
§ 66. Необратимые процессы	127
§ 67. Другие выражения второго закона термодинамики	127
§ 68. Изотермические процессы	128
§ 69. Характеристические функции. Внутренняя энергия и тепло- вая функция	129
§ 70. Характеристические функции. Свободная энергия и термоди- намический потенциал	132
§ 71. Условия равновесия	133
§ 72. Устойчивость равновесия	135
§ 73. Теплоемкость насыщенного пара	136
Задачи	138
Глава одиннадцатая. Максимальная работа	140
§ 74. Уравнение максимальной работы	140
§ 75. Системы, находящиеся под действием внешних сил	143
§ 76. Уравнение Гиббса-Гельмгольца для обратимых элементов	145
Задачи	148
Глава двенадцатая. Идеальные газовые смеси	149
§ 77. Энтропия идеального газа	149
§ 78. Свободная энергия идеального газа	150
§ 79. Термодинамический потенциал идеального газа	151
§ 80. Идеальные газовые смеси	151
Задачи	154
Глава тринадцатая. Химическое равновесие в газовой среде.	155
§ 81. Максимальная работа химической реакции между газами	155
§ 82. Другой вывод максимальной работы газовой реакции	159
§ 83. Химическое сродство	160
§ 84. Химические потенциалы	164
§ 85. Термодинамический вывод закона действия масс	169
§ 86. Термодинамический вывод уравнения изотермы реакции	170
§ 87. Приложения изотермы реакции	173
§ 88. Зависимость сродства от температуры. Изохора реакции	175
§ 89. Гетерогенные реакции	177
§ 90. Примеры изохоры реакции	179
§ 91. Теплоемкость диссоциирующего газа	182
§ 92. Влияние давления на равновесие	184
Задачи	186
Глава четырнадцатая. Химическое равновесие в растворах	188
§ 93. Закон действующих масс в растворах	188
§ 94. Закон распределения	191
§ 95. Понижение растворимости	193

	СТР.
§ 96. Разбавленные твердые растворы	193
§ 97. Теплоты растворения и разведения	194
Задачи	199
Глава пятнадцатая. <i>Равновесие в гетерогенных системах</i>	201
§ 98. Условия равновесия в гетерогенных системах	201
§ 99. Правило фаз	204
§ 100. Компоненты	205
§ 101. Фаза	206
§ 102. Вывод правила фаз в ограничительных условиях	208
§ 103. Степени свободы	209
§ 104. Уравнение Ван дер Ваальса для бинарных смесей	215
§ 105. Разбавленные растворы	218
§ 106. Осмотическое давление и осмотическая температура	220
§ 107. Первый закон Гиббса-Коновалова	222
§ 108. Перегонка смеси двух летучих жидкостей и кристаллизация изоморфных смесей	225
§ 109. Второй закон Гиббса-Коновалова	227
§ 110. Парциальные упругости	228
§ 111. К теориям концентрированных растворов	231
§ 112. Закон действующих масс в конденсированных системах	233
§ 113. Летучесть и активность компонентов	234
Задачи	237
Глава шестнадцатая. <i>Критические явления</i>	242
§ 114. Однокомпонентные системы с фазами: жидкость — пар	242
§ 115. Системы, находящиеся под действием силы тяжести	244
§ 116. Однокомпонентные системы с твердыми фазами	247
§ 117. Двухкомпонентные системы с фазами: жидкость — пар	249
§ 118. Обратные конденсации и баротропические явления в бинарных смесях	251
Глава семнадцатая. <i>Применения термодинамики</i>	254
Применение термодинамики к учению о поверхностной энергии	254
§ 119. Поверхностное натяжение и его влияние на упругость пара	254
§ 120. Влияние поверхностного натяжения на растворимость	256
§ 121. Скрытая теплота и энергия увеличения поверхности	257
§ 122. Адсорбция	258
Применение термодинамики к электрохимии	260
§ 123. Потенциал отдельного электрода	260
§ 124. Теплота ионизации	262
§ 125. Общее уравнение для электродвижущей силы обратного элемента	264
Задачи	266
Глава восемнадцатая. <i>Тепловой закон Нернста</i>	269
§ 126. Максимальная работа процесса	269
§ 127. Связь между тепловым эффектом и максимальной работой реакции	270

	стр.
§ 128. Тепловой закон Нернста	273
§ 129. Более строгое применение теплового закона Нернста	276
§ 130. Кривая упругости пара	280
§ 131. Вычисление постоянных равновесия в газовых системах	284
§ 132. Применение теплового закона Нернста к газовым системам	286
§ 133. Приближенные формулы	289
§ 134. Свойства веществ вблизи абсолютного нуля	291
§ 135. Вырождение идеального газа	293
§ 136. Третий закон термодинамики	294
Задачи	295
Глава девятнадцатая. Важнейшие технические газовые реакции	
§ 137. Образование и диссоциация воды	296
§ 138. Синтез аммиака и окиси азота	300
§ 139. Из теории горения угля	303
§ 140. Горение угля	307
§ 141. Уголь и вода	310
Глава двадцатая. О теплоемкостях с точки зрения квантовой теории	
§ 142. Теплоемкости газов с точки зрения кинетической теории	314
§ 143. Теория Больцмана распределения энергии в газовых молекулах	316
§ 144. Теплоемкости твердых тел	320
§ 145. Понятие о квантах. Теплоемкость одноатомного твердого тела	321
§ 146. Результаты опытных определений теплоемкостей твердых тел	324
§ 147. Определение атомной частоты	325
§ 148. Теория твердого состояния Дебая	328
§ 149. Приложение квантовой теории к газам	331
Решения задач	334
Главнейшая литература по термодинамике	365
Именной указатель	371
Предметный указатель	374

Ответственный редактор Ю. Арбузов.

Технический редактор Р. Г. Нейман.

Поступило к печати 5/V—1932 г. Индекс X-10-5-2. Тираж 15000 экз. Уполн. Главлита Б-19906. Заказ № 2523. Формат бумаги 82×111 см. Количество печатных листов 24. Количество печатных знаков в листе 86400. Бум. лист. 12.

8-я тип. «Пролетарское слово» треста «Полиграфкнига». Москва, Каланч. туп., 3/5.