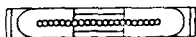


Application de la Thermodynamique aux reactions chimiques
avec les phases solides
par M. A. P. Grousinzeff.

ПРИЛОЖЕНІЕ Термодинамики

къ химическимъ реакціямъ съ твердыми фазами.

Проф. *А. П. Грузинцева.*



ХАРЬКОВЪ.
Типографія „Печатное Дѣло“ Ковторская, Клещевскій пер. № 3.
1915.



ПРЕДИСЛОВІЕ.

Въ этой работѣ мы задались цѣлью дать термодинамическую теорію химическихъ реакцій съ твердыми фазами, основываясь на знаніи внутренней, а слѣдовательно и свободной энергіи вещества въ твердомъ состояніи. Приэтомъ исходнымъ пунктомъ служило уравненіе, данное, какъ постулатъ, В. Джиббсомъ, но мы старались обосновать это уравненіе, пользуясь лишь представленіями объ энергіи, не вводя явно выраженной для количества теплоты и работы, участвующихъ въ разсматриваемыхъ химическихъ процессахъ. Для учета же работы химическихъ силъ мы *явно* ввели двѣ функціи; одну характера энергіи, а другую энтропіи реакціи. Можно, разумѣется, идти и другимъ путемъ, вводя *явно*, какъ количество теплоты, участвующей въ процессѣ, такъ и ту работу, которая учитываетъ химическое сродство и это мы дѣлаемъ въ другой статьѣ болѣе общаго характера, но результаты, понятно, получаются одинаковые.

Развиваемая нами теорія даетъ сразу возможность оцѣнить въ числовой мѣрѣ явленіе *ассоціаціи молекулъ*, на которое при другихъ расчетахъ по стехіометрическому соотношенію реакціи, не обращалось вниманія; правда, въ практическомъ отношеніи вліяніе этого фактора ничтожно—мало, особенно при болѣе или менѣе высокихъ температурахъ, но при температурахъ очень низкихъ (примѣрно въ $20^0 - 80^0$ абсол.), при которыхъ въ послѣднее время опредѣляются теплосмкости твердыхъ соединений, напр., это вліяніе можетъ быть замѣтнымъ

Затѣмъ наша теорія устанавливаетъ въ совершенно ясной формѣ характеръ такъ-называемаго закона Коппа-Неймана или,

правильнѣе, Джаула, а также давно извѣстнаго предложенія, связывающаго теплоемкость съ теплотой образованія даннаго соединенія, извѣстнаго подъ именемъ теоремы Кирхгоффа. Попутно мы убѣждаемся въ примѣнности одного приближенія для расчета теплоемкости твердыхъ соединеній. Это приближеніе, которымъ въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ пользовались и раньше Нернстъ, Рёссель и др., съ математической стороны можетъ возбудить сомнѣніе, но подробный анализъ и приложение къ фактамъ доказываютъ его полную приемлемость. Здѣсь же мы натолкнулись на простой приемъ вычисленія *приведенной частоты* соединенія.

Всѣ наши теоретическіе выводы мы старались подтвердить примѣненіемъ къ дѣйствительности, на сколько то позволяло сдѣлать современное положеніе рассматриваемыхъ вопросовъ.

Въ заключеніе мы позволили себѣ изложить хотя и въ краткой, но достаточной для яснаго представленія, формѣ и другія теоріи расчетовъ внутренней энергіи и, слѣдовательно, теплоемкости и свободной энергіи тѣлъ, а именно теоріи Дебая и Борна съ Карманомъ, пользуясь богатой литературой послѣдняго времени по рассматриваемому вопросу.

Въ какой мѣрѣ намъ удалось рѣшить намѣченныя себѣ задачи, судить объ этомъ дѣло научной критики, мы же будемъ вполне удовлетворены, если наша работа обратитъ вниманіе физико-химиковъ на выдвинутые нами вопросы и способы ихъ рѣшенія.

Въ заключеніе считаю долгомъ выразить благодарность Физико-математическому Факультету Харьковскаго Университета, ассигновавшему мнѣ средства—напечатать эту работу.

А. Грузинцевъ.

Васищево.
30 іюля 1914 г.

СОДЕРЖАНІЕ.

Предисловіе. I. § 1. Общая задача и основныя уравненія § 2. Преобразование ихъ. Стехиометрическое, термохимическое и термодинамическое соотношенія реакціи. § 3. Физическій и химическій процессы. Простѣйшій видъ термохимическаго и термодинамическаго соотношеній. § 4. Общее соотношеніе химическаго процесса. Связь съ теплоемкостями. Теорема Кирхгоффа. Законъ Джаула (Коппа-Неймана). Теорія Робэна. § 5. Выводъ предыдущихъ соотношеній непосредственно изъ основныхъ принциповъ термодинамики.

II. § 6. Связь полученныхъ соотношеній съ «классической» термодинамикой. § 7. Приближенныя соотношенія въ связи съ закономъ Джаула. § 8. Примѣры на предыдущія соотношенія: AgI ; Cu_2S ; ZnJ_2 и PbS .

III. § 9. Математическое обоснованіе предыдущихъ соотношеній: первая группа соотношеній. § 10. Вторая группа соотношеній. Графическое представленіе полученныхъ соотношеній. § 11. Введеніе исходной температуры, T_m . § 12. Новое соотношеніе. Его важность. § 13. Непосредственный его выводъ.

IV. § 14. Примѣры на предыдущій выводъ: AlJ_3 , SiC и Ag_2C_2 . § 15. Полная повѣрка предыдущихъ соотношеній на соединеніяхъ: PbS , AlJ_3 , NaJ , Ag_2S , PJ_3 , P_4S_3 , ZnJ_2 , SiJ_4 и SiC .

V. § 16. Изслѣдованіе общихъ соотношеній съ стехиометрической стороны. Ассоціація и диссоціація молекулъ. § 17. Опредѣленіе степени ассоціаціи молекулъ. Точныя и приближенныя формулы. Число молекулъ съ тѣмъ или другимъ числомъ атомовъ. Примѣры: ZnJ_2 и SiJ_4 . § 18. Опредѣленіе начальной температуры, T_0 . Графическое представленіе: кривыя ассоціаціи.

§ 19. Примѣры на опредѣленіе степени ассоціаціи. Таблица α для ряда іодистыхъ и сѣрнистыхъ соединеній. Простая законѣрность степени ассоціаціи.

VI. § 20. Вычисленіе основной функціи $\phi(u)$ посредствомъ строки. Условіе для температуры. § 21. Строки для остальныхъ функцій, введенныхъ предыдущей теоріей. § 22. Новые способы опредѣленія частотъ. Связь съ закономъ теплоемкостей. § 23. Полученіе общихъ соотношеній при помощи полученныхъ строкъ. Строки для вычисленія теплоемкостей и функцій $X(T)$ и $Y(T)$.

VII. § 24. Распространеніе предыдущей теоріи на случаи, когда одна изъ компонентъ будетъ жидкой или газообразной фазой. Выраженіе внутренней энергіи и свободной энергіи газовой фазы. Выраженіе (Аррениуса) тѣхъ же функцій для жидкой фазы. § 25. Окончательныя формулы. § 26. Примѣры: Al_2O_3 ; NaF ; $NaCl$; $NaBr$; KF ; KCl ; KBr и CO_2 (твердая).

VIII. § 27. Связь между теплоемкостями и теплотой образованія. Формула Кирхгоффа съ точки зрѣнія «классической» термодинамики. § 28. Законъ Джаула (Коппа-Неймана) и теорема Кирхгоффа съ точки зрѣнія теоріи В. Джиббса; связь съ теоріей Робэна. § 29. Истинный характеръ закона Джаула. Примѣры: Sb_2S_3 ; Ag_2S ; Fe_2P и PbS . Таблица предѣльныхъ значеній молекулярныхъ теплоемкостей (истинныхъ) для 2-хъ, 3, 4, 5, 6 и 7-ми атомныхъ соединеній.

IX. § 30. Теорія теплоемкостей Дебая и Борна съ Карманомъ. Выраженіе для внутренней энергіи твердаго тѣла. Случай жидкости и газа. § 31. Опредѣленіе константы Дебая. Сравненіе съ теоріей Нернста-Линдемана. Формулы для внутренней и свободной энергіи системы; формула для энтропіи ея. Сравненіе числовыхъ значеній теоріи Дебая (Борна и Кармана) и теоріи Нернста. § 32. Разложеніе въ строку функціи Дебая. Строки для внутренней энергіи и теплоемкости. Законъ куба (Дебая) температуръ.

I.

§ 1. Пусть имѣемъ два элемента A_1 и A_2 въ твердомъ состояніи съ молекулярными вѣсами M_1, M_2 , тогда вообще будемъ имѣть

$$M_q = m_q A_q, \quad (q = 1, 2)$$

если A_q будетъ атомный вѣсъ элемента, а m_q число атомовъ въ его молекулѣ; пусть даѣе ихъ внутреннія и свободныя энергіи, рассчитанныя на 1 граммъ—молекулу каждая, будутъ U_q и F_q ($q = 1, 2$) при температурѣ T ; тогда изъ термодинамики имѣемъ уравненіе:

$$F_q - U_q = T \frac{\partial F_q}{\partial T}. \quad (q = 1, 2) \quad (a)$$

Если положимъ, что внутренняя энергія тѣла A_q выражается формулой:

$$U_q = U_{0q} + m_q T \Phi_q(T), \quad (q = 1, 2) \quad (b)$$

то для свободной энергіи его будемъ имѣть, какъ интегральное уравненіе (a) при заданной функціи U_q или, что тоже, функціи $\Phi_q(T)$, слѣдующее выраженіе:

$$F_q = U_{0q} - (S_{0q} - m_q F_{0q}) T + m_q T F_q(T), \quad (q = 1, 2), \quad (c)$$

причемъ $F_q(T)$ будетъ интегральное уравненіе:

$$T \frac{\partial F_q(T)}{\partial T} = - \Phi_q(T), \quad (q = 1, 2) \quad (d)$$

которое получаемъ, подставивъ (b) и (c) въ (a).

Приведемъ теперь тѣла A_1 и A_2 въ условія, при которыхъ онѣ могутъ *химически* взаимодействовать, тогда получимъ *новое тѣло* A_3 съ молекулярнымъ вѣсомъ M_3 , который можно представить такъ:

$$M_3 = m_{31}A_1 + m_{32}A_2; m_{31} + m_{32} = m_3;$$

здѣсь, ясно, m_{3q} ($q=1, 2$) есть число атомовъ тѣлъ A_q входящихъ въ составъ молекулы M_3 и есть, слѣдовательно, нѣкоторое цѣлое положительное число, а m_3 число атомовъ въ молекулѣ M_3 .

Пусть въ смѣси всѣхъ этихъ тѣлъ будетъ x_q граммъ-молекулъ тѣла A_q ($q=1, 2, 3$), тогда какъ общая масса будетъ M , а именно:

$$x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 = M, \quad (1)$$

причемъ M , общая масса, будетъ постоянное количество, такъ какъ масса при химическихъ соединеніяхъ *по величинѣ* не измѣняется, измѣняясь лишь *качественно*.

Что же касается внутренней энергіи системы, то если U_3' будетъ внутренняя энергія тѣла A_3 въ соединеніи и такъ—какъ при всякомъ химическомъ процессѣ будетъ или поглощаться (приводимая извнѣ) теплота или выдѣляться въ количествѣ, скажемъ, L граммъ-калорій на всѣ молекулы соединенія A_3 , то, если этихъ послѣднихъ будетъ n_3 молекулъ, количество поглощенной или выдѣленной теплоты будетъ:

$$x_3 \frac{L}{n_3} \text{ гр.—кал.}$$

и тогда для полной внутренней энергіи системы получимъ, обозначивъ ее черезъ U :

$$x_1 U_1 + x_2 U_2 + x_3 U_3' + x_3 \frac{L}{n_3} = U. \quad (2)$$

Наконецъ для свободной энергіи нашей системы, если обозначить ее F , получимъ выраженіе:

$$F = x_1 F_1 + x_2 F_2 + x_3 F_3'. \quad (3)$$

Въ послѣднихъ двухъ уравненіяхъ энергіи $U_1, U_2; F_1, F_2$, а также и L , *теплоту образованія* соединенія A_3 , будемъ считать *данными* или *известными*, а функціи U_3' и F_3' *искомыми* или *неизвестными* и слѣдовательно подлежащими опредѣленію.

§ 2. Пусть теперь всѣ x 'ы измѣнились безконечно-мало, т. е. x_q обратилось въ $x_q + \delta x_q$ ($q = 1, 2, 3$); другими словами, $\delta x_1, \delta x_2$ будутъ *исчезнувшія количества* молекулъ тѣлъ A_1 и A_2 , а δx_3 количество молекулъ *появившагося* новаго тѣла A_3 , какъ ихъ соединенія; въ такомъ случаѣ уравненіе (1) будетъ:

$$(x_1 + \delta x_1) M_1 + (x_2 + \delta x_2) M_2 + (x_3 + \delta x_3) M_3 = M$$

или по сокращеніи при помощи (1):

$$M_1 \delta x_1 + M_2 \delta x_2 + M_3 \delta x_3 = 0. \quad (4)$$

Но по основному закону химіи количества: $-\delta x_1, -\delta x_2, \delta x_3$, должны относиться, какъ нѣкоторыя цѣлыя положительныя числа; пусть эти числа будутъ:

$$n_1, n_2, n_3;$$

тогда будемъ имѣть:

$$-\frac{\delta x_1}{n_1} = -\frac{\delta x_2}{n_2} = \frac{\delta x_3}{n_3}. \quad (5)$$

Отсюда находимъ:

$$\delta x_1 = -\frac{n_1}{n_3} \delta x_3, \quad \delta x_2 = -\frac{n_2}{n_3} \delta x_3,$$

а подставивъ эти значенія δx_1 и δx_2 въ равенство (4) и сокративъ на δx_3 ($\delta x_3 \neq 0$); получимъ:

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 = n_3 M_3. \quad (I)$$

Это будетъ такъ называемое *стехиометрическое соотношеніе* химической реакціи, когда два тѣла A_1 и A_2 даютъ третье A_3 .

Вмѣсто нашихъ символовъ M_q ($q = 1, 2, 3$) въ химіи общепринято писать первыя буквы латинскихъ названій элементовъ съ указателями справа внизу числа атомовъ въ молекуль, а въ видѣ коэффициентовъ числа молекулъ; напр.



гдѣ

$$M_1 = Sb, M_2 = S, M_3 = Sb_2 S_3$$

и

$$n_1 = 2, n_2 = 3; n_3 = 1.$$

Если подставимъ въ (I) вмѣсто M_1 , M_2 и M_3 ихъ значенія, данныя выше (стр. 5 и 6), то получимъ соотношеніе, которое вполнѣдствіи намъ понадобится:

$$n_1 m_1 + n_2 m_2 = n_3 m_3. \quad (6)$$

Перейдемъ теперь къ разсмотрѣнію внутренней энергіи системы. Мы выше сказали, что при разсматриваемой реакціи или поглощается или выдѣляется L гр.-калорій на всѣ n_3 образующихся молекулъ соединенія A_3 , причеь, понятно, не явно предполагали, что внѣшней работы системы нѣтъ, т. е., что объемъ V системы удовлетворяетъ условію

$$V = const.$$

и слѣдовательно, L есть дѣйствительно *теплота образованія* тѣла A_3 .

Изменяя теперь x_q въ $x_q + \delta x_q$, получимъ изъ равенства (2):

$$(x_1 + \delta x_1) U_1 + (x_2 + \delta x_2) U_2 + (x_3 + \delta x_3) \left(U_3' + \frac{L}{n_3} \right) = U.$$

Полная внутренняя энергія U системы при этомъ преобразованіи не изменилась, ибо наша система замкнутая (изолированная): она не получаетъ и не выдѣляетъ энергіи, кромѣ той, которая уже нами учтена.

Сокращая предыдущее равенство при помощи (2) и пользуясь (5), получимъ:

$$L = n_1 U_1 + n_2 U_2 - n_3 U_3'. \quad (\text{II})$$

Это будетъ *термохимическое соотношеніе* рассматриваемой реакции.

Здѣсь, какъ уже замѣчено, L , U_1 и U_2 будутъ данныя, а U_3' *искомая функція*.

Перейдемъ наконецъ къ условію химическаго равновѣсія системы; это условіе, какъ извѣстно изъ термодинамики, будетъ:

$$\delta F = 0$$

или при помощи (3) и (5):

$$n_1 F_1 + n_2 F_2 - n_3 F_3' = 0; \quad (\text{III})$$

откуда заключаемъ, что *свободная энергія получаемого соединенія равна суммѣ свободныхъ энергій составляющихъ тѣлъ*.

Соотношеніе (III) будемъ называть *термодинамическимъ соотношеніемъ* рассматриваемой реакции.

§ 3. Займемся теперь преобразованиемъ уравненій (II) и (III) съ цѣлью получить уравненія удобныя для изслѣдованія и приложений.

Пусть U_3 и F_3 будут внутренняя энергия и свободная энергия тѣла A_3 , разсматриваемаго независимо отъ тѣлъ A_1 и A_2 , т. е. какъ самостоятельную систему; тогда эти обѣ функціи, подобно функціямъ $U_1, U_2; F_1, F_2$ можно представить въ такомъ видѣ:

$$\left. \begin{aligned} U_3 &= U_{03} + m_3 T \Phi_3(T); \\ F_3 &= U_{03} - (S_{03} - m_3 F_{03}) T + m_3 T F_3(T), \end{aligned} \right\} (e)$$

причемъ функціи $\Phi_3(T)$ и $F_3(T)$ связаны соотношеніемъ (d) стр. 5, т. е. имѣемъ:

$$T \frac{\partial F_3(T)}{\partial T} = - \Phi_3(T),$$

другими словами уравненіе:

$$T \frac{\partial F_q(T)}{\partial T} = - \Phi_q(T) \quad (f)$$

имѣетъ мѣсто для $q = 1, 2, 3$ или, что тоже самое, функціи U_3 и F_3 связаны соотношеніемъ (a) стр. 5, т. е.

$$F_3 - U_3 = T \frac{\partial F_3}{\partial T}. \quad (g)$$

Теперь съ точки зрѣнія В. Джиббса не трудно понять, что U_3' и F_3' выразятся такъ:

$$U_3' = U_3 + X(T); F_3' = F_3 + Y(T), \quad (h)$$

гдѣ $X(T)$ и $Y(T)$ суть тѣ части внутренней и свободной энергіи, которая зависятъ отъ работы химическихъ силъ, образующихъ изъ тѣлъ A_1 и A_2 новое тѣло A_3 ; эти функціи намъ неизвѣстны и мы можемъ только дѣлать о нихъ тѣ или другія предположенія. Другими словами равенства (h) намъ показываютъ, что U_3 и F_3 суть тѣ части внутренней и свободной энергіи тѣла A_3 , которая пойдутъ на физическіе процессы тѣла, т. е.

это будутъ въ тѣсномъ смыслѣ слова (въ обычной или какъ иногда говорятъ, въ «классической» термодинамикѣ) внутренняя и свободная энергія тѣла A_3 , какъ *физической системы*; функции же $X(T)$ и $Y(T)$ будутъ представлять тѣ части внутренней и свободной энергій тѣла A_3 , которыя будутъ участвовать въ *химическомъ процессѣ* образованія тѣла A_3 изъ A_1 и A_2 или иначе въ химической работѣ полученія A_3 изъ A_1 и A_2 ¹⁾.

Преобразуемъ теперь термохимическое и термодинамическое соотношенія.

Подставимъ значенія U_q и F_q для $q = 1, 2$ изъ равенствъ (b) и (c), а значенія U_3' и F_3' изъ равенствъ (h) въ уравненія (II) и (III) и положимъ предварительно для простоты письма:

$$N = \Sigma n_q U_{0q}; M = \Sigma n_q (S_{0q} - m_q F_{0q}); \quad (a)$$

$$P(T) = T \Sigma m_q n_q \Phi_q(T); Q(T) = - \Sigma m_q n_q F_q(T), \quad (b)$$

причемъ символъ Σ имѣеть здѣсь спеціальный смыслъ, а именно вообще:

$$\Sigma f_q = f_1 + f_2 - f_3; \quad (c)$$

сверхъ того функции $\Phi_q(T)$ и $F_q(T)$ для $q = 1, 2, 3$ связаны между собой соотношеніемъ (d) стр. 5; поэтому (II) и (III) превратятся въ слѣдующія равенства:

$$L = N + P(T) - n_3 X(T), \quad (A)$$

$$N - MT - TQ(T) - n_3 Y(T) = 0. \quad (B)$$

Если-бы пренебрегли работой химическихъ силъ, то получили-бы изъ (A) и (B) соотношенія (2) и (3) нашей статьи «Термодинамика и стехиометрія»²⁾, въ которой вопросъ разсматривается съ точки зрѣнія «классической» термодинамики.

1) Величину $[X(T) - Y(T)] : T$ можно назвать *энтронпией реакціи*.

2) Труды Общества Физико-Химическихъ наукъ при Харьковскомъ Университетѣ. Вып. 26. 1913.

§ 4. Чтобы получить болѣе ясное представление о функциях $X(T)$ и $Y(T)$ составимъ при помощи (II) и (III) одно любопытное соотношеніе для нихъ. Напишемъ эти равенства при помощи (h) въ видѣ:

$$n_1U_1 + n_2U_2 - n_3U_3 = L + n_3X(T),$$

$$n_1F_1 + n_2F_2 - n_3F_3 = n_3Y(T).$$

Зная же, что функции $U_1, U_2, U_3; F_1, F_2$ и F_3 удовлетворяютъ общему уравненію термодинамики:

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T},$$

получаемъ изъ предыдущихъ равенствъ:

$$L + n_3X(T) = n_3Y(T) - n_3T \frac{\partial}{\partial T} \left[Y(T) \right]$$

или, короче:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{n_3Y(T)}{T} \right] = - \frac{L + n_3X(T)}{T^2}. \quad (\alpha)$$

Это уравненіе связываетъ функции $X(T)$ и $Y(T)$, обусловленные химизмомъ системы, съ теплотой образованія L соединенія A_3 , которая тоже, разумѣется, обусловлена химизмомъ системы, а не физическими свойствами ея.

Уравненіе (α) по виду аналогично уравненію изобары Вантъ-Гоффа для газовыхъ фазъ.

Можно однако связать эти функции съ теплоемкостями, которыя обусловлены не только физическими свойствами тѣль, но и химическими. Съ этой цѣлью про дифференцируемъ уравненіе (II) одинъ разъ по T , а уравненіе (III) два раза по T и вспомнимъ, что по извѣстнымъ теоремамъ термодинамики ¹⁾ имѣемъ:

$$\frac{\partial U_q}{\partial T} = C_{vq} = - T \frac{\partial^2 F_q}{\partial T^2} \quad (q = 1, 2, 3),$$

¹⁾ См. напр. «Термодинамику» автора стр. 26 и 49 (1913).

гдѣ C_{vq} ($q = 1, 2, 3$) суть истинныя молекулярныя теплоемкости или удѣльныя теплоты, т. е. удѣльныя теплоты при постоянномъ объемѣ тѣлъ A_q ($q = 1, 2, 3$); выполнивъ сказанное выше, имѣемъ:

$$\frac{\partial L}{\partial T} = n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3} - n_3 \frac{\partial X(T)}{\partial T} \quad (\beta)$$

и

$$n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3} = -n_3 T \frac{\partial^2 Y(T)}{\partial T^2}. \quad (\gamma)$$

Эти соотношенія, какъ покажемъ ниже, имѣютъ большую важность: онѣ уясняютъ истинный смыслъ одной термодинамической теоремы, данной еще въ 1858 году Кирхгоффомъ, а также уясняютъ связь ея съ тѣмъ соотношеніемъ, которое извѣстно подъ именемъ закона Коппа-Неймана, хотя даннаго раньше Джауломъ ¹⁾.

Но прежде чѣмъ заняться этимъ вопросомъ, отмѣтимъ то любопытное обстоятельство, что полученные нами при помощи основной идеи В. Джиббса общія соотношенія (α), (β) и (γ) найдены, хотя и въ иной внешней формѣ и при другомъ, совершенно отличномъ отъ нашей точки зрѣнія, освѣщеніи Г. Робэвомъ (примѣрно въ 1892—1896 годахъ) и опубликованы Л. Раффи въ 1901 году въ собраніи сочиненій его (*G. Robin. Oeuvres scientifiques. II (2). Thermodynamique générale. 1901*). Хотя Робэвъ и не пользовался непосредственно идеями В. Джиббса, какъ это явствуетъ изъ сказаннаго имъ на стр. XI *Введенія* къ его сочиненію, но результаты онъ получилъ тѣ же. Дѣйствительно, если примемъ, что теплоемкость соединенія A_3 выразится формулою:

$$C_{v3} = \frac{\partial U_3}{\partial T} + T \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{X(T)}{T} \right], \quad (\alpha)$$

¹⁾ *Phil. Mag.* (3) 25. 334 (1844).

то тогда изъ уравненій (II) и (III) вмѣсто (β) и (γ) получимъ:

$$n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3} = \frac{\partial L}{\partial T} + n_3 \frac{X(T)}{T}, \quad (1)$$

$$n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3} = -n_3 T \frac{\partial^2 Y(T)}{\partial T^2} - n_3 T \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{X(T)}{T} \right], \quad (2)$$

ибо тогда уравненіе (а) даетъ при помощи общаго соотношенія:

$$F - U = T \frac{\partial F}{\partial T}$$

слѣдующее:

$$C_{v3} = -T \frac{\partial^2 F_3}{\partial T^2} + T \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{X(T)}{T} \right]. \quad (\text{a bis})$$

Уравненію (2) мы придадимъ такой видъ:

$$n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3} = -n_3 T \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{X(T)}{T} + \frac{\partial Y(T)}{\partial T} \right]. \quad (2 \text{ bis})$$

Въ этомъ случаѣ наша теорія совпадаетъ съ теоріей Робэна¹⁾ во всѣхъ пунктахъ. Убѣдимся въ этомъ. Внутренній потенціалъ Робэна, AF , будетъ въ нашихъ символахъ: $n_3 F_3 + n_3 Y(T)$, ибо это потенціалъ системы *посль реакцій*, т. е. когда образовалось соединеніе A_3 ; а потому внутренній потенціалъ Робэна *до реакцій* AF_0 , въ нашихъ символахъ будетъ $n_3 F_3$. Итакъ работа $A(F - F_0)$ теоріи Робэна будетъ въ нашихъ обозначеніяхъ равна $n_3 Y(T)$; затѣмъ количество теплоты Q Робэна будетъ выражаться у насъ черезъ— L , ибо Робэнь считаетъ *положительной* теплоту *выделяемую* системой при реакціи, а мы принимаемъ за *положительную* теплоту *получаемую* системой; далѣе робэновскія функціи $A\theta$ и $A\theta_0$ въ нашихъ символахъ будутъ:

$$-n_3 \frac{U_3 + X(T)}{T}, \quad -n_3 \frac{U_3}{T},$$

¹⁾ G. Robin. *Oeuvres scientifiques*, II, 2. *Thermodynamique générale*, p.p. 124—125 (1901).

такъ-что

$$AT(\theta - \theta_0) = -n_3X(T)$$

и наконецъ механическая работа системы будетъ равна O , такъ-какъ у насъ

$$V = \text{const.},$$

что вполне соотвѣтствуетъ теоріи Робэна, въ которой *единственное независимое переменное* T . Что же касается скрытой теплоты Робэна, $L_{Rob.}$ (для отличія отъ нашего L мы приписываемъ указатель $Rob.$), то она въ нашихъ символахъ будетъ равна

$$-L + n_3Y(T).$$

Робэновскія теплоемкости c_0 и c системы до реакціи и послѣ реакціи выразятся такъ въ нашихъ обозначеніяхъ:

$$c_0 = n_1C_{v1} + n_2C_{v2}, \quad c = n_3C_{v3}.$$

Подставляя все это въ уравненія (9) и (10) теоріи Робэна (I. с. р. 124), получимъ:

$$n_3 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{Y(T)}{T} \right] = - \frac{L + n_3X(T)}{T^2}, \quad (\alpha)$$

Это наше соотношеніе (α) стр. 12.

Затѣмъ уравненіе теоріи Робэна для теплоемкостей, приведенное въ § V на стр. 125 его трактата, совпадаетъ съ нашимъ уравненіемъ (2 bis), ибо вслѣдствіе (α) мы имѣемъ для робэновскаго L еще выраженіе:

$$L_{Rob.} = n_3X(T) = n_3T \frac{\partial}{\partial T} \left[Y(T) \right].$$

Такимъ образомъ изъ нашей теоріи получаются всѣ уравненія теоріи Робэна, если только положить, что C_{v3} нашей теоріи выражается формулой (α) .

Очень важно замѣтить, что теплоемкость соединенія A_3 будетъ представляться зависимою такого же вида отъ внутренней энергіи, какъ и теплоемкости компонентъ, т. е., что будемъ имѣть:

$$C_{v3} = \frac{\partial U_3}{\partial T}, \quad (b)$$

если примемъ, что по сравненію (2 bis) съ (γ):

$$X(T) = CT, \quad (c)$$

гдѣ C постоянное; можно даже принять, что

$$C = 0;$$

тогда вліяніе химизма скажется лишь на свободной энергіи соединенія, а именно на его энтропіи, ибо въ этомъ случаѣ эта энергія представится формулой:

$$F_3' = U_3 - T \left(S_3 - \frac{Y(T)}{T} \right)$$

согласно уравненію (h) стр. 10.

Такимъ образомъ *химизмъ будетъ представляться измененіемъ связанной* (по терминологіи Гельмгольца) *энергіи соединенія* и это измененіе будетъ оцѣниваться функціей:

$$-\frac{Y(T)}{T} = \sigma(T),$$

если обозначимъ *энтропію реакціи* символомъ $\sigma(T)$ ¹⁾.

При такомъ весьма пріемлемомъ взглядѣ на химизмъ наша теорія значительно упрощается и робэновская будетъ частнымъ ея случаемъ.

Вернемся къ поставленнымъ выше вопросамъ, а именно къ соотношеніямъ (β) и (γ).

Въ виду ихъ важной роли въ послѣдующемъ выведемъ ихъ непосредственно изъ основныхъ принциповъ термодинамики.

¹⁾ Ср. подстрочное замѣчаніе на стр. 11.

Выразимъ аналитически количество теплоты, идущее на получение соединенія A_3 и на поднятіе температуры системы (A_1, A_2, A_3) на dT при постоянномъ объемѣ (т. е. безъ внѣшней работы). Если $\delta x_1, \delta x_2$ будутъ прореагировавшія количества веществъ A_1 и A_2 , выраженные въ доляхъ граммъ-молекулъ ихъ, а δx_3 количество полученнаго соединенія, выраженное тоже въ доляхъ его граммъ-молекулы, то количество теплоты потраченное на повышение температуры, т. е. на нагрѣваніе системы выразятся слѣдующимъ образомъ:

$$(C_{v_1}\delta x_1 + C_{v_2}\delta x_2 + C_{v_3}\delta x_3)dT; \quad (a)$$

затѣмъ на образованіе δx_3 молекулъ соединенія A_3 надо затратить или выдѣлить количество теплоты равное

$$\frac{\partial L}{\partial T} dT \frac{\delta x_3}{n_3}; \quad (b)$$

наконецъ пусть $X(T)$ будетъ внутренняя энергія системы, издерживаемая на полный физико-химическій процессъ образованія *одной* молекулы вещества A_3 при температурѣ T ; тогда

$$\frac{\partial X(T)}{\partial T} dT \delta x_3 \quad (c)$$

будетъ затрата внутренней энергіи (химической) на процессы (a) и (b), а потому на основаніи перваго принципа термодинамики или, что все равно, на основаніи принципа сохраненія энергіи должно быть, что

$$(a) + (b) = - (c),$$

т. е. по сокращеніи на dT получимъ:

$$(C_{v_1}\delta x_1 + C_{v_2}\delta x_2 + C_{v_3}\delta x_3) + \frac{\delta x_3}{n_3} \frac{\partial L}{\partial T} = - \delta x_3 \frac{\partial X(T)}{\partial T};$$

но по основному закону химии имѣемъ:

$$-\frac{\delta x_1}{n_1} = -\frac{\delta x_2}{n_2} = \frac{\delta x_3}{n_3},$$

а потому, исключая δx_q ($q = 1, 2, 3$), изъ предыдущаго равенства получимъ:

$$\frac{\partial L}{\partial T} = n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3} - n_3 \frac{\partial X(T)}{\partial T}, \quad (\beta)$$

т. е. уравнение (β).

Далѣе, количество теплоты *получаемое* системой при процессѣ нагреванія на dT будетъ по предыдущему:

$$-(C_{v1}\delta x_1 + C_{v2}\delta x_2 + C_{v3}\delta x_3)dT; \quad (d)$$

измѣненіе же энтропіи можно написать въ видѣ ¹⁾

$$-\frac{\partial}{\partial T} dY(T)\delta x_3 = -\delta x_3 \frac{\partial^2 Y(T)}{\partial T^2} dT; \quad (e)$$

но по второму принципу термодинамики выраженіе (d), раздѣленное на T , должно равняться (e); итакъ имѣемъ:

$$\frac{C_{v1}\delta x_1 + C_{v2}\delta x_2 + C_{v3}\delta x_3}{T} = \delta x_3 \frac{\partial^2 Y(T)}{\partial T^2}$$

или, помня, что (стр. 5):

$$\delta x_1 = -\frac{n_1}{n_3} \delta x_3, \quad \delta x_2 = -\frac{n_2}{n_3} \delta x_3,$$

получимъ окончательно:

$$n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3} = -n_3 T \frac{\partial^2 Y(T)}{\partial T^2}. \quad (\gamma)$$

¹⁾ Ср. „Термодинамику“ автора стр. 48, второе равенство въ системѣ (I).

Такимъ образомъ получаемъ тѣ же уравненія непосредственно изъ основныхъ принциповъ термодинамики.

Полезно замѣтить, что при помощи исключения теплоемкостей изъ (β) и (γ) можемъ получить снова соотношеніе (α).

II.

§ 6. Если приняли-бы, какъ показываетъ опытъ, что L измѣняется съ температурой очень мало, покрайней мѣрѣ въ районѣ болѣе или менѣе значительныхъ температуръ и пренебрегли-бы химизмомъ, т. е. положили-бы

$$X(T) = \text{Const.},$$

то равенство (β) дало-бы:

$$n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3} = 0,$$

т. е. обобщенный законъ Коппа-Неймана, но тогда равенство (γ) обратилось-бы въ слѣдующее:

$$\frac{\partial^2 Y(T)}{\partial T^2} = 0.$$

т. е. по интегрированіи получили-бы:

$$Y(T) = \alpha + \beta T, \tag{2}$$

причемъ α и β постоянныя интегрированія, физическимъ значеніемъ которыхъ займемся впоследствии.

Если же пренебрегли-бы только химизмомъ, т. е. приняли-бы только, что

$$X(T) = \text{Const.},$$

то получили-бы изъ (β):

$$\frac{\partial L}{\partial T} = n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3}, \tag{3}$$

— соотношеніе данное Кирхгоффом¹⁾ въ 1858 году.

Но это равенство несовмѣстно вообще съ закономъ Коппа-Неймана, который по крайней мѣрѣ въ достаточно большомъ районѣ температуръ оказывается справедливымъ, это значитъ, что соотношеніе Кирхгоффа не полно, а именно не учтена въ немъ химическая энергія системы.

Если обратно, примемъ законъ Коппа-Неймана справедливымъ вообще или только приближенно, то наши равенства (β) и (γ) дадутъ:

$$\frac{\partial L}{\partial T} = -n_3 \frac{\partial X(T)}{\partial T}; \quad \frac{\partial^2 Y(T)}{\partial T^2} = 0$$

или по интегрированіи:

$$L = L_0 - n_3 X(T); \quad Y(T) = \alpha + \beta T, \quad (C)$$

гдѣ L_0 постоянное интегрированія и есть значеніе теплоты образованія L при такой температурѣ T_0 , при которой функція $X(T)$ обращается въ ноль, т. е.

$$X(T_0) = 0;$$

другими словами, когда химизмъ въ системѣ уже не проявляется.

Итакъ въ этомъ случаѣ получаются совмѣстныя уравненія (C). Эту точку зрѣнія на соотношеніе Кирхгоффа, данное въ первый періодъ развитія термодинамики, когда химизмъ еще не могъ быть введенъ въ ея область, что послѣдовало лишь черезъ 20 лѣтъ, когда появилась первая работа Джиббса, а затѣмъ Гельмгольца, (работы В. Джиббса относятся къ періоду 1876—1878, а Гельмгольца къ 1882 году), мы разовьемъ подробнѣе въ специальной главѣ, а теперь ограничимся сдѣланнымъ замѣчаніемъ.

Такимъ образомъ сопоставленіе закона Коппа-Неймана и соотношенія Кирхгоффа приводятъ насъ къ мысли, что для

¹⁾ G. Kirchhoff Gesammelte Abhandlungen. 481 (1882).

функция $Y(T)$ можно принять, хотя-бы, как приближение, форму:

$$Y(T) = \alpha + \beta T. \quad (6)$$

§ 7. Полученное нами выше уравнение (B) при этой гипотезѣ (C) даетъ:

$$\frac{N - n_3 \alpha}{T} - (M + n_3 \beta) = Q(T)$$

или, если положимъ, что

$$N - n_3 \alpha = G_0, \quad M + n_3 \beta = H_0, \quad (a)$$

то получимъ уравнение:

$$\frac{G_0}{T} - H_0 = Q(T). \quad (D)$$

Это *первое* очень важное для насъ соотношение и мы имъ воспользуемся для повѣрки правильности нашихъ выводовъ.

Мы считаемъ это соотношение очень важнымъ на томъ основаніи, что хотя видъ функции $Q(T)$ намъ извѣстенъ (по теоріи Нернста или по теоріи Дебая или Борна съ Карманомъ), но этотъ видъ очень сложенъ, особенно въ теоріи трехъ послѣднихъ ученыхъ и вычислять $Q(T)$ для многихъ значений T весьма затруднительно, наша же формула (D) даетъ *достаточное приближеніе* для всѣхъ T , считая отъ нѣкотораго T_0 до $T = T_s$ (T_s температуры плавленія тѣла A_3).

Если-бы разложили $Q(T)$ по теоремѣ Тейлора въ строку (см. § 21, фор. (B) и §§ 32 и 33, фор. (D) и (E)), то получили-бы строки очень медленно сходящіяся¹⁾ и тогда съ полной ясностью выступаетъ наша форма *приближеннаго выраженія* функции $Q(T)$.

Далѣе приведены многочисленные примѣры надежности формулы (D). Къ тому же приводить и графическое представленіе функции $Q(T)$.

¹⁾ Сходимость усиливается, если коэффициентъ $A_2 = 0$.

Далѣе равенство (А) и первое въ системѣ (С) (стр. 20) даютъ намъ по сравненіи:

$$N + P(T) - L_0 = 0,$$

а если положимъ, что

$$\sum m_q n_q \Phi_q(T) = R(T), \quad (b)$$

то получимъ сначала:

$$P(T) = TR(T), \quad (c)$$

а затѣмъ:

$$R(T) + \frac{N - L_0}{T} = 0. \quad (d)$$

Но равенство (x) стр. 12 при условіи, что

$$Y(T) = \alpha + \beta T,$$

дастъ:

$$L + n_3 X(T) = n_3 \alpha;$$

Зная же, что въ этомъ случаѣ:

$$L = L_0 - n_3 X(T),$$

заканчиваемъ, что

$$n_3 \alpha = L_0$$

и, слѣдовательно, уравненіе (d) при помощи (a) обращается въ слѣдующее, *второе* соотношеніе.

$$R(T) + \frac{G_0}{T} = 0. \quad (E)$$

Не надо забывать, что это соотношеніе, какъ и первое (D), есть только приближенное соотношеніе.

Итакъ въ томъ районѣ температуры, въ которомъ законъ Коппа-Неймана *приближенно* оправдывается, должны существовать соотношенія (D) и (E) и степень приближенія тѣмъ больше, чѣмъ больше T ; она будетъ *наибольшей* при $T = T_s$, если T_s — температура плавленія разсматриваемаго соединенія.

Чтобы повѣрить полученные соотношенія можно поступать такъ. Опредѣливъ частоты для тѣлъ A_1 и A_2 по правилу Ф. Линдемана, а частоту для соединенія A_3 ¹⁾ такой, чтобы она удовлетворяла, приближенно, разумѣется, закону Коппана-Неймана, для чего надо знать теплоемкость всѣхъ этихъ тѣлъ для широкаго по возможности района температуръ; затѣмъ при помощи извѣстныхъ таблицъ Поллицера опредѣляемъ числовыя значенія функции $Q(T)$ по формулѣ (b) стр. 11 для многихъ T , напр. для $T=100^{\circ}, 200^{\circ}, \dots, T_s$, гдѣ T_s температура плавленія тѣла A_3 . Такимъ образомъ имѣемъ рядъ уравненій (D); изъ перваго и послѣдняго находимъ G_0 и H_0 , а именно, если

$$\frac{G_0}{T_1} - H_0 = Q(T_1); \quad \frac{G_0}{T_s} - H_0 = Q(T_s),$$

то получаемъ:

$$G_0 = [Q(T_1) - Q(T_s)] : \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_s} \right], \quad (1)$$

а затѣмъ:

$$H_0 = \frac{G_0}{T_1} - Q(T_1) = \frac{G_0}{T_s} - Q(T_s). \quad (2)$$

Опредѣливъ G_0 и H_0 , *обратно* вычисляемъ значенія функции $Q(T)$ для оставшихся значеній T по равенству (D) и сравниваемъ съ прежде найденными ее значеніями по равенству (b) стр. 11.

¹⁾ Можно опредѣлять функции $\phi(u_3)$, $f(u_3)$, пользуясь правиломъ Корефа, состоящаго въ томъ, что если T_{Sg} есть температура плавленія какого-нибудь A_q въ свободномъ состояніи, а T_{S3} температура плавленія соединенія A_3 , то частоты A_1 и A_2 будутъ:

$$f_1' = f_1 \sqrt{\frac{T_{S3}}{T_{S1}}}, \quad f_2' = f_2 \sqrt{\frac{T_{S3}}{T_{S2}}}$$

и функции $\phi(u_3)$ и $f(u_3)$ соответственно опредѣляются изъ равенствъ:

$$n_3 t_3 \phi(u_3) = n_1 t_1 \phi(u_1') + n_2 t_2 \phi(u_2')$$

и

$$n_3 t_3 f(u_3) = n_1 t_1 f(u_1') + n_2 t_2 f(u_2');$$

но предложенный выше способъ проще и не требуетъ знанія T_{qS} .

Степень согласія результатовъ и подтвердитъ приѣмлемость нашихъ предположеній. Ниже будетъ данъ другой способъ опредѣленія коэффициентовъ G_0 и H_0 .

§ 8. Приведемъ рядъ примѣровъ.

Возьмемъ соединеніе AgJ , іодистое серебро; температура плавленія $T_s = 801^\circ$. Частоты (приведенныя) будутъ ¹⁾:

$$\beta f_{Ag} = 221; \beta f_J = 98; \beta f_{AgJ} = 166.$$

Для случаевъ $T = 100^\circ$ и $T = 800^\circ$ находимъ:

$$Q(100^\circ) = 1.257; Q(800^\circ) = 1.577$$

и затѣмъ:

$$G_0 = -36.571; H_0 = -1.623.$$

Уравненіе (E) даетъ вмѣсто нуля числа:

$$+ 0.004 \text{ и } 0.000.$$

Если-бы вычислили $Q(T)$ по уравненію (D), то нашли бы числа для $T = 200^\circ; 300^\circ; 400^\circ; 500^\circ; 600^\circ$ и 700° :

$$1.44 \quad 1.50 \quad 1.53 \quad 1.55 \quad 1.56 \quad 1.57$$

вмѣсто прежнихъ:

$$1.26 \quad 1.25 \quad 1.51 \quad 1.34 \quad 1.50 \quad 1.44.$$

Возьмемъ еще сѣрнисто-кислую мѣдь, Cu_2S .

Приведенныя частоты будутъ:

$$\beta f_{Cu} = 328; \beta f_S = 430; \beta f_{Cu_2S} = 368$$

и температура плавленія $T_s = 1373^\circ$.

Изъ случаевъ $T = 100^\circ$ и $T = 1300^\circ$ находимъ:

$$G_0 = -28.492, H_0 = -0.436.$$

¹⁾ Nernst. *Annalen d. Physik.* 36.426 (1911) для іода и серебра, а для іодистаго серебра среднее изъ чиселъ, найденныхъ по аддитивному правилу (160) и правилу живыхъ силъ (171).

Уравнение (E) даетъ вмѣсто нуля въ тѣхъ же случаяхъ:

$$- 0.097 \text{ и } + 0.024.$$

Если-бы обратно вычислили $Q(T)$ по (D) и непосредственно, то получили-бы на примѣръ для $T = 300^0; 500^0; 800^0; 1000^0$ и 1200^0 числа:

	0.341	0.379	0.400	0.408	0.410
вмѣсто:	0.325	0.367	0.380	0.412	0.399.

Для ZnJ_2 имѣемъ: $\beta f_{Zn} = 235$; $\beta f_{ZnJ_2} = 145$ и $T_s = 719^0$.

Изъ $T = 100^0$ и 719^0 получаемъ:

$$G_0 = - 31.30; H_0 = - 1.859.$$

Обратно имѣемъ слѣдующее:

T	200^0	300^0	400^0	500^0	600^0	700^0
$Q(T)$ по (D)	1.702	1.754	1.780	1.796	1.807	1.815
$Q(T)$ по (b)	1.709	1.716	1.892	1.768	1.744	1.735.

Уравнение (E) даетъ: $- 0.035$ вмѣсто 0.000 .

Мы примѣняли формулы (D) и (E) къ цѣлому ряду твердыхъ соединений и вездѣ результатъ получался одинъ и тотъ же: подтверждались формулы (D) и (E) для иныхъ тѣлъ больше, для другихъ меньше.

Такъ какъ предыдущія формулы суть приближенные формулы и степень приближенія обусловлена температурой: чѣмъ выше температура, тѣмъ больше приближеніе, поэтому мы можемъ опредѣлять постоянные G_0 и H_0 инымъ путемъ, а именно, если положимъ въ формулахъ (D) и (E) $T = T_s$, т. е. наивысшей температурѣ, при которой можемъ разсматривать соединеніе A_3 , то получимъ:

$$G_0 = - T_s R(T_s); H_0 = - Q(T_s) - R(T_s)$$

или иначе:

$$G_0 = -P(T_s); H_0 = -\frac{P(T_s)}{T_s} - Q(T_s).$$

Какъ примѣръ, возьму, первое попавшееся подъ руку соединеніе изъ рассмотрѣнныхъ мной, а именно PbS . Для него я беру: $\beta f_{Pb} = 95$; $\beta f_S = 430$; это числа Нернста и Ресселя; а для частоты сѣрнистаго свинца беру:

$$\beta f_{PbS} = 311,$$

оправдываемое закономъ Коппа-Неймана. Температура плавленія $T_s = 1385^\circ$.

Тогда по первому приему находимъ:

$$G_0 = -169.004; H_0 = -4.756,$$

а по второму

$$G_0 = -186.974; H_0 = -4.769,$$

разница въ G_0 по отношенію къ меньшей изъ нихъ около 10.6%, а въ H_0 , можно сказать, не существенна.

Сравненіе функціи $Q(T)$, вычисленной по ея опредѣленію (стр. 11, фор. (b)), съ ея значеніями, найденными изъ формулы (D), коэффициенты которой опредѣлены по второму приему, даетъ слѣдующее:

	$T\ 100^\circ$	200°	300°	400°	500°	600°	800°	900°	1000°
$Q(T)$ по (D)	2.90	3.83	4.10	4.30	4.40	4.56	4.55	4.56	4.58
$Q(T)$ по (b)	3.07	4.03	4.39	4.54	4.67	4.72	4.81	4.77	4.89

Наибольшая разность около 7%. Для $T = 80^\circ$ получили-бы 2.68 въ обоихъ случаяхъ.

Предыдущее представляетъ первое испытаніе полученныхъ формулъ въ районѣ приложимости закона Коппа-Неймана, т. е. въ районѣ температуръ отъ 100° до температуры плавленія T_s .

Ниже будет показано, что нижній предѣлъ T_m теоретически опредѣляется условіемъ:

$$T_m = \frac{\beta f_m}{2\pi},$$

гдѣ βf_m наибольшая изъ приведенныхъ частотъ βf_q ($q=1, 2, 3$); этотъ предѣлъ можетъ быть и меньше 100° , напр. для $A \in J$ имѣемъ $T_m = 40^\circ$.

III.

§ 9. Можно получить соотношенія (D) и (E) помимо знанія функции $Y(T)$, а зная гдѣ предѣлы, въ которыхъ применимъ законъ Коппа-Неймана.

Положимъ, что

$$n_3 C v_3 - n_1 C v_1 - n_2 C v_2 = \Psi(T)$$

и пусть функция $\Psi(T)$ въ районѣ температуръ отъ T до T_s сохраняетъ свой знакъ и пусть T такова, что

$$T \leq T_s.$$

Пусть далѣе m будетъ *minimum* $\Psi(T)$, а μ — *maximum* въ томъ же районѣ отъ T до T_s ; тогда, если $\Psi(T) > 0$ ¹⁾, то

$$\mu > m > 0.$$

Положимъ въ уравненіяхъ (A) и (B):

$$n_3 X(T) = X; n_3 Y(T) = Y,$$

тогда онѣ напишутся въ видѣ:

$$\frac{\partial L}{\partial T} + \frac{\partial X}{\partial T} = -\Psi(T) \quad (1)$$

и

$$L + X = N + P(T). \quad (2)$$

¹⁾ Случай, когда $\Psi(T) < 0$ разберется совершенно такимъ же образомъ.

Умножимъ уравненіе (1) на dT и возьмемъ отъ результата интеграль отъ T до T_s ; получимъ:

$$L + X - (L_s + X_s) = \int_T^{T_s} \Psi(T) dT, \quad (3)$$

гдѣ вообще символомъ Z_s обозначается значеніе функціи Z при $T = T_s$. Но такъ какъ по условію

$$m \leq \Psi(T) \leq \mu,$$

то (3) даетъ:

$$m(T_s - T) \leq L + X - (L_s + X_s) \leq \mu(T_s - T)$$

или при помощи (2):

$$m(T_s - T) \leq N + P(T) - L_s - X_s \leq \mu(T_s - T);$$

если же положимъ, что

$$N - (L_s + X_s) = G_0 \quad (a)$$

и вспомнимъ, что

$$P(T) = TR(T),$$

то получимъ по раздѣленіи на T :

$$\frac{m}{T}(T_s - T) \leq \frac{G_0}{T} + R(T) \leq \frac{\mu}{T}(T_s - T).$$

Если μ очень мало и T достаточно близко къ T_s , то приближенно можно взять:

$$R(T) + \frac{G_0}{T} = 0, \quad (E)$$

а если положимъ $T = T_s$, то тогда получится тождество:

$$R(T_s) + \frac{G_0}{T_s} = 0, \quad (E_1)$$

ибо вслѣдствіе (a) имѣемъ:

$$G_0 = -P(T_s) = -T_s R(T_s). \quad (b)$$

Этим тождествомъ можно пользоваться для повѣрки вычислений.

§ 10. Далѣе, уравненія (B) и (γ) можно написать въ видѣ:

$$\frac{\partial Y'}{\partial T} = \frac{\Psi(T)}{T}, \quad (4)$$

$$Y = N - MT - TQ(T); \quad (5)$$

тогда изъ (4) по умноженіи на dT и интегрированіи отъ T до T_s получимъ:

$$Y'_s - Y' = \int_T^{T_s} \frac{\Psi(T)}{T} dT;$$

умножая же еще разъ на dT и интегрируя, получимъ:

$$-Y_s + T_s Y'_s + Y - T Y'_s = \int_T^{T_s} dT \int_T^{T_s} \frac{\Psi(T)}{T} dT, \quad (6)$$

но, зная съ одной стороны, что

$$m < \Psi(T) < \mu,$$

а съ другой, что

$$\int_T^{T_s} dT \int_T^{T_s} \frac{dT}{T} = \int_T^{T_s} (lg T_s - lg T) dT = T \left[lg \frac{T}{T_s} + \frac{T_s}{T} - 1 \right],$$

изъ равенства (6) получимъ:

$$m \left[lg \frac{T}{T_s} + \frac{T_s}{T} - 1 \right] \leq \frac{-Y_s + T_s Y'_s + Y - T Y'_s}{T} \leq \mu \left[lg \frac{T}{T_s} + \frac{T_s}{T} - 1 \right]. \quad (7)$$

Равенство (5) даетъ:

$$Y = N - MT - TQ(T),$$

поэтому, положивъ:

$$G_0' = N - Y_s + T_s Y_s'; H_0 = M + Y_s', \quad (8)$$

получимъ вмѣсто (7) слѣдующее:

$$m \left[\lg \frac{T}{T_s} + \frac{T_s}{T} - 1 \right] \leq -Q(T) + \frac{G_0'}{T} - H_0 \leq \mu \left[\lg \frac{T}{T_s} + \frac{T_s}{T} - 1 \right]. \quad (9)$$

Если μ очень мало, то *приближенно* можно взять

$$-Q(T) + \frac{G_0'}{T} - H_0 = 0$$

или

$$\frac{G_0'}{T} - H_0 = Q(T). \quad (10)$$

Если возьмемъ $T = T_s$, то тогда получимъ *точно*:

$$\frac{G_0'}{T_s} - H_0 = Q(T_s). \quad (11)$$

Теперь не трудно убѣдиться, что

$$G_0' = G_0.$$

Дѣйствительно, равенство (α) стр. 12 по выполненіи дифференцированія даетъ:

$$Y - T Y' = L + X$$

и для $T = T_s$ получимъ:

$$Y_s - T_s Y_s' = L_s + X_s.$$

Но по (8):

$$Y_s - T_s Y_s' = N - G_0',$$

слѣдовательно:

$$N - G_0' = L_s + X_s,$$

откуда и заключаемъ, что

$$G'_0 = G_0 = P(T_s). \quad (b)$$

Итакъ окончательно имѣемъ:

$$\frac{G_0}{T} - H_0 = Q(T) \quad (D)$$

приближенно и

$$\frac{G_0}{T_s} - H_0 = Q(T_s) \quad (D_1)$$

точно.

Такимъ образомъ мы получили оба наши соотношенія (D) и (E), не прибѣгая непосредственно къ гипотезѣ, что

$$Y(T) = \alpha + \beta T.$$

Съ принципиальной точки зрѣнія мы имѣемъ и способъ *точно* опредѣленія коэффициентовъ G_0 и H_0 при помощи равенства (b) стр. 28 и (D₁), но къ сожалѣнiю опредѣленіе G_0 по равенству (b) вслѣдствіе значительной величины T_s не можетъ быть очень точнымъ, ибо малая погрѣшность въ опредѣленіи $R(T_s)$ увеличивается въ T_s разъ, а потому надежнѣе прибѣгать къ вышеописанному способу.

Графически легко представить, почему кривая

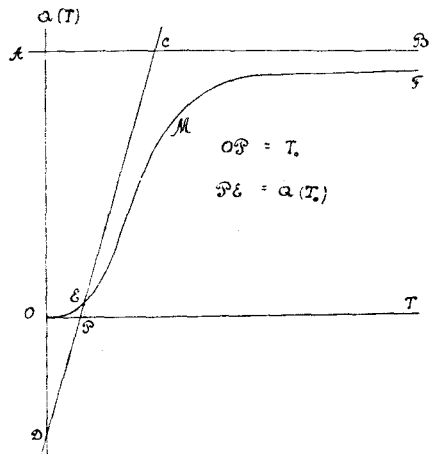
$$Q = Q(T),$$

имѣющая видъ *OEMF* можетъ быть замѣнена согласно равенству (D) гиперболой:

$$Q = \frac{G_0}{T} - H_0$$

съ асимптотами: *AB*, уравненіе которой есть:

$$y = -H_0 \quad (a)$$



Черт. 1.

и CD съ уравненіемъ вообще:

$$y = aT + b.$$

Постоянныя a и b легко опредѣлить изъ условий, что при $T = T_0$ должно быть $Q(T_0) = 0$, а при $T = T_s$ должно быть (приближенно, разумѣется) $Q(T_s) = -H_0$, а потому уравненіе CD будетъ:

$$y = -\frac{H_0 T}{T_s - T_0} + \frac{H_0 T_0}{T_s - T_0} = -\frac{H_0(T - T_0)}{T_s - T_0}. \quad (b)$$

Наши вычисленія и относятся къ области EMF кривой.

Мы рассмотрѣли случай, когда $\Psi(T) > 0$, тѣ же результаты получимъ и для случая $\Psi(T) < 0$ и такимъ же путемъ, если ведемъ $-\Psi(T)$ вмѣсто $\Psi(T)$.

§ 11. По нашему предположенію функція $\Psi(T)$ сохраняетъ свой знакъ отъ T до T_s ; пусть T_m будетъ то значеніе T вообще, съ котораго начинается эта сохраняемость опредѣленнаго знака, слѣдовательно, можно полагать, что T удовлетворяетъ условію:

$$T_m < T < T_s.$$

Для такимъ же путемъ, мы можемъ получить равенства аналогичныя (D) и (E), но мы приведемъ только одно, которое намъ можетъ быть полезно впоследствии, а именно слѣдующее:

$$m \left(\lg \frac{T}{T_m} + \frac{T_m}{T} - 1 \right) \leq \frac{G_0''}{T} - H_0'' - Q(T) \leq \mu \left(\lg \frac{T}{T_m} + \frac{T_m}{T} - 1 \right),$$

гдѣ положено:

$$G_0'' = N + T_m Y_m' - Y_m, \quad H_0 = M + Y_m' \quad (a)$$

или, помня, что

$$L + X = Y - TY'$$

и, слѣдовательно:

$$T_m Y_m' - Y_m = - (L_m + X_m) = - N - P(T_m),$$

т. е.

$$G_0'' = - P(T_m). \quad (b)$$

Если T_m мало по сравненію съ T , а также и μ очень мало, то вмѣсто предыдущихъ неравенствъ можемъ взять *приближенно*:

$$\frac{G_0''}{T} - H_0'' - Q(T) = 0,$$

а положивъ $T = T_m$, получамъ *точное* равенство:

$$\frac{G_0''}{T_m} - H_0'' - Q(T_m) = 0.$$

Такъ какъ

$$G_0'' = - P(T_m),$$

то отсюда находимъ:

$$H_0'' = - Q(T_m) - R(T_m). \quad (c)$$

Изъ (b) и (c) могли-бы найти G_0'' и H_0'' , если-бы знали T_m , что, какъ увидимъ впослѣдствіи, съ извѣстнымъ *приближеніемъ*, возможно знать.

Когда мы измѣняемъ T отъ нѣкотораго значенія T_0 (напримѣръ въ 10^0 или 20^0) до температуры плавленія соединенія T_s , то функція $\Psi(T)$ можетъ при нѣкоторомъ $T = T_i$ обращаться въ нуль, значить, она до $T = T_i$ сохраняетъ знакъ *плюсъ* или *минусъ*, а для $T > T_i$ знакъ *минусъ* или *плюсъ*, такимъ образомъ въ частности функція $Q(T)$ представляется одной и той же *приближенной* формой:

$$Q(T) = \frac{G_0}{T} - H_0,$$

но коэффициенты G_0 и H_0 въ *первой области* опредѣляются *теоріей* изъ равенствъ:

$$G_0 = - P(T_i); H_0 = - R(T_i) - Q(T_i),$$

а во второй изъ равенствъ:

$$G_0 = -P(T_s); H_0 = -R(T_s) - Q(T_s).$$

Въ примѣрахъ § 8 могли бы найти: для AgJ температура $T_i = 140^0$ ($G_0 = -36.680$; $H_0 = -1.485$); для ZnI_2 имѣли бы $T_i = 70^0$ ($G_0 = -50.47$ и $H_0 = -2.23$) и $T_i = 1000^0$ для PbS .

§ 12. Для повѣрки нашихъ общихъ соображеній можно получить еще одно очень важное соотношеніе. Введемъ новую функцію, опредѣливъ ее условіемъ:

$$C(T) = \frac{N}{T} - Q(T). \quad (1)$$

Положимъ:

$$L_s + X_s = G, \quad (a)$$

тогда равенство (a) стр. 28 даетъ:

$$G_0 = N - G; \quad (b)$$

затѣмъ для симметріи формулъ положимъ:

$$H_0 = H, \quad (c)$$

поэтому равенство (D₁) напишется въ видѣ:

$$\frac{G}{T} + H = C(T). \quad (F)$$

Здѣсь слѣдовательно новые коэффициенты опредѣляются равенствами:

$$G = N + F(T_s), H = M + H_s'. \quad (d)$$

Объ этой приближенной формулѣ (F) должно сказать тоже, что сказано на стр. 21 о приближенномъ выраженіи (D) для функціи $Q(T)$, по согласію съ точной формулой для $C(T)$ здѣсь *значительно большее*, вслѣдствіе значительности числа N или L .

Къ тому же равенству (F) можно придти тѣмъ же путемъ, какимъ мы пришли къ равенству (10) стр. 30, если введемъ функцію (CT) , т. е. для Y напишемъ уравненіе:

$$Y = TC(T) - MT. \quad (2)$$

Положивъ въ $(F) T = T_s$ получимъ *точное* равенство:

$$\frac{G}{T_s} + H = C(T_s). \quad (F_1)$$

Если положимъ въ $(F) T = T_m$, то будемъ имѣть:

$$\frac{G}{T_m} + H = C(T_m). \quad (F_{11})$$

Такъ какъ функція $C(T)$ можетъ быть вычислена по приведеннымъ частотамъ *независимо* отъ формулы (F) для всякой температуры T , то изъ (F_1) и (F_{11}) находимъ коэффициенты G и H , а затѣмъ по (F) функцію $C(T)$ для другихъ температуръ и сравниваемъ эти значенія съ найденными раньше по формулѣ (1) стр. 34 при помощи приведенныхъ частотъ. Степень согласія и подтвердить намъ, въ какой мѣрѣ оправдываются всѣ наши предположенія. Надо только замѣтить, что при этихъ расчетахъ надо брать вмѣсто неизвѣстной постоянной N извѣстное число L (для $T = 291^\circ$ или 288°) или вычислять ее изъ равенства:

$$L = N + P(T_1), \quad (e)$$

гдѣ T_1 есть температура, при которой опредѣлена L , т. е. обыкновенно 291° (Томсенъ) или 288° (Бертло). Формула (e) есть (A) стр. 11, когда пренебрегаемъ химизмомъ ($X(T_1) = 0$) при этой температурѣ.

§ 13. Равенство (F) мы считаемъ *очень важнымъ*, поэтому позволяемъ себѣ привести тотъ приемъ, при помощи котораго мы его получили первоначально, прежде чѣмъ придумали общенный выше способъ доказательства.

Мы нашли числовыя значенія $C(T)$ для многихъ реакцій по приведеннымъ частотамъ βf и теплотамъ образованія L для цѣлаго ряда температуръ:

$$T_1, T_2, \dots, T_i, T_{i+1}, \dots \quad (a)$$

т. е. нашли рядъ значений:

$$C(T_1), C(T_2), \dots C(T_i), C(T_{i+1}), \dots \quad (3)$$

и подмѣтили между числами этихъ рядовъ (α) и (β) слѣдующую закономерность, а именно, что выраженіе

$$\frac{T_i C(T_i) - T_{i+1} C(T_{i+1})}{T_i - T_{i+1}} \quad (\gamma)$$

оказалось *постояннымъ*, начиная съ нѣкоторой температуры T_1 . Обозначимъ это постоянное буквой H ; тогда (γ) будетъ:

$$\frac{T_i C(T_i) - T_{i+1} C(T_{i+1})}{T_i - T_{i+1}} = H. \quad (\alpha)$$

Отсюда находимъ новое соотношеніе:

$$T_i C(T_i) - HT_i = T_{i+1} C(T_{i+1}) - HT_{i+1}. \quad (\beta)$$

Отсюда заключаемъ, что вообще выраженіе:

$$TC(T) - HT \quad (\delta)$$

есть величина *постоянная*; обозначимъ ее черезъ G и тогда получимъ:

$$TC(T) - HT = G$$

или

$$\frac{G}{T} + H = C(T), \quad (\epsilon)$$

т. е. того же вида, какъ и (ϵ) съ той только разницей, что не имѣемъ непосредственно для G и H условій (δ) стр. 34; но и ихъ можно получить довольно просто. Дѣйствительно, при помощи (ϵ) легко находимъ, что

$$Y = TC(T) - MT = G + (H - M)T,$$

т. е.

$$Y(T) = \alpha + \beta T,$$

если положимъ, что

$$n_3 a = G, n_3 b = H - M,$$

Значить, получаемъ:

$$G = Y - T \frac{\partial Y}{\partial T}, H = M + \frac{\partial Y}{\partial T}$$

или для $T = T_s$:

$$G = Y_s - T_s Y_s'; H = M + Y_s',$$

а это и есть (d), если вспомнимъ, что (стр. 30)

$$Y_s - T_s Y_s' = N + P(T_s).$$

IV.

§ 14. Приведемъ примѣры. Для A/J_3 имѣемъ для ряда (γ):

T	25^0	50^0	100^0	200^0	300^0	400^0
(γ)	-5.06	-5.63	-6.78	-6.42	-6.06	—

Найдемъ, какъ среднее:

$$H = -6.223; G = 70.429,$$

послѣднее изъ случая $T = 200^0$.

Для SiC имѣемъ очень большой рядъ (γ), а именно:

T	— (γ)	T	— (γ)
80^0	0.402	700^0	1.785
100^0	0.938	800^0	1.842
200^0	1.564	900^0	1.770
300^0	1.830	1000^0	1.628
400^0	1.852	1100^0	1.864
500^0	1.862	1200^0	1.752
600^0	1.821	1300^0	—

Среднее H отъ $T = 200^0$ до $T = 1300^0$ будетъ: $H = -1.779$

и для $T = 800^0$:

$$G = 2246.4.$$

Приведемъ еще одинъ примѣръ для Ag_2C_2 ¹⁾.

T	$-\gamma$	T	$-\gamma$	T	$-\gamma$
100 ⁰	10.73	600 ⁰	14.81	3000 ⁰	15.01
200 ⁰	13.72	800 ⁰	14.69	4000 ⁰	14.84
300 ⁰	14.64	900 ⁰	14.93	5000 ⁰	14.74
400 ⁰	13.77	1000 ⁰	14.48	10000 ⁰	—
500 ⁰	15.81	2000 ⁰	14.43		

Начиная съ $T = 200^0$ отношеніе (γ) постоянно; получаемъ въ среднемъ:

$$H = -14.656$$

и затѣмъ изъ случая $T = 300^0$ находимъ:

$$G = -855.06.$$

Если-бы обратно вычисляли по этимъ G и H функцію $C(T)$, то получили-бы полное согласіе, какъ это видно изъ таблицы:

T	100 ⁰	200 ⁰	500 ⁰	1000 ⁰	10000 ⁰
$C(T)$ по ф-р. (F)	-869.7	-442.2	-185.7	-100.16	-23.21
ф-р. (1)	-874.6	-442.7	-185.5	-100.24	-23.27

§ 15. Займемся теперь повѣркой полученныхъ соотношеній.

1. *PbS*. Первое соотношеніе уже провѣрено. Обратимся по второму, а именно:

$$\frac{G}{T} + H = C(T), \quad (a)$$

гдѣ

$$C(T) = \frac{N}{T} - Q(T). \quad (b)$$

¹⁾ Для Ag_2C_2 нѣтъ температуры плавленія, какъ взрывчатого вещества.

Имѣемъ по приведеннымъ частотамъ, сообщеннымъ выше и теплотѣ образованія $L = 18420$ гр.—кал. для температуръ 100° и 1385° по равенству (b):

$$C(100^{\circ}) = 181.13; C(1385^{\circ}) = 8.666,$$

а по равенству (a) находимъ тогда:

$$G = 18589; H = -4.757.$$

Обратное вычисленіе даетъ для $C(T)$:

T	200°	300°	400°	500°	600°	800°	900°	1000°
$C(T)$	88.2	57.2	41.7	32.4	26.2	18.5	15.9	13.8
	88.1	57.0	41.5	32.2	26.0	18.2	15.7	13.5.

Въ третьей строкѣ помѣщены значенія $C(T)$, вычисленныя по общей формулѣ (b), принимая приближенно $N = 18420$. Если-бы вычислили $C(T)$ для $T = 80^{\circ}$, то нашли-бы: по фор. (a) 227.61, а по фор. (b) 227.59; для $T = 50^{\circ}$ получили-бы 367.0 вмѣсто 366.7. Можно-бы принять, что $T'_m = 50^{\circ}$. Приведенный на стр. 27 теоретическій расчетъ даетъ: $T'_m = 68^{\circ}$.

2. AlJ . Для этого соединенія можно взять приведенныя частоты:

$$\beta f_{Al} = 405; \beta f_{AlJ_3} = 85 \text{ и } L = 70300 \text{ гр.—кал.}; T_s = 458^{\circ}.$$

Вычисляемъ:

$$C(80^{\circ}) = 884.10; C(458^{\circ}) = 16266;$$

затѣмъ находимъ:

$$G = 69931; H = 9.97.$$

Обратная повѣрка даетъ:

T	100°	200°	300°	400°	450°	60°	50°	40°	30°
$C(T)$	709.3	359.6	243.1	184.8	165.4	1175.5	1408.6	1758.3	2341.0
—	709.1	359.7	244.2	184.9	166.4	1175.7	1407.6	1760.4	2345.2

Теоретическій предѣлъ низкихъ температуръ есть $T_m = 64^{\circ}$.
Числа за чертой экстраполированныя.

3. NaJ . Приведенныя частоты суть: $\beta f_{Na} = 191$ и $\beta f_{NaJ} = 145$.
Затѣмъ $T_s = 938^{\circ}$. Для этого соединенія повѣримъ соотношеніе
(E_1) стр. 28. Данныя будутъ: $C(100^{\circ}) = 690.171$; $C(900^{\circ}) = 76.146$.
Поэтому найдемъ: $G = 69077.79$, а зная, что $L = 69080$, полу-
чаемъ по формулѣ (b) стр. 28:

$$G_0 = -2.210.$$

Далѣе находимъ по формулѣ (E_1) или (b) стр. 28:

$$G_0 = -1.976.$$

4. Ag_2S . Данныя суть: $\beta f_{Ag_2S} = 291$; $L = 3165$ гр.—кал.
и $T_s = 1102^{\circ}$. Затѣмъ вычисляемъ:

$$C(100^{\circ}) = 31.028; C(1102^{\circ}) = 1.957,$$

и по этимъ числамъ находимъ:

$$G = 3197.210; H = -0.944.$$

Обратная повѣрка даетъ:

T	200°	300°	400°	500°	600°	800°	1000°	1100°
$C(T)$	15.00	9.71	7.05	5.45	4.39	3.05	2.25	1.96
—	14.98	9.65	7.00	5.40	4.36	2.99	2.23	1.96.

Для этого соединенія наша формула съ вычисленными
коэффициентами хорошо удовлетворяется даже до $T = 20^{\circ}$, какъ
это видно изъ слѣдующей таблицы:

T	20°	30°	40°	50°	60°	80°
$C(T)$	158.92	105.63	78.99	63.00	52.59	39.02
—	158.23	105.40	78.94	63.02	52.40	39.03.

Можно утверждать, что наша формула даетъ хорошіе
результаты въ промежуткѣ отъ 20° до 1102° .

Также хорошо удовлетворяется и другое соотношение наше, фор. (D) стр. 31, что видно изъ того, что по фор. (b) стр. 28. находимъ $G_0 = -32.21$ вмѣсто $G_J = -31.89$.

5. PJ_8 . Данныя суть: $\beta f_{PJ_8} = 330$; $\beta f_{PJ_8} = 186$; $L = 10900$ гр.—кал. и $T_s = 331^0$. Находимъ предварительно:

$$C(100^0) = 103.58; C(331^0) = 25.70.$$

Затѣмъ:

$$G = 11160.3; H = -8.019.$$

Обратная повѣрка даетъ:

T	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	80^0	200^0	300^0
$C(T)$	549.99	363.99	270.99	214.19	177.99	131.49	47.78	29.18
—	545.24	361.58	269.88	213.62	177.70	131.39	47.79	29.19.

Согласіе очень хорошее.

6. P_4S_8 . Данныя суть: $\beta f_{P_4S_8} = 373$; $L = 77530$ гр.—кал.; $T_s = 439^0$. Здѣсь для примѣра воспользуемся формулой (e) стр. 35 и найдемъ: $N = 77494.8$.

Вычислимъ $C(T)$ для $T = 70^0$ и $T = 439^0$; найдемъ:

$$C(70^0) = 1106.71; C(439^0) = 176.17.$$

При помощи этихъ чиселъ получаемъ:

$$G = 77494.0; H = -0.353.$$

Вычисляя обратно, находимъ слѣдующее:

T	80^0	100^0	200^0	300^0	400^0
$C(T)$	968.3	774.6	387.12	257.96	193.38
—	968.0	774.7	387.16	257.97	193.37

Если вычислимъ $C(T)$ по нашей приближенной формулѣ для температуръ низшихъ 70^0 , то и тутъ согласіе получается хорошее, какъ это видно изъ таблицы:

T	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0
$C(T)$	3874.3	2582.8	1937.0	1549.5	1291.2
—	3874.1	2582.9	1936.7	1549.4	1291.4

7. ZnJ_2 . Данныя $\beta f_{Zn} = 235$; $\beta f_{ZnJ_2} = 145$; $T_s = 719^\circ$.
Повѣримъ формулу:

$$\frac{G_0}{T} - H_0 = Q(T).$$

Зная, что

$$Q(100^\circ) = 1.546; \quad Q(719^\circ) = 1.815,$$

вычисляемъ:

$$G_0 = -31.30; \quad H_0 = -1.859.$$

Обратная повѣрка даетъ слѣдующее:

T	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	700 ⁰
$Q(T)$	1.702	1.754	1.780	1.796	1.807	1.814
—	1.709	1.716	1.892	1.768	1.744	1.735.

Если-бы вычислили $Q(T)$ для $T < 100^\circ$, напр. для $T = 50^\circ$, то получили-бы: 1.23 вмѣсто 1.14.

8. SiJ_4 . Данныя суть: $\beta f_{Si} = 660$ по Рёсселю¹⁾ и

$$\beta f_{SiJ_4} = 210; \quad L = 6700 \text{ гр.-кал. и } T_s = 394^\circ.$$

Вычисляемъ для $T = 100^\circ$ и $T = 394^\circ$ функцію $C(T)$; получаемъ числа 58.74 и 5.91, поэтому находимъ:

$$G = 7080.0; \quad H = -12.060.$$

Обратная повѣрка даетъ:

T	200 ⁰	300 ⁰	350 ⁰	50 ⁰	80 ⁰
$C(T)$	23.34	11.54	8.17	129.5	76.44
—	23.09	11.38	8.09	129.0	76.08.

За чертой приведены экстраполированныя числа; согласіе удовлетворительное. Если-бы вычисляли температуры по формулѣ (а) [см. виже, примѣръ 9], то нашли-бы слѣдующее:

T вычисл.	10. ⁰⁴	30. ⁰⁴	50. ⁰²	80. ⁰³	100. ⁰⁰	201. ⁰⁵	302. ⁰⁰	351. ⁰⁴
T взятое	10. ⁰	30 ⁰	50 ⁰	80 ⁰	100 ⁰	200 ⁰	300 ⁰	350 ⁰

¹⁾ *Ib.* 185.

Наибольшее отступленіе составляет только 4%.

Приведемъ въ заключеніе еще одинъ примѣръ, когда температура плавленія, вѣроятно, очень высока, а теплота образованія не велика; такое тѣло есть карборундъ.

9. *SiC*. Данныя суть: $\beta f_c = 1940$ по Нернсту ¹⁾ и T_s по мнѣнію Корефа ²⁾ около 2500°; теплота образованія $L = 2000$ гр.—кал. (при $T = 291^0$).

Вычисляемъ приближенно $N = 1725.07$; затѣмъ: $C(100^0) = 17.405$; $C(2000^0) = -0.746$; поэтому находимъ: $G = 1910.65$; $H = -1.702$. Для обратной повѣрки вычисляли изъ нашей формулы:

$$\frac{G}{T} + H = C(T)$$

температуру, а именно:

$$T = \frac{G}{C(T) - H} \quad (a)$$

Находимъ слѣдующее:

T по фор. (a)	192°	484°	997°	1507°	81°	52°
T взятое	200°	500°	1000°	1500°	80°	50°.

Значить и здѣсь всетаки достаточное *согласіе*.

Если-бы повѣрку вели по температурамъ, то, напримѣръ, для соединений *PbS*, *ZnJ₂*, *AlJ₃*, приведенныхъ выше подъ №№ 1, 2 и 7, получили-бы хорошее согласіе, такъ напримѣръ для *AlJ₃* получаемъ (постоянныя суть: $G = 70218$; $H = -5.875$):

T по фор. (a)	10°.	20°.	25°.	49°.	99°.	199°.	300°.	400°.	458°.
T взятое	10°	20°	25°	50°	100°	200°	300°	400°	458°

Согласіе, можно сказать, полное.

¹⁾ *Physikal. Zeitschrift*. XIII. 64 (1912).

²⁾ *Annalen d. Physik*. 36. 426 (1911).

V.

§. 16. Изслѣдуемъ полученныя общія соотношенія (I) стр. 8 и (A) и (B) стр. 11 съ стехіометрической точки зрѣнія. Въ равенствѣ (I) количества M_1 , M_2 и M_3 суть молекулярные вѣса твердыхъ тѣлъ A_1 , A_2 и A_3 , но они для нѣкоторыхъ соединеній *точно не извѣстны*, именно для тѣхъ, которыя не получены въ газообразномъ состояніи и къ нимъ нельзя было примѣнить точнаго метода опредѣленія молекулярнаго вѣса. Мы предполагали, что въ тѣлѣ A_q приходится m_q атомовъ въ молекулѣ, но это число m_q можетъ быть замѣнено другимъ — бѣльшимъ или меньшимъ его въ цѣлое число разъ, напримѣръ въ z разъ, т. е. мы, *не нарушая стехіометрическаго соотношенія* (I), можемъ взять zm_q вмѣсто m_q ; дѣйствительно, умноживъ равенство (I) на z , получимъ:

$$n_1zM_1 + n_2zM_2 = n_3zM_3,$$

а. это есть тоже равенство (I), въ которомъ надо считать M_q увеличенными въ z разъ или, что тоже, считать, что въ молекулѣ тѣла A_q будетъ не m_q атомовъ, а zm_q .

Итакъ стехіометрическое соотношеніе не нарушится, если принимать, что въ молекулѣ тѣла A_q будетъ zm_q атомовъ.

Далѣе, не трудно понять, что число атомовъ въ молекулѣ A_q можетъ зависѣть отъ температуры: вѣдь молекулы находятся въ непрерывномъ движеніи, которое прямо обусловлено температурой, — при высшей температурѣ скорости молекулъ увеличиваются, увеличивается, слѣдовательно, какъ число столкновеній, такъ и ихъ напряженность и какъ результатъ, распадѣніе молекулъ на болѣе простые по числу атомовъ комплексы ихъ; при пониженіи температуры наступаетъ обратное явленіе — группировка молекулъ въ новые, болѣе сложные комплексы. Однимъ словомъ, внутри соединенія будутъ происходить *явленія ассоціаціи и диссоціаціи*; въ большей или меньшей мѣрѣ — вопросъ другой. Допуская существованіе этихъ явленій,

посмотримъ, какъ отразится это на нашихъ общихъ соотношеніяхъ (II) и (III) или, лучше, на (A) и (B), т. е. на термодинамическомъ и термодинамическомъ соотношеніяхъ; на стехиометрическомъ соотношеніи, какъ видѣли, это явленіе не отражается. Вѣроятно, отступленія теплоемкостей при низкихъ температурахъ связано съ явленіемъ ассоціаціи молекулъ.

Внесемъ во всѣ наши основныя формулы zm_q ($q = 1, 2, 3$) вмѣсто m_q , то прежде всего увидимъ (форм. (b) стр. 11), что функціи $P(T)$ и $Q(T)$ обратятся въ $zP(T)$ и $zQ(T)$; затѣмъ, если положимъ:

$$A = \sum n_q S_{0q}, \quad B = \sum m_q F_{0q},$$

то увидимъ, что по второй формулѣ (a) стр. 11, коэффициентъ M обратится изъ $A - B$ въ $A - Bz$; что же касается функцій $L, X(T)$ и постоянной N , входящихъ въ составъ уравненія (A) стр. 11, то, по своему физико-химическому значенію, при увеличеніи молекулы A_q въ z разъ, всѣ они увеличатся въ z разъ, т. е. будутъ: $zL, zX(T)$ и, какъ слѣдствіе, zN , ибо термодинамическія опредѣленія въ послѣднемъ итогѣ относятся къ массѣ въ 1 граммъ или въ одну граммъ-молекулу; точно также и функція $Y(T)$ въ силу равенства (a) стр. 12 обратится въ $zY(T)$. Принявъ все это во вниманіе, мы получимъ вмѣсто равенства (B), т. е. вмѣсто термодинамическаго соотношенія разсматриваемой реакціи, слѣдующее:

$$zN - (A - Bz)T - zTQ(T) - n_3 zY(T) = 0$$

или напомнимъ его такъ:

$$\frac{A}{z} - B = \frac{N - n_3 Y(T)}{T} - Q(T).$$

Но, зная, что N вообще число значительное и допуская, что $Y(T)$ не велико, можемъ *приблизженно* написать предыдущее равенство въ видѣ:

$$\frac{A}{z} - B = \frac{N}{T} - Q(T),$$

т. е., пользуясь обозначениемъ (1) стр. 34:

$$\frac{A}{z} - B = C(T). \quad (a)$$

Тожe получимъ изъ уравненія (10) стр. 30, замѣтивъ, что по формулѣ (8) количество G_0' обращается въ zG_0' , а H_0' въ $A - Bz + zY_s'$.

§ 17. Чтобы возможно было опредѣлить число z изъ уравненія (a) необходимо предварительно знать коэффициенты A и B . Займемся ихъ опредѣленіемъ.

Пусть m_q относится въ высшей, возможной для тѣла A_s , температурѣ T_s , т. е. къ его температурѣ плавленія; тогда по нашему условію при $T = T_s$ должно быть $z = 1$ и, слѣдовательно, уравненіе (a) даетъ слѣдующее:

$$A - B = C(T_s). \quad (b)$$

Затѣмъ вообразимъ себѣ такую низкую температуру T_0 (теоретически можетъ быть абсолютный нуль), при которой всѣ молекулы тѣла сгруппировались въ одинъ комплекс¹⁾, тогда z будетъ чрезвычайно большое число (математически говоря, безконечно—большое число) и уравненіе (a) даетъ слѣдующее:

$$-B = C(T_0). \quad (c)$$

Такимъ образомъ изъ (b) и (c) и опредѣлимъ оба коэффициента A и B , а затѣмъ, подставляя въ (a), найдемъ:

$$z = \frac{C(T_0) - C(T_s)}{C(T_0) - C(T)}. \quad (A)$$

Здѣсь:

$$C(T_0) = \frac{N}{T_0} - Q(T_0); \quad C(T_s) = \frac{N}{T_s} - Q(T_s). \quad (B)$$

¹⁾ Ср. *H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom. Die Zustandgleichung* въ *Encyclopädie d. math. Wissenschaften. Bd. V₁, Heft 5, S. 886 (1912).*

Функция $Q(T)$ такова, что при $T = T_0$ она имѣетъ очень малое числовое значеніе, такъ-что можно брать:

$$C(T_0) = \frac{N}{T_0}. \quad (C)$$

При числовыхъ расчетахъ здѣсь можно брать L вмѣсто N .¹⁾

Формулу (A) можно значительно упростить, если возможно примѣнить наши соображенія о функции $\Psi(T)$ (стр. 27) къ промежутку отъ T_0 до T_s или, иначе, къ промежутку отъ T_0 до T_m .

Дѣйствительно, тогда мы знаемъ, что [стр. 34, фор. (F)]:

$$C(T) = \frac{G}{T} + H, \quad (D)$$

а подставляя это въ (A), по приведеніи находимъ:

$$z = \frac{T}{T_s} \frac{T_s - T_0}{T - T_0}. \quad (A \text{ bis})$$

Можно дать другой видъ формулъ (A). Положимъ, что

$$\frac{G}{T_s} - \frac{N}{T_0} + H = a; \quad \frac{N}{T_0} - H = b, \quad (E)$$

тогда, пользуясь равенствами (C) и (D), получимъ:

$$z = \frac{a}{\frac{G}{T} - b}. \quad (A \text{ ter})$$

Если пренебрежемъ H по сравненію съ G и N , то получимъ приближенную формулу (A bis).

Въ предыдущихъ выводахъ существенную роль играетъ температура T_0 ; ближайшимъ образомъ мы ее опредѣляемъ изъ условія, что $Q(T_0)$ имѣетъ очень малое численное значеніе, лежащее за предѣломъ точности экспериментальнаго опредѣленія

¹⁾ Ср. стр. 35.

теплоемкости или *физически* это та температура, за которой исчезает зависимость термических функций от температуры. Опыт показывает, что это далеко не нуль; изъ опытовъ Нернста¹⁾ напимърь слѣдуетъ, что эта температура можетъ быть въ 20°, а, для алмаза, даже около 50°.

Опредѣлимъ *степень ассоціаціи* молекулъ: это есть само число z , по которому можно рассчитать сколько молекулъ ассоціировалось въ новыя группы и по сколько атомовъ каждая молекула въ себѣ заключаетъ.

Такъ какъ z вообще число хотя и большее единицы, но дробное, слѣдовательно всегда лежитъ между предѣлами μ и $\mu + 1$; это значить, что одна часть молекулъ будетъ состоятъ изъ μm_3 атомовъ каждая, а другая изъ $(\mu + 1)m_3$ атомовъ каждая; пусть первыхъ молекулъ будетъ x , а вторыхъ y , тогда число всѣхъ атомовъ въ тѣлѣ A_3 при температурѣ T будетъ:

$$\mu m_3 x + (\mu + 1) m_3 y \quad (a)$$

съ одной стороны, а съ другой:

$$z m_3 (x + y), \quad (b)$$

ибо *всѣхъ молекулъ* по условію будетъ $x + y$. Сравнивая (a) и (b), находимъ:

$$\mu m_3 x + (\mu + 1) m_3 y = z m_3 (x + y)$$

или, сокращая на m_3 :

$$\mu x + (\mu + 1) y = z (x + y). \quad (1)$$

Отсюда находимъ:

$$y = (z - \mu) (x + y). \quad (2)$$

Но y есть число молекулъ съ $(\mu + 1)m_3$ атомами каждая изъ всего числа $x + y$ молекулъ; опредѣлимъ въ процентахъ

¹⁾ L. c. стр. 418.

это число; пусть это будетъ α , т. е. въ 100 молекулахъ соединенія A_3 будетъ α молекулъ по $(\mu + 1)m_3$ атомовъ каждая и $(100 - \alpha)$ молекулъ по μm_3 атомовъ каждая. Имѣемъ:

$$\frac{\alpha}{y} = \frac{100}{x + y},$$

откуда при помощи (2) получаемъ:

$$\alpha = 100(z - \mu). \quad (3)$$

Можно и это число принять за мѣру *ассоціаціи молекулъ*, но мы z будемъ называть *ассоціаціоннымъ числомъ* въ отличіе отъ α .

Если дано напередъ число атомовъ въ A_3 напримѣръ A , то имѣемъ:

$$zm_3(x + y) = A. \quad (4)$$

Подставляя во (2), имѣемъ:

$$y = \frac{A(z - \mu)}{zm_3}, \quad (5)$$

а потомъ по (1) найдемъ и x .

Пояснимъ эту теорію примѣрами. Для ZnJ_2 , напримѣръ, при $T = 300^\circ$ находимъ ($T_s = 719^\circ$):

$$z = 1.016.$$

Для этого соединенія $m_3 = 3$ и сверхъ того $\mu = 1$, слѣдовательно

$$\alpha = 1.6\%.$$

Если для наглядности возьмемъ $A = 3048$, то найдемъ:

$$y = 16; \quad x = 984,$$

т. е. въ каждой тысячѣ молекулъ (въ среднемъ, разумѣется) 16 заключаютъ по 6 атомовъ въ молекулѣ и 984 по 3; ассоціація, слѣдовательно, слабая.

Для SiJ_4 ($m_3 = 5$; $T = 394^\circ$) при $T = 100^\circ$ найдено:

$$z = 1.068,$$

следовательно

$$\alpha = 6.8\%,$$

т. е. на каждую тысячу, если $A = 5340$, приходится 68 молекул на 10 атомов и 932 по 5.

§ 18. Покажемъ теперь, какъ опредѣлить температуру T_0 . Наши функціи $\Phi(T)$ и $F(T)$, по которымъ мы вычисляемъ коэффициенты $P(T)$ и $Q(T)$, имѣютъ очень малыя числовыя значенія, начиная съ аргумента, равнаго примѣрно 14, поэтому, если мы вспомнимъ, что аргументомъ этихъ функцій служить $\frac{\beta f_q}{T}$, то, когда T удовлетворяетъ условію:

$$\frac{\beta f_q}{T} > 14,$$

то всѣ наши функціи *практически* исчезаютъ, а потому за T_0 можно принять величину:

$$T_0 = \frac{\beta f_0}{14}, \quad (a)$$

гдѣ βf_0 будетъ *наименьшая* изъ приведенныхъ чистотъ βf_q ($q = 1, 2, 3$). Для соединений съ іодомъ ($\beta f_J = 98$) или съ свинцомъ ($\beta f_{Pb} = 88$ или 95), это T_0 будетъ 7° примѣрно; для другихъ тѣлъ нѣсколько больше. Большаго вліянія незначительныя измѣненія T_0 не оказываютъ на величину z , особенно, если T или T_0 большія числа. При помощи равенства (D) стр. 21 получаемъ для T_0 значеніе: $T_0 = \frac{G_0}{H_0}$; но выраженіе (a) болѣе надежно.

Изслѣдуемъ ходъ ассоціаціи. Формула (A) показываетъ, что всегда

$$z > 1,$$

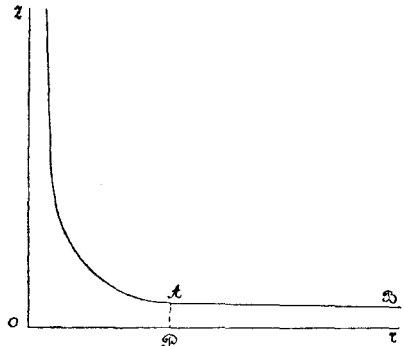
ибо $T_0 < T < T_s$; при $T = T_0$ величина z обращается, какъ и должно, въ безконечность и если положимъ

$$C(T_0) - C(T) = \tau,$$

то уравненіе (A) будетъ:

$$z\tau = \text{Const.},$$

Это уравненіе гиперболы $z\tau$ и оси oz , отъ будутъ ея ассимптоты. Для температуръ болѣе или менѣе значительныхъ (примѣрно, начиная съ 100°) мы имѣемъ область AB , гдѣ значенія z немного отличаются отъ 1-цы. Еще нагляднѣе ходъ ассоціаціи — *кривыя ассоціаціи* — получаютъ изъ формулы (A bis) стр. 47.



Черт. 2.

Положимъ въ ней:

$$T - T_0 = \tau; \frac{T_s - T_0}{T_s} = a, aT_0 = c,$$

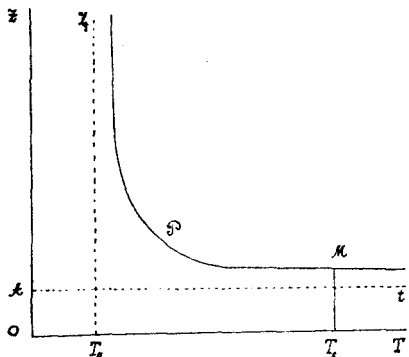
тогда получимъ уравненіе:

$$z\tau = b, \zeta = z - a.$$

Уравненіе равнобочной гиперболы съ ассимптотами T_0z_1 и At , причемъ:

$$\overline{AO} = a; \overline{OT_0} = T_0; \overline{MT_s} = 1.$$

Для температуръ примѣрно отъ 100° ассоціація представляется частью PM .



Черт. 3.

T	CuI	AgJ	PbJ_2	AlJ_3	SiJ_4	P_2J_4	PJ_3	PbS	Sb_2S_3	Cu_2S	Al_2S_3	Ag_2S	P_4S_3
874 ⁰	0.00							—		—		—	
900 ⁰								0.3		0.5	0.6	0.2	
1000 ⁰								0.2		0.3	0.4	0.0	
1102 ⁰								—		—	—	0.0	
1200 ⁰								0.1		0.1	0.2		
1300 ⁰								0.0		0.05	0.1		
1373 ⁰								—		0.00	0.0		
1385 ⁰								0.0					

Для низкихъ температуръ ассоціація, разумѣется, болѣе значительная, такъ напримѣръ, для AlJ_3 при $T = 50^0$ $\alpha = 17.0\%$, а при $T = 25^0$ имѣемъ $\alpha = 44.6\%$.

Предыдущая таблица¹⁾ показываетъ, что чѣмъ выше температура плавленія, тѣмъ болѣе ассоціація для іодистыхъ соединенийъ, а для сѣрнистыхъ наоборотъ — чѣмъ выше температура плавленія, тѣмъ ассоціація меньше. По абсолютной величинѣ ассоціація для сѣрнистыхъ соединенийъ выше, чѣмъ для іодистыхъ. Подобная сейчасъ приведенной предварительная таблица дана мной въ системѣ²⁾ «Термодинамика и стехіометрія», но въ той статьѣ я опредѣлялъ ассоціацію молекулъ иначе, да кромѣ того я не учитывалъ явно химизма системы, а шелъ по правиламъ «классической» термодинамики, почему и считалъ ее только предварительной замѣткой (стр. 2).

VI.

§ 20. Въ предыдущемъ мы пользовались функціями $P(T)$, $Q(T)$ и $R(T)$, которыя вычисляли при помощи функцій $\Phi_q(T)$ и $F_q(T)$, зависящихъ отъ T слѣдующимъ образомъ:

$$\Phi_q(T) = \phi(u) = \frac{3}{2} AR \left[\frac{u}{e^u - 1} + \frac{v}{e^v - 1} \right], \quad u = \frac{3f_q}{T}, \quad v = \frac{u}{2}$$

¹⁾ Частоты даны въ предыдущихъ расчетахъ.

²⁾ Труды Общества Физико-Химическихъ наукъ при Харьковскомъ Университетѣ. Вып. 26. 34 (1913).

и

$$-F_q(T) = f(u) = \frac{3}{2} AR \left[\frac{3}{2} u - \lg(e^u - 1) - \lg(e^v - 1) \right]. \quad (1)$$

Для вычисления ихъ намъ служили таблицы Поллицера, помѣщенные въ его интересной монографіи «*Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem*» стр. 166—169 (1912), причемъ наши функціи $\phi(u)$ и $f(u)$ у него обозначены $f\left(\frac{\beta v}{T}\right)$ и $F\left(\frac{\beta v}{T}\right)$ (по исправленіи опечатокъ на таблицѣ VIIIa и IXa).

Составимъ разложенія этихъ функцій по степенямъ u . Мы не будемъ пользоваться теоремой Тэйлора, а примѣнимъ болѣе простой приемъ, именно способъ неопредѣленныхъ коэффиціентовъ.

Положимъ, что

$$\frac{u}{e^u - 1} = a_0 + \sum_{i=1}^{i=\infty} a_i u^i. \quad (a)$$

Но извѣстно, что

$$e^u - 1 = \sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{u^i}{i!}. \quad (b)$$

Перемножимъ (a) и (b), получимъ:

$$u = a_0 \sum_{i=1} \frac{u^i}{i!} + \sum_{i=1} \frac{u^i}{i!} \sum_{i=1} a_i u^i. \quad (c)$$

Отбирая члены съ u^i , получимъ:

$$u = a_0 u + \sum_{i=2}^{i=\infty} \left[a_{i-1} + \frac{a_{i-2}}{2!} + \frac{a_{i-3}}{3!} + \dots + \frac{a_{i-k}}{(i-k)!} + \dots + \frac{a_0}{i!} \right] u^i.$$

1) «Термодинамика» автора стр. 69 и 85 (1913) или «Термодинамическая теорія химическихъ реакцій» автора стр. 66 и 67 (1913).

Отсюда находимъ:

$$a_0 = 1$$

и

$$a_{i-1} + \frac{a_{i-2}}{2!} + \frac{a_{i-3}}{3!} + \dots + \frac{a_{i-k}}{k!} + \frac{a_0}{i!} = 0 \quad (i = 2, 3, \dots)$$

Полагая послѣдовательно $i = 2, 3, \dots$, находимъ:

$$a_1 = -\frac{1}{2}; \quad a_2 = \frac{1}{12}; \quad a_3 = 0; \quad a_4 = -\frac{1}{720}; \quad a_5 = 0; \quad a_6 = \frac{1}{30240},$$

$$a_7 = 0, \quad a_8 = -\frac{3}{10!}; \quad a_9 = 0; \quad a_{10} = \frac{10}{12!}; \quad a_{11} = 0, \dots$$

а потому для (а) окончательно получимъ:

$$\frac{u}{e^u - 1} = 1 - \frac{1}{2}u + \frac{1}{12}u^2 - \frac{1}{720}u^4 + \frac{1}{30240}u^6 - \dots \quad (I)$$

Этотъ рядъ существуетъ при условіи¹⁾:

$$u < 2\pi. \quad (d)$$

Точно также имѣемъ для $v = \frac{u}{2}$:

$$\frac{v}{e^v - 1} = 1 - \frac{1}{4}u + \frac{1}{48}u^2 - \frac{1}{720 \times 16}u^4 + \frac{1}{30240 \times 64}u^6 - \dots$$

¹⁾ См. тоже разложение въ «*Taschenbuch für Mathematiker und Physiker. III Jahrgang*, 97. 64 (1913). Тамъ дано разложение при помощи бернуллиевыхъ коэффициентовъ, связанныхъ съ нашими коэффициентами a_i соотношеніемъ:

$$a_i = (-1)^i \frac{b_i}{i!}, \quad (i = 2, 3, \dots)$$

поэтому оно имѣетъ видъ:

$$\frac{u}{e^u - 1} = 1 - \frac{1}{2}u + \frac{b_2}{2!}u^2 - \frac{b_3}{3!}u^3 + \frac{b_4}{4!}u^4 - \dots + (-1)^n \frac{b_n}{n!}u^n - \dots$$

Для бернуллиевыхъ чиселъ имѣемъ соотношеніе (вмѣсто соотношенія для a_i):

$$\frac{b_{i-1}}{(i-1)!} - \frac{b_{i-2}}{2!(i-2)!} + \frac{b_{i-3}}{3!(i-3)!} - \dots + a_0 = 0.$$

Складывая съ (I), находимъ:

$$\frac{u}{e^u - 1} + \frac{v}{e^v - 1} = 2 \left[1 - \frac{3}{8}u + \frac{5}{96}u^2 - \frac{17}{23040}u^4 + \frac{13}{12096}u^6 - \dots \right].$$

Здѣсь

$$u = \frac{a_q}{T}, \quad a_q = \beta f_q. \quad (e)$$

Отсюда получаемъ:

$$\phi(u_q) = 3AR \left[1 - \frac{3 a_q}{8 T} + \frac{5 a_q^2}{96 T^2} - \frac{17 a_q^4}{23040 T^4} + \frac{13 a_q^6}{12096 T^6} - \dots \right] \quad (II)$$

при условіи, что

$$u_q < 2\pi,$$

или, подставляя значеніе u_q , т. е.

$$u_q = \frac{\beta f_q}{T},$$

при условіи:

$$T > \frac{\beta f_q}{2\pi}. \quad (III)$$

§ 21. При помощи (II) составляемъ функцію

$$R(T) = \frac{P(T)}{T}, \quad (f)$$

а именно:

$$R(T) = \Sigma m_q n_q \phi(u_q). \quad (IV)$$

Находимъ непосредственно:

$$R(T) = 3AR \Sigma m_q n_q \left[1 - \frac{3 a_q}{8 T} + \frac{5 a_q^2}{96 T^2} - \frac{17 a_q^4}{23040 T^4} + \frac{13 a_q^6}{12096 T^6} - \dots \right], \quad (V)$$

при условии, чтобы

$$T > \frac{\beta f_{qm}}{2\pi}, \quad (\text{VI})$$

где βf_{qm} наибольшее изъ чиселъ βf_q ($q = 1, 2, 3$).

Положимъ теперь:

$$3AR\Sigma m_q n_q = A_0; \frac{9}{8} AR\Sigma m_q n_q a_q = A_1; \frac{5}{32} AR\Sigma m_q n_q a_q^2 = A_2, \\ \frac{17AR}{7680} \Sigma m_q n_q a_q^4 = A_3; \frac{13}{4032} AR\Sigma m_q n_q a_q^6 = A_4; \dots \quad (\text{VII})$$

тогда найдемъ:

$$R(T) = A_0 - \frac{A_1}{T} + \frac{A_2}{T^2} - \frac{A_3}{T^4} + \frac{A_4}{T^6} - \dots \quad (\text{V bis})$$

Стехиометрическое соотношение:

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 = n_3 M_3,$$

при чемъ въ M_q содержится m_q атомовъ ($q = 1, 2, 3$), даетъ при помощи формулы (6) на стр. 8-ой:

$$\Sigma m_q n_q = 0, \quad (\text{g})$$

а потому получаемъ, что

$$A_0 = 0.$$

Итакъ окончательно находимъ:

$$R(T) = -\frac{A_1}{T} + \frac{A_2}{T^2} - \frac{A_3}{T^4} + \frac{A_4}{T^6} - \dots \quad (\text{A})$$

Если T достаточно велико, то (A) приближенно даетъ:

$$R(T) + \frac{A_1}{T} - \frac{A_2}{T^2} = 0.$$

а если (§ 22) $A_2 = 0$, то получаемъ съ тѣмъ же приближеніемъ:

$$R(T) + \frac{A_1}{T} = 0$$

и съ бѣльшимъ приближеніемъ:

$$R(T_s) + \frac{A_1}{T_s} = 0.$$

Опредѣлимъ теперь функцію $Q(T)$.

Мы знаемъ, что

$$\frac{\partial F_q(T)}{\partial T} = -\frac{\Phi_q(T)}{T} = -\frac{\phi(u_q)}{T},$$

а потому при помощи (II) получаемъ:

$$\frac{\partial F_q(T)}{\partial T} = -3AR \left[\frac{1}{T} - \frac{3}{8} \frac{a_q}{T^2} + \frac{5}{96} \frac{a_q^2}{T^3} - \frac{17}{23040} \frac{a_q^4}{T^5} + \right. \\ \left. + \frac{13}{12096} \frac{a_q^6}{T^7} - \dots \right]$$

и интегрируя отъ T_0 до T , находимъ:

$$F_q(T) = B_{0q} - 3AR \left[\lg T + \frac{3}{8} \frac{a_q}{T} - \frac{5}{96} \frac{a_q^2}{2T^2} + \frac{17}{23040} \frac{a_q^4}{4T^4} - \right. \\ \left. - \frac{13}{12096} \frac{a_q^6}{6T^6} + \dots \right]. \quad (\text{VIII})$$

Умножая на $m_q n_q$ и суммируя по нашему символу Σ , находимъ при помощи опредѣленія $Q(T)$, (VII) и (d) слѣдующее:

$$Q(T) = B_0 + \frac{A_1}{T} - \frac{A_2}{2T^2} + \frac{A_3}{4T^4} - \frac{A_4}{6T^6} + \dots, \quad (\text{B})$$

гдѣ положено

$$B_0 = -\Sigma m_q n_q B_{0q}. \quad (q = 1, 2, 3). \quad (\text{IX})$$

Всѣ эти разложенія имѣють мѣсто лишь при условіи, что

$$T > \frac{\beta f_{qm}}{2\pi}. \quad (\text{VI})$$

Теперь можемъ найти и функцію $Y(T)$. Уравненіе (B) стр. 11 даетъ:

$$n_3 Y(T) = N - MT - B_0 T - A_1 + \frac{A_2}{2T} + \frac{A_3}{4T^3} + \frac{A_4}{6T^5} - \dots$$

или

$$n_3 Y(T) = \alpha + \beta T, \quad (\text{X})$$

гдѣ положено:

$$\alpha = N - A_1 \quad (\text{h})$$

и

$$\beta = -M - B_0 + \frac{A_2}{2T^2} - \frac{A_3}{4T^4} + \frac{A_4}{6T^6} - \dots, \quad (\text{k})$$

что для очень значительныхъ T даетъ просто:

$$\beta = -M - B_0, \quad (\text{k bis})$$

т. е.

$$\beta = \text{Const.}$$

Если положимъ:

$$\frac{A_3}{4T^4} - \frac{A_4}{6T^6} + \frac{A_5}{8T^8} - \dots = \varepsilon,$$

то для $Q(T)$ и $Y(T)$ получаемъ выраженія:

$$Q(T) = B_0 + \frac{A_1}{T} + \frac{A_2}{2T^2} + \varepsilon,$$

$$n_3 Y(T) = (N - A_1) + (\varepsilon - B_0 - M)T + \frac{A_2}{2T^2} - \varepsilon.$$

Если $A_2=0$ и ε мало, то получаемъ одновременно выраженія:

$$Q(T) = B_0 + \frac{A_1}{T}$$

и

$$n_3 Y(T) = \alpha + \beta T,$$

какъ разъ прежняго вида формулы, но съ той *существенной* разницей, что найденныя нами раньше приближенныя выраженія для функций $Q(T)$ и $Y(T)$ не стѣснены условіемъ сходимости (VI) для района применимости этихъ приближеній.

Изъ (X) получаемъ по сравненіи съ (γ) стр. 13:

$$n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3} = -\frac{A_2}{T^2} + \frac{3A_3}{T^4} - \frac{5A_4}{T^6} + \dots \quad (C)$$

Это равенство показываетъ, въ какой мѣрѣ законъ Коппа справедливъ при температурахъ высшихъ предѣльной, т. е. для

$$T > \frac{\beta f_{qm}}{2\pi}.$$

Понятно, что *точно* лѣвая часть (C) не можетъ равняться нулю, т. е. законъ Коппа-Неймана *точнымъ закономъ быть не можетъ*, ибо тогда должно быть тождественно:

$$A_2 = 0, A_3 = 0, \dots,$$

что, разумѣется, не возможно. Но при достаточно значительномъ T правая часть (C) *приблизительно* можетъ-быть мала (меньше нѣкотораго малаго числа ε), тогда законъ Коппа-Неймана *будетъ приблизительно справедливъ*; степень приближенія (число ε) еще увеличивается, когда частота βf_3 такова, что

$$A_2 = 0;$$

но объ этомъ обстоятельствѣ мы поговоримъ впоследствии.

Понятно, что при $T = \infty$ законъ Коппа точно соблюдается, но это не имѣетъ, разумѣется, реального значенія. Итакъ законъ *Коппа-Неймана предельный законъ*, подобно закону Дюлона и Пти.

Точно также равенство (β) стр. 13 даетъ теперь:

$$\frac{\partial[L + n_3 X(T)]}{\partial T} = -\frac{A_2}{T^2} + \frac{3A_3}{T^4} - \frac{5A_4}{T^6} + \dots$$

Или по интегрированіи:

$$L + n_3 X(T) = L_0 + \frac{A_2}{T} - \frac{A_3}{T^3} + \frac{A_4}{T^5} - \dots \quad (D)$$

Это уравненіе должно быть тождественно съ (A) стр 11; дѣйствительно, это послѣднее теперь при помощи (f) стр. 56 будетъ:

$$L + n_3 X(T) = N - A_1 + \frac{A_2}{T} - \frac{A_3}{T^3} + \frac{A_4}{T^5} - \dots,$$

т. е.

$$L_0 = N - A_1.$$

§ 22. Любопытно замѣтить, что, если выберемъ βf_3 по *аддитивному* правилу, т. е. примемъ, что

$$\beta f_3 = \frac{m_1 n_1 \beta f_1 + m_2 n_2 \beta f_2}{m_1 n_1 + m_2 n_2}, \quad (1)$$

то коэффициентъ $A_1 = 0$. Но найденная такимъ образомъ величина не особенно хорошо удовлетворяетъ закону Коппа—Неймана, хотя для такихъ соединеній, какъ *NaCl*, *KCl* и т. п., Нернстъ нашелъ хорошее согласіе.

Точно также полезно отмѣтить, что если выберемъ βf_3 по формулѣ:

$$\beta f_3 = \sqrt{\frac{m_1 n_1 (\beta f_1)^2 + m_2 n_2 (\beta f_2)^2}{m_1 n_1 + m_2 n_2}}. \quad (2)$$

то законъ Коппа—Неймана удовлетворяется лучше, ибо тогда $A_2 = 0$.

Въ этомъ случаѣ всѣ наши разложенія, особенно (С) для выраженія закона Коппа—Неймана, функціи $Q(T)$ и (D) будутъ болѣе приближенныя, ибо разложеніе будетъ начинаться съ члена съ T^{-2} , который, какъ и послѣдующіе, будетъ значительно меньше члена съ T^{-1} .

Выраженіе (2) получается такимъ образомъ. Если вычислять *живую силу* атомовъ тѣла A_q , то получимъ, что она пропорціональна

$$m_q n_q (\beta f_q)^2$$

и если *принять*, какъ *гипотезу* или *приближенно*, что живая сила атомовъ соединенія равна суммѣ живыхъ силъ составляющихъ, то получимъ:

$$m_3 n_3 (\beta f_3)^2 = m_1 n_1 (\beta f_1)^2 + m_2 n_2 (\beta f_2)^2, \quad (3)$$

т. е. (2) или иначе:

$$\Sigma m_q n_q a_q^2 = 0;$$

значить, дѣйствительно имѣемъ:

$$A_2 = 0.$$

Впослѣдствіи мы приведемъ примѣры на оба наши расчета, присоединивъ сюда расчеты по формулѣ Ф. Линдемана, которую по Нернсту теперь можно написать въ видѣ ¹⁾:

$$\beta f_q = 149.842 \sqrt{\frac{T_{sq}}{A_q V_q^{2/3}}}, \quad (4)$$

а пока займемся нашими приближеніями.

¹⁾ Таблицу частотъ (f_q) для многихъ элементовъ, составленную по разнымъ приемамъ можно найти у С. Е. Blom'a (An. d. Ph. 42. 1397—1416 (1913).

Если въ формулу (3) введемъ значеніе βf_q ($q = 1, 2, 3$), изъ формулы Нернста—Линдемана, а именно:

$$(\beta f_q)^2 = k^2 \cdot \frac{T s_q}{A_q V_q^{2/3}},$$

гдѣ

$$k = 149.842,$$

то получимъ, обозначивъ черезъ D_q плотность тѣла A_q :

$$m_3 n_3 \left[\frac{D_3^2 T_{s3}^3}{A_3^5} \right]^{1/3} = m_1 n_1 \left[\frac{D_1^2 T_{s1}^3}{A_1^5} \right]^{1/3} + m_2 n_2 \left[\frac{D_2^2 T_{s2}^3}{A_2^5} \right]^{1/3},$$

но по совершенно правильной мысли Корефа¹⁾ въ соединеніи температура плавленія должна быть одной и той же, какъ для соединенія, такъ и для компонентъ, т. е.

$$T_{s1} = T_{s2} = T_{s3},$$

а потому получимъ вмѣсто предыдущаго:

$$m_3 n_3 \left[\frac{D_3^2}{A_3^5} \right]^{1/3} = m_1 n_1 \left[\frac{D_1^2}{A_1^5} \right]^{1/3} + m_2 n_2 \left[\frac{D_2^2}{A_2^5} \right]^{1/3}. \quad (A)$$

§ 23. Уравненіе (B) стр. 58 даетъ очень приближенно равенство

$$Q(T) = \frac{A_0}{T} + B_0,$$

если положимъ:

$$A_0 = A_1 - \frac{A_2}{2T} + \frac{A_3}{4T^3} - \frac{A_4}{5T^5} + \dots$$

Приближеніе еще возрастетъ, если βf_3 выбрано такъ, чтобы

$$A_2 = 0.$$

¹⁾ *Phys. Zeitschr.* XIII. 183 (1912).

Полученное уравнение для $Q(\dot{I})$ и есть *прежнее* наше (D) стр. 31; для чего стоит только взять:

$$A_0 = G_0; B_0 = -H_0.$$

Необходимо однако замѣтить, что вслѣдствіе слабой сходимости нашего ряда для $Q(T)$, *приближеніе рекомендуемое нами* [уравненіе (D) стр. 31] болѣе удобно, чѣмъ рядъ (B) стр. 58. Въ этомъ важномъ обстоятельствѣ и лежитъ причина того, что мы посвятили много времени и удѣлили много мѣста *выводу этого простого соотношенія*, сравнивая результаты его съ вычисленіемъ по точной формулѣ для функціи $Q(T)$ или $P(T)$. Въ то же время должно замѣтить, что общія соотношенія, въ особенности соотношеніе (α) стр. 12 *независятъ* отъ вида функціи $\Phi(T)$ или, слѣдовательно, функціи $F(T)$.

Затѣмъ мы попали на новый приемъ опредѣленія частоты колебаній соединенія, т. е. колебаній фиктивныхъ массъ, играющихъ роль атомовъ; *этотъ приемъ* даетъ для теплоемкостей почти тѣ же результаты, что и приемъ, основанный на примѣненіи формулы Нернста—Линдемана. Замѣтимъ, что къ тѣмъ же приближеннымъ формуламъ пришли-бы съ самаго начала, предполагая, что функція $\Phi(T)$ разложима по степенямъ $\frac{1}{T}$.

Воспользуемся теперь разложеніемъ функціи $\phi(u_q)$ для полученія соотвѣствующихъ формулъ для теплоемкости и выраженія функціи $\Psi(T)$.

Мы знаемъ, что въ нашей теоріи внутренняя энергія тѣла A_q выражается такъ:

$$U_q = U_{0q} + m_q T \phi(u_q),$$

а потому истинная теплоемкость будетъ:

$$C_{vq} = \frac{\partial U_q}{\partial T} = m_q \phi(u_q) + m_q T \frac{\partial \phi(u_q)}{\partial T}; \quad (a)$$

но при помощи (II) стр. 66 имѣемъ:

$$T \frac{\partial \phi(u_q)}{\partial T} = 3AR \left[\frac{3 a_q}{8 T} - \frac{5 a_q^2}{32 T^3} + \frac{17 a_q^4}{5760 T^5} - \frac{13 a_q^6}{2016 T^7} + \dots \right],$$

а потому (а) будетъ:

$$C_{vq} = 3ARm_q \left\{ 1 - \frac{5 a_q^2}{48 T^2} + \frac{17 a_q^4}{7680 T^4} - \frac{65 a_q^6}{12096 T^6} + \dots \right\}. \quad (A)$$

Составимъ теперь функцію $\Psi(T)$ (стр. 27). Имѣемъ:

$$\begin{aligned} -\Psi(T) = 3AR \left[\frac{\Sigma m_q n_q}{48} - \frac{5 \Sigma m_q n_q a_q^2}{T^2} + \frac{17 \Sigma m_q n_q a_q^4}{7980 T^4} - \right. \\ \left. - \frac{65 \Sigma m_q n_q a_q^6}{12096 T^6} + \dots \right] \end{aligned}$$

или при помощи обозначеній стр. 57:

$$\Psi(T) = \frac{2A_2}{T^2} - \frac{3A_3}{T^4} + \frac{5A_4}{T^6} - \dots, \quad (1)$$

причемъ пользовались условіемъ, что (стр. 57)

$$A_0 = 0.$$

Если частота βf_3 выбрана по *правилу живыхъ силъ* (стр. 61), то имѣемъ:

$$\Psi(T) = -\frac{3A_3}{T^4} + \frac{5A_4}{T^6} - \dots \quad (2)$$

Зная $\Psi(T)$ въ видѣ строки (1), мы можемъ получить прямые результаты по (3) стр. 28, а именно:

$$L + X = A_s + \frac{2A_2}{T} - \frac{A_3}{T^3} + \frac{A_4}{T^5} - \dots, \quad (3)$$

гдѣ положено:

$$A_s = L_s + X_s - \frac{2A_2}{T_s} + \frac{A_3}{T_s^3} - \frac{A_4}{T_s^5} + \dots \quad (4)$$

Точно также легко найти при помощи (2) изъ формулы (6) стр. 29:

$$Y = G_s - H_s T + \frac{A_2}{T} - \frac{A_3}{4T^3} + \frac{A_4}{6T^5} - \dots \quad (5)$$

гдѣ положено:

$$G_s = B_s T_s - \frac{A_2}{T_s} + \frac{A_3}{4T_s^3} - \frac{A_4}{6T_s^5} + Y_s - T_s Y'_s \quad (6); \quad H_s = B_s - Y'_s \quad (7)$$

и

$$B_s = -\frac{A_2}{T_s^2} + \frac{3}{4} \frac{A_3}{T_s^4} - \frac{5}{6} \frac{A_4}{T_s^6} + \dots \quad (8)$$

Не трудно при помощи (3) и (5) черезъ подстановку X и Y въ соотношеніе (а) стр. 12 убѣдиться, что

$$G_s = A_s. \quad (9)$$

Затѣмъ отсюда получимъ:

$$L_s + X_s - Y_s + T_s Y'_s = 0. \quad (10)$$

Но изъ равенствъ (A) и (B) стр. 57—58 можно найти:

$$Y'_s + M = Q(T_s) + \frac{F(T_s)}{T_s}, \quad (11)$$

но по (8) стр. 30:

$$M + Y'_s = H_0,$$

а по (b) стр. 31:

$$P(T_s) = -G_0,$$

тогда (11) превратится въ уравненіе (D_1) стр. 31, а именно

$$\frac{G_0}{T_s} - H_0 = Q(T_s). \quad (D_1)$$

Если примемъ, что $A_2 = 0$, то получимъ вмѣсто (3) и (5):

$$X = G_s - L - \frac{A_3}{T^3} + \frac{A_4}{T^5} - \dots \quad (12)$$

и

$$Y = G_s - H_s T - \frac{1}{4} \frac{A_3}{T^3} + \frac{1}{6} \frac{A_4}{T^5} - \dots \quad (13)$$

Полезно замѣтить, что A_2 близко къ нулю и въ томъ случаѣ, когда βf_2 вычисляется по формулѣ Нернста—Линдемана.

VII.

§ 24. Мы разсмотрѣли случай, когда въ реакцію вступаютъ одни только твердыя тѣла, но, какъ сейчасъ увидимъ, можно распространить наши результаты на случай, когда одна изъ фазъ будетъ газообразная или жидкая, т. е. когда элементъ A_1 или A_2 будетъ газомъ или жидкостью.

Внутренняя энергія газа 2-хъ или болѣе атомнаго складывается по мнѣнію многихъ физиковъ и химиковъ (Нернстъ, напр.) изъ двухъ: энергіи поступательнаго движенія, какъ то принимаетъ кинетическая теорія газовъ и энергіи вращательнаго движенія. Но можно шире взглянуть на вопросъ и ввести для *всѣхъ газовъ*, слѣдовательно, и одноатомныхъ *энергію колебательныхъ движеній*, т. е. принять, что атомъ кромѣ поступательнаго движенія вмѣстѣ съ молекулой, къ которой принадлежитъ, въ то же время выполняетъ и колебательное движеніе внутри молекулы; разумѣется, это возможно и для отдѣльнаго атома, движущагося самостоятельно. Энергія посту-

пательнаго движенія по кинетической теоріи газовъ будетъ выражаться для одной молекулы газа A_q формулой:

$$\frac{3}{2} ARm_q T, \quad (a)$$

энергія же колебательныхъ движеній (или вращеній согласно Нернсту и др.) выразится для одного атома формулой Нернста:

$$T\phi(u_q), \quad (b)$$

гдѣ

$$\phi(u_q) = \frac{3}{2} AR \left(\frac{u_q}{e^{u_q} - 1} + \frac{v_q}{e^{v_q} - 1} \right), \quad \text{гдѣ } v_q = \frac{1}{2} u_q$$

и

$$u_q = \frac{\beta f_q}{T}, \quad (q = 1 \text{ или } 2)$$

слѣдовательно полная энергія одной молекулы будетъ:

$$U_q = U_{0q} + m_q T \left[\phi(u_q) + \frac{3}{2} AR \right] \quad (A)$$

Слѣдовательно въ нашей предыдущей теоріи функція $\Phi_q(T)$ представится теперь формулой:

$$\Phi_q(T) = \phi(u_q) + \frac{3}{2} AR, \quad (1)$$

причемъ q будетъ равно 1 или 2.

Найдемъ теперь свободную энергію газа A_q .

Мы знаемъ, что

$$T \frac{\partial F_q(T)}{\partial T} = -\Phi_q(T),$$

слѣдовательно при помощи (1) найдемъ:

$$F_q(T) = - \int \frac{\phi(u_q)}{T} dT - \frac{3}{2} AR \lg T + Const.$$

Подставляя сюда значеніе $\phi(u_q)$ и замѣняя подъ знакомъ интеграла переменную T черезъ u_q , получимъ, полагая для выполненія интегрированія:

$$e^{u_q} = z,$$

слѣдующее равенство:

$$F_q(T) = Const. - \frac{3}{2} AR \left[\frac{3}{2} u_q - \lg(e^{u_q} - 1) - \lg(e^{v_q} - 1) \right] - \frac{3}{2} AR \lg T$$

или, при помощи обозначенія стр. 54, а именно:

$$f(u_q) = \frac{3}{2} AR \left[\frac{3}{2} u_q - \lg(e^{u_q} - 1) - \lg(e^{v_q} - 1) \right],$$

слѣдующее:

$$F_q(T) = F_{0q} - f(u_q) - \frac{3}{2} AR \lg T, \quad (2)$$

гдѣ F_{0q} есть значеніе $F_q(T)$ для $T=T_0$ (или, какъ считаютъ возможнымъ сдѣлать многіе авторы: $T_0=0$).

Теперь свободная энергія молекулъ газа A_q будетъ:

$$F_q = U_{0q} - (S_{0q} - m_q F_{0q}) T - \frac{3}{2} AR m_q T \lg T - m_q T f(u_q). \quad (3)$$

Если перейдемъ къ жидкостямъ, то здѣсь придется прибѣгнуть уже къ прямой гипотезѣ, такъ какъ кинетическая теорія жидкостей еще не разработана. Мы примемъ гипотезу Арреніуса предложенную имъ въ 1911 году, ¹⁾ а именно, что внутреннюю энергію жидкости можно представить въ видѣ:

$$U_q = U_{0q} - A_q m_q T^2, \quad (C)$$

гдѣ A_q постоянное.

Въ этомъ случаѣ уравненіе (f) стр. 10 дастъ, замѣчая, что

$$\Phi_q(T) = - A_q T,$$

¹⁾ См. его лекцію въ Сорбоннѣ 13 марта 1911 года.

для свободной энергии формулу:

$$F_q = U_{0q} - (S_{0q} - m_q F_{0q})T + A_q m_q T^2, \quad (D)$$

гдѣ $q=1$ или 2 .

§ 25. Разовьемъ теперь теорію для случаевъ, когда тѣло A_q будетъ газъ или жидкое тѣло.

Въ первомъ случаѣ имѣемъ символически:

$$тв. \phi. + газ. \phi. = тв. \phi.,$$

а во второмъ:

$$тв. \phi. + жид. \phi. = тв. \phi.,$$

гдѣ знакъ $=$ значить *даютъ*.

Поэтому въ первомъ случаѣ имѣемъ:

$$U_1 = U_{01} + m_1 T \phi(u_1); U_2 = U_{02} + \frac{3}{2} ARm_2 T + m_2 T \phi(u_2);$$

$$F_1 = U_{01} - (S_{01} - m_1 F_{01})T - m_1 T f(u_1);$$

$$F_2 = U_{02} - (S_{02} - m_2 F_{02})T - \frac{3}{2} ARm_2 T \lg T - m_2 T f(u_2);$$

$$U_3' = U_{03} + m_3 T \phi(u_3) + X(T); F_3' = U_{03} - (S_{03} - m_3 F_{03})T - \\ - m_3 T f(u_3) + Y(T).$$

Подставляя все это въ наши основныя соотношенія термодинамическое и термодинамическое ((II) и (III) стр. 9), получимъ:

$$L = N + P(T) + \frac{3}{2} ARm_2 n_2 T - n_3 X(T) \quad (A)$$

и

$$N - MT - TQ(T) - \frac{3}{2} ARm_2 n_2 T - n_3 Y(T) = 0, \quad (B)$$

здѣсь обозначенія тѣ же, что и на стр. 11, т. е.

$$N = \Sigma n_q U_{0q}; M = \Sigma n_q (S_q - m_q F_{0q}); P(T) = T \Sigma m_q n_q \phi(u_q)$$

и

$$Q(T) = \Sigma m_q n_q f(u_q).$$

Мы можем отнести предпоследніе члены въ формулахъ (А) и (В) къ функціямъ $X(T)$ и $Y(T)$ и тогда они будутъ тождественны по виду съ формулами (А) и (В) стр. 11. Точно также сохраняютъ свой видъ и формулы (α), (β) и (γ) стр. 12 и 13.

Перейдемъ теперь къ случаю съ жидкой фазой. Выраженія для U_q и F_q при $q = 1$ и 3 будутъ тѣ же что и выше, что же касается U_2 и F_2 , то они будутъ согласно гипотезѣ Арреніуса:

$$U_2 = U_{02} - A_2 m_2 T^2; F_2 = U_{02} - (S_{02} - m_2 F_{02})T + A_2 m_2 T^2.$$

Подставляя все это въ наши основныя уравненія, мы получимъ:

$$L = N + TV(T) - n_3 X(T) \quad (A_1)$$

$$N - MT - TW(T) - n_3 Y(T) = 0, \quad (B_1)$$

гдѣ положено:

$$V(T) = m_1 n_1 \phi(u_1) - m_2 n_2 A_2 T - m_3 n_3 \phi(u_3)$$

и

$$W(T) = m_1 n_1 f(u_1) - m_2 n_2 A_2 T - m_3 n_3 f(u_3).$$

Здѣсь уже нѣтъ тождественности въ видѣ соотношеній (А₁) и (В₁) съ соотношеніями (А) и (В), но, если примемъ, что имѣеть мѣсто и для газовой фазы въ первомъ случаѣ, что въ сложномъ твердомъ тѣлѣ газовая или жидкая составляющая должны находится въ твердомъ состояніи, а потому *все найденное* нами для случая твердыхъ фазъ *примѣнимо* и къ случаямъ, когда одна изъ фазъ будетъ газообразной или жидкой, въ последнемъ случаѣ недостающіе или излишніе члены въ

формулахъ (A_1) и (B_1) можемъ отнести къ функціямъ $X(T)$ и $Y(T)$.

§ 26. Приведемъ теперь примѣры на случаи, когда одинъ изъ компонентовъ—газъ. Возьмемъ соединеніе Al_2O_3 ; для него согласно А. Рёсселю ¹⁾: $\beta f_O = 800$, а согласно Нернсту ²⁾ $\beta f_{Al} = 405$, а для самаго соединенія возьмемъ:

$$\beta f_{Al_2O_3} = 650.$$

Температура плавленія $T_s = 2293^\circ$. Изъ случаевъ: $Q(300^\circ) = 1.554$ и $Q(2293^\circ) = 1.482$ находимъ:

$$G_0 = 24.851; H_0 = -1.521.$$

Обратно вычисляемъ, напр. для $T = 400^\circ$ для $Q(400)^\circ$ число 1.59 вмѣсто 1.64. Надо однако замѣтить, что для A_2O_3 согласіе не особенно хорошее, несомнѣнно вслѣдствіе не точнаго опредѣленія βf_3 .

Приведемъ примѣры для NaF ; $NaCl$; $NaBr$ и KF ; KCl ; KBr , присоединивъ для сравненія результаты расчетовъ и для NaJ и KJ .

Возьмемъ изъ работы Корефа ³⁾ для NaF :

$\beta f_{Na} = 334$; $\beta f_F = 540$ и $\beta f_{NaF} = 443$ среднее изъ чиселъ, находимыхъ по аддитивному правилу и правилу живыхъ силъ (стр. 61).

Далѣе:

$$T_s = 1250^\circ \text{ и } L = 102600 \text{ гр.-кал.}$$

Изъ уравненій:

$$\frac{G}{100} + H = 1025.46; \frac{G}{1250} + H = 81.67$$

находимъ:

$$G = 102586, H = -0.398.$$

¹⁾ *Physikal. Zeitschrift*. XIII. 63 (1912).

²⁾ *An. d. Ph.* 36. 426 (1911).

³⁾ *Ph. Z.* XIII. 185. (1912).

При обратномъ вычисленіи получаемъ:

T	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	1000 ⁰
$C(T)$	512.53	341.56	256.07	204.77	170.58	127.83	102.19
—	512.57	341.60	255.99	204.70	170.50	127.84	120.10.

Даже экстраполяция до 40⁰ даетъ близкіе результаты.

Для $NaCl$ имѣемъ: $\beta f_{NaCl} = 351$ по правилу Нернста—Линдемана; $\beta f_{Cl} = 218$, затѣмъ $T_s = 1034^0$ и $L = 97690$ гр.—кал. Изъ уравненій:

$$\frac{G_0}{100} - H_0 = 1.140; \quad \frac{G_0}{900} - H_0 = 3.280$$

находимъ:

$$G_0 = -240.850; \quad H_0 = -3.549.$$

Обратная повѣрка даетъ:

T	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	1000 ⁰	1100 ⁰
$Q(T)$	2.34	2.75	2.95	3.07	3.15	3.25	3.31	3.33
—	2.23	2.52	2.77	2.86	3.16	3.10	3.29	3.25.

Для повѣрки второго соотношенія имѣемъ:

$$G = 97626.10; \quad H = -3.469$$

Обратная повѣрка даетъ для промежутка отъ 30⁰ до 1100⁰:

T	30 ⁰	50 ⁰	80 ⁰	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	900 ⁰	1000 ⁰
$C(T)$	3250.7	1949.0	1216.9	484.7	322.0	240.6	191.8	159.2	118.6	104.9	94.15
—	3246.3	1947.4	1216.2	484.7	322.1	240.7	191.9	159.26	118.4	104.9	94.10.

Здѣсь даже экстраполированіе даетъ хорошее согласіе.

Для $NaBr$ имѣемъ: $\beta f_{Br} = 171$; $\beta f_{NaBr} = 237$; $T_s = 1034^0$ и $L = 85710$ гр.—кал.

Опредѣлимъ здѣсь G и H . Имѣемъ уравненія для 100⁰ и 1034⁰:

$$\frac{G}{100} + H = 856.634; \quad \frac{G}{1034} + H = 82.297;$$

Изъ нихъ находимъ:

$$G = 85724, H = -0.607.$$

Обратная повѣрка даетъ:

T	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	900 ⁰	1000 ⁰
$C(T)$	428.0	285.1	213.6	170.8	142.3	106.5	94.6	85.1
—	428.1	285.2	213.9	171.0	142.4	106.45	94.9	85.0.

Для NaJ имѣемъ: $\beta f_{Na} = 191$; $\beta f_J = 98$ и $\beta f_{NaJ} = 145$;
 $T_s = 938^0$ и $L = 69080$ гр.-кал. Изъ уравненій:

$$\frac{G}{100} + H = 690.171; \quad \frac{G}{900} + H = 76.146$$

опредѣляемъ:

$$G = 69077.80; H = -0.607.$$

По G и L находимъ:

$$G_0 = -2.210,$$

а затѣмъ:

$$R(T_s) = +0.002; \quad \frac{G_0}{T_s} = -0.002.$$

Оба найденныя приближенныя соотношенія вполне удовлетворяются.

Для фтористаго калия KF данныя по Корефу будутъ:
 $\beta f_K = 199$; $\beta f_F = 498$ и $\beta f_{KF} = 369$; затѣмъ: $T_s = 1060^0$ и $L = 118100$ гр.-кал. Имѣемъ результаты ($G_0 = -97.50$ и $H_0 = -1.883$):

T	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	900 ⁰	1000 ⁰
$Q(T)$	1.395	1.558	1.639	1.688	1.720	1.751	1.775	1.786
—	1.391	1.514	1.590	1.682	1.760	1.734	1.844	1.789.

Для хлористаго калия KCl находимъ:

$$G_0 = -190.33; H_0 = -3.127$$

по даннымъ: $\beta f_K = 199$; $\beta f_{KCl} = 275$; $T_s = 1073^0$.

Обратная повѣрка даетъ:

T	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	900 ⁰		80 ⁰
$Q(T)$	2.18	2.49	2.64	2.75	2.81	2.89	2.92		0.75
—	2.09	2.46	2.59	2.69	2.95	2.86	3.05		1.21.

Для KBr имѣемъ: $\beta f_{KBr} = 300$; $T_s = 1019^0$; $L = 95310$ гр.—кал.

Изъ уравненій:

$$\frac{G}{100} + H = 950.850; \frac{G}{1019} + H = 88.145$$

опредѣляемъ:

$$G = 95656.0; H = -5.719.$$

Обратная повѣрка даетъ:

T	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	900 ⁰	1000 ⁰
$C(T)$	472.7	313.1	233.4	185.6	153.7	113.85	100.6	89.9
—	472.9	313.4	233.7	185.8	153.8	113.76	100.7	90.0

Для KJ имѣемъ: $\beta f_K = 112$; $\beta f_{KJ} = 105$; $T_s = 978^0$ и $L = 80130$ гр.—кал.

Изъ уравненій:

$$\frac{G}{100} + H = 801.274; \frac{G}{800} + H = 100.143$$

находимъ:

$$G = 80129.28; H = -0.019.$$

Обратная повѣрка даетъ:

T	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	700 ⁰	900 ⁰
$C(T)$	400.67	267.12	200.34	160.28	133.57	144.49	89.05
—	400.62	267.09	200.29	160.25	133.52	114.46	89.03

На этихъ примѣрахъ убѣждаемся, что наша теорія и приближеніе обхватываетъ и случаи съ одной газовой или жидкой фазой (какъ компонентъ). Кромѣ приведенныхъ примѣровъ мы провѣряли наши формулы на многихъ другихъ соединеніяхъ, для которыхъ частоты, температуры плавленія и теплоты образованія извѣстны, а именно:

PbO , $PbCl_2$, $PbCl_3$, $PbBr_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $AgCl$, $AgBr$, Ag_2O и CaO ; вездѣ получали хорошее подтвержденіе вѣрности нашихъ приближенныхъ формулъ.

Въ заключеніе приведемъ еще случай любопытный во многихъ отношеніяхъ, а именно случай твердой углекислоты, CO_2 .

По расчетамъ Корефа ¹⁾ имѣемъ:

$$\beta f_C = 475; \beta f_O = 222;$$

а по моимъ соображеніямъ можно взять:

$$\beta f_{CO_2} = 306.$$

Теплота образованія по таблицамъ Ландольта будетъ: $L = 100570$ гр.—кал. и $T_s = 216^0$.

Имѣемъ для опредѣленія G и H уравненія:

$$\frac{G}{80} + H = 1256.50; \frac{G}{216} + H = 464.58;$$

отсюда находимъ:

$$G = 100621.0; H = -1.260$$

и потомъ получаемъ: $G_0 = -51.0$ и слѣдовательно:

$$\frac{G_0}{T_s} = -0.24, \text{ а } R(T_s) = +0.19.$$

¹⁾ *Phys. Zeitschr.* XIII. 183 (1912).

Затѣмъ обратная повѣрка даетъ:

T	90^0	100^0	150^0	200^0	20^0	50^0
$\alpha(T)$	1116.75	1004.95	669.55	501.85	5029.8	2111.2
—	1116.74	1004.93	669.51	501.79	5028.5	2111.1

Согласіе хорошее, даже для экстраполированныхъ чиселъ (помѣщенныхъ въ таблицѣ за чертой). Здѣсь по правилу сходимости для низшей температуры получается условіе:

$$T_m = 76^0.$$

Для повѣрки частотъ приведемъ табличку изъ статьи Ко-рефа (опытныя данныя).

T	88^0	195^0	215^0
C_v выч.	3.63	5.21	5.33
C_p опытъ	3.7	5.7	6.5.

Для повѣрки частоты CO_2 равной 306 имѣемъ для тѣхъ же температуръ:

По закону Коппа	3.63	5.28	5.38
По вычисленію	3.63	5.21	5.33.

Если-бы повѣряли формулу

$$\frac{G_0}{T} - H_0 = Q(T),$$

то нашли-бы сначала:

$$\frac{G_0}{80} - H_0 = 0.635; \quad \frac{G_0}{216} - H_0 = 1.028.$$

а затѣмъ:

$$G_0 = -49.933; \quad H_0 = -1.259.$$

Обратная повѣрка дала-бы:

T	70^0	90^0	100^0	150^0	200^0
$Q(T)$	0.546	0.704	0.760	0.926	1.01
—	0.546	0.705	0.772	0.964	1.06

Согласіе достаточное.

Интересно опредѣлить степень ассоціаціи молекулъ въ твердой углекислотѣ. Пользуясь формулой (3) стр. 49, находимъ слѣдующее:

T	80^0	90^0	100^0	150^0	200^0	216^0
$\alpha\%$	4.2	3.4	2.8	1.05	0.19	0.00.

VIII.

§ 27. Въ предыдущемъ мы рассмотрѣли общія соотношенія для реакцій типа



и показали возможность ихъ приложений къ различнымъ реакціямъ; основаніемъ служили частоты колебаній атомовъ или группъ ихъ (молекулъ) принимаемыхъ за атомы, вычисляемыя по формулѣ Ф. Линдемана и провѣряемыя по теплоемкостямъ, причемъ приходилось пользоваться приближеннымъ закономъ Коппа—Неймана или Джаула, и такъ какъ этотъ законъ связанъ съ теоремой Кирхгоффа и игралъ у насъ большую роль, а потому полезно заняться связью между ними независимо отъ предыдущаго.

Дадимъ сначала *старый выводъ* теоремы Кирхгоффа, не принимая въ расчетъ химизма; этотъ выводъ до сихъ поръ еще приводится въ трактатахъ по термохиміи.

Пусть тѣла A_1 и A_2 съ молекулярными вѣсами M_1 и M_2 дадутъ соединеніе A_3 съ молекулярнымъ вѣсомъ M_3 . Внутрен-

нюю энергію каждаго тѣла можно представить вообще въ видѣ:

$$U(M, T)$$

въ предположеніи, что его объемъ постоянный, т. е. что

$$V = \text{Const.}$$

Далѣе, если C_v будетъ истинная теплоемкость A съ молекулярнымъ вѣсомъ тѣла M при температурѣ T , отнесенная къ одной граммъ—молекуль его (къ одному молю), то по опредѣленію имѣемъ:

$$\frac{\partial U(M, T)}{\partial T} = nC_v, \quad (a)$$

если n будетъ число граммъ—молекулъ тѣла A , участвующихъ въ реакціи.

Отсюда находимъ интегрированіемъ:

$$U(M, T) = U_0(M) + n \int_0^T C_v dT,$$

что, пользуясь извѣстнымъ свойствомъ опредѣленныхъ интеграловъ, можно написать въ видѣ:

$$U(M, T) = U_0(M) + nC_v^{(m)}T, \quad (1)$$

гдѣ $C_v^{(m)}$ будетъ уже средняя теплоемкость тѣла A .

Примѣнимъ равенство (1) къ двумъ температурамъ T_1 и T_2 , причѣмъ $T_1 < T_2$; получимъ по вычитаніи результатовъ:

$$U(M, T_2) - U(M, T_1) = nC_v^{(m)}(T_2 - T_1),$$

откуда находимъ:

$$U(M, T_2) = U(M, T_1) + nC_v^{(m)}(T_2 - T_1). \quad (2)$$

Примѣняя это равенство къ тѣламъ A_1 и A_2 , получимъ:

$$U(M_1, T_2) = U(M_1, T_1) + n_1 C_{v1}^{(m)} (T_2 - T_1)$$

$$U(M_2, T_2) = U(M_2, T_1) + n_2 C_{v2}^{(m)} (T_2 - T_1);$$

сложимъ эти равенства и найдемъ:

$$U(M_1, T_2) + U(M_2, T_2) = U(M_1, T_1) + U(M_2, T_1) + \\ + (n_1 C_{v1}^{(m)} + n_2 C_{v2}^{(m)}) (T_2 - T_1). \quad (3)$$

Теперь основной законъ термохиміи или лучше сказать первый принципъ термодинамики даетъ намъ въ разсматриваемомъ случаѣ нашѣго соединенія вообще для температуры T соотношеніе:

$$U(M_1, T) + U(M_2, T) = U(M_3, T) + L, \quad (b)$$

гдѣ L тепловой эффектъ реакціи или теплота образованія соединенія A_3 изъ тѣлъ A_1 и A_2 ; это количество есть функція температуры.

Примѣняя это равенство (b) къ случаямъ температуръ T_1 и T_2 и вычитая результаты одинъ изъ другого, найдемъ:

$$U(M_1, T_2) + U(M_2, T_2) - U(M_1, T_1) - U(M_2, T_1) = \\ = U(M_3, T_2) - U(M_3, T_1) + L_2 - L_1$$

или, пользуясь (3) и (2), причемъ въ последнемъ возьмемъ $M = M_3$ и $n = n_3$, получимъ:

$$L_2 - L_1 = [n_1 C_{v1}^{(m)} + n_2 C_{v2}^{(m)} - n_3 C_{v3}^{(m)}] (T_2 - T_1). \quad (A)$$

Это и есть *формула Кирхгоффа* въ видѣ обычно употребляемомъ въ физической химіи ¹⁾. Болѣе рационально выве-

1) *W. Nernst: Theoretische Chemie*. 7 Aufl. S. 625 или *W. Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie* 2 Aufl. 3 Abdruck, II, 1. S. 79; надо однако замѣтить, что у Оствальда анализъ не законченъ. См. также: *G. Kirchhoff: Gesammelte Abhandlungen* S. 481 или *Die Lehre vom Wärme*. S. 109 (§ 3).

демъ формулу Кирхгоффа иначе, причемъ она получится въ другомъ болѣе удобномъ для дальнѣйшихъ изслѣдованій видѣ.

Примѣнимъ равенство (а) ко всѣмъ тремъ тѣламъ A_1 , A_2 и A_3 ; получимъ:

$$\frac{\partial U(M_1, T)}{\partial T} = n_1 C_{v1}, \quad \frac{\partial U(M_2, T)}{\partial T} = n_2 C_{v2}, \quad \frac{\partial U(M_3, T)}{\partial T} = n_3 C_{v3}.$$

Сложимъ первыя два равенства и изъ суммы ихъ вычтемъ третье, тогда при помощи (b) найдемъ:

$$\frac{\partial L}{\partial T} = n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3}. \quad (B)$$

Это и есть, собственно говоря, формула Кирхгоффа, данная имъ въ 1858 году. Здѣсь количества C_{vq} ($q = 1, 2, 3$) суть *истинныя теплоемкости* тѣлъ A_q ($q = 1, 2, 3$) и суть тоже функціи температуры T .

Замѣтимъ, что въ *предѣль*, когда T_2 стремится къ T_1 , формула (A) обращается въ (B), разумѣется и обратно, интегрируя (B) между предѣлами T_1 и T_2 и пользуясь извѣстнымъ свойствомъ опредѣленныхъ интеграловъ, получимъ изъ (B) формулу (A).

§ 28. Опытъ показываетъ, что для разсматриваемыхъ соединеній A_3 имѣеть мѣсто, хотя и приближенно, законъ Коппа—Неймана, по крайней мѣрѣ въ опредѣленномъ промежуткѣ температуръ, т. е. тогда имѣемъ:

$$n_3 C_{v3} = n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2}, \quad (x)$$

а слѣдовательно, по (B):

$$\frac{\partial L}{\partial T} = 0$$

или, интегрируя:

$$L = Const. \quad (\beta)$$

Хотя, строго говоря, теплота образования L не есть постоянное количество, но функция температуры и только, как показывает опыт, для болѣе или менѣе высокихъ температуръ, очень мало измѣняется съ температурой и тогда (β) будетъ *приближенно* удовлетворяться подобно тому, какъ и (α) тоже только *приближенно* удовлетворяется. Но промежутки температуръ для того и другого соотношенія, когда онѣ *приближенно* удовлетворяются, могутъ не совпадать: по крайней мѣрѣ нѣтъ къ тому указаній ни въ опытѣ, ни въ теоріи¹⁾.

На это обстоятельство, кажется, не обращали вниманія, но оно можетъ повести къ неправильнымъ выводамъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ; въ трактатахъ по физикѣ, а особенно по физической химіи, законъ Кирхгоффа представляется даже точнымъ закономъ и на немъ основываютъ важныя теоріи, а между тѣмъ онъ не полонъ: при его выводѣ не обращено вниманіе на такой важный факторъ, какъ *химизмъ* системы, на что мы уже указывали выше на стр. 20, а между тѣмъ эта формула относится именно къ случаю химическаго соединенія, а не физической смѣси, когда къ термическому процессу присоединяется и химическій, т. е. развивается въ той или другой формѣ работа силъ химическаго средства. Постараемся теперь учесть эту работу. Согласно идеямъ В. Джиббса первый принципъ термодинамики напишется въ нашемъ случаѣ ($V = const.$) въ видѣ²⁾:

$$dQ = dU - dP, \quad (c)$$

¹⁾ См. напр. замѣчаніе Корефа въ его статьѣ; *Am. Ph. Bd.* 36. 69 (1911).

²⁾ См. «Термодинамику» автора, стр. 21 или его статью «Термодинамическая теорія химическихъ реакцій», стр. 16. Любопытно замѣтить, что Г. Робэнъ въ своихъ лекціяхъ по физической химіи (1896—1897 г.г.) даетъ, какъ основной принципъ термодинамики, положеніе, которое онъ называетъ *принципомъ начальнаго и конечнаго состоянія* (*G. Robin. Oeuvres scientifiques. II (2). Thermodynamique générale.* p. 33 (1901) и которое въ дифференціальномъ формѣ есть основное уравненіе В. Джиббса. Дѣйствительно, если при переходѣ изъ состоянія 1 въ состояніе 2 система получаетъ (или выдѣляетъ) количество теплоты Q и производитъ (или поглощаетъ) механическую работу AR , то свободное количество тепла будетъ: $Q - AR$; но съ другой стороны этотъ переходъ можетъ-быть совершенъ другимъ путемъ, при которомъ внутренняя энергія

гдѣ dU полный дифференціалъ внутренней энергіи U тѣла, взятаго въ количествѣ одной граммъ молекулы, а dP безконечно—малая или элементарная работа химическихъ силъ; но при $V = const.$ мы имѣемъ («Термодинамика», стр. 8, фор. (1)):

$$dQ = nC_v dT;$$

подставляя это въ (с) и полагая, что силы химическаго средства имѣютъ въ этомъ случаѣ потенціалъ:

$$-P = nX(T), \quad (d)$$

получимъ:

$$nC_v dT = dU + ndX(T). \quad (e)$$

Здѣсь функція $X(T)$ и оцѣниваетъ химизмъ тѣла, но къ сожалѣнію видъ ея намъ неизвѣстенъ, можно только принимать, что для однихъ тѣлъ она пріобрѣтаетъ замѣтное значеніе лишь въ промежуткѣ температуръ, начинающагося съ нѣкоторой опредѣленной температурой, а для другихъ вообще мало измѣняется съ температурой.

Примѣняя равенство (с) къ нашему случаю, т. е. къ тѣламъ A_1 и A_2 , дающимъ тѣло A_3 , получимъ:

$$(n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3}) dT = d[U(M_1, T) + U(M_2, T) - U(M_3, T)] + d(n_3 X(T)), \quad (i)$$

такъ какъ тѣла A_1 и A_2 даны уже образованными химически. Далѣе по опредѣленію теплоты образованія или теплоты реакціи L имѣемъ:

$$L = U(M_1, T) + U(M_2, T) - U(M_3, T), \quad (g)$$

(скрытая теплота по Робэну) тѣла производить другую работу, напр. химическую, а потому, тогда, если U будетъ измѣненіе внутренней энергіи, а AP произведенная (химическая, напр.) работа, то свободное количество тепловой энергіи будетъ: $U - AP$; сравнивая полученные выраженія, будемъ имѣть: $Q - AR = U - AP$, а это и есть соотношеніе Робэна, данное имъ на стр. 65. Дифференцируя его, находимъ: $dQ - AdR = dU - AdP$ или $dQ = dU - AdP + AdR$, а это и есть основное уравненіе В. Джиббса, только въ нашихъ обозначеніяхъ. Полагая далѣе, что $dR = 0$ въ нашемъ случаѣ, получаемъ (с), только P у насъ дано прямо въ гр.—кал.

причемъ L будетъ положительно при выдѣленіи ея при реакціи; подставляя (g) въ (f) получимъ:

$$\frac{dL}{dT} = n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3} - n_3 \frac{dX(T)}{dT}$$

или лучше, такъ какъ у насъ $V = const.$:

$$\frac{\partial l}{\partial T} = n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2} - n_3 C_{v3} - n_3 \frac{\partial X(T)}{\partial T}. \quad (C)$$

Такова должна быть *полная* формула Кирхгоффа; если положимъ, что

$$X(T) = Const.,$$

т. е. пренебрежемъ химизмомъ, то получимъ формулу Кирхгоффа въ ея «классической» формѣ, т. е. при упомянутомъ ограниченіи.

Теперь ясна связь формулы Кирхгоффа съ закономъ Коппа—Неймана: если примемъ, что послѣдній имѣеть мѣсто, хотя въ качествѣ *приближеннаго закона*, то (C) дастъ слѣдующее соотношеніе:

$$\frac{\partial L}{\partial T} = - n_3 \frac{\partial X(T)}{\partial T},$$

откуда по интегрированіи найдемъ:

$$L = L_0 - n_3 X(T), \quad (D)$$

гдѣ L_0 постоянное интегрированія; ея физико-химическое значеніе—это теплота образованія при такой температурѣ T_0 , когда

$$X(T_0) = 0.$$

Въ случаѣ, когда имѣеть мѣсто соотношеніе (D), найденное нами раньше общее соотношеніе (α) (стр. 12):

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{n_3 Y(T)}{T} \right] = - \frac{L + n_3 X(T)}{T^2}. \quad (\alpha)$$

дасть:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{n_3 Y(T)}{T} \right] = - \frac{L_0}{T^2},$$

откуда по интегрированіи находимъ:

$$\frac{n_3 Y(T)}{T} = Y_0 + \frac{L_0}{T},$$

т. е.

$$Y(T) = \alpha + \beta T, \quad (E)$$

гдѣ положено:

$$n_3 \beta = Y_0, \quad n_3 \alpha = L_0.$$

§ 29. Мы видѣли, что если имѣемъ соединеніе

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 = n_3 M_3,$$

въ которомъ молекула M_q ($q = 1, 2, 3$) заключаетъ въ себѣ m_q атомовъ, то истинная теплоемкость соединенія будетъ по закону Джаула ¹⁾:

$$C_3 = n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2}$$

или

$$C_3 = n_1 m_1 \psi(u_1) + n_2 m_2 \psi(u_2), \quad (A)$$

ибо

$$C_{v1} = m_1 \psi(u_1), \quad C_{v2} = m_2 \psi(u_2),$$

гдѣ $\psi(u)$ есть функція Нернста, а именно:

$$\psi(u_q) = \frac{3}{2} AR \left[\frac{u_q^2 e^{u_q}}{(e^{u_q} - 1)^2} + \frac{v_q^2 e^{v_q}}{(e^{v_q} - 1)^2} \right], \quad v_q = \frac{u_q}{2}.$$

$$u_q = \frac{\beta f_q}{T} \quad (q = 1, 2) \quad (B)$$

Посмотримъ на примѣрахъ въ какой мѣрѣ этотъ законъ удовлетворяется.

¹⁾ Ср. *Winkelmann. Handbuch der Physik. 2 Aufl. Bd. III. S.S. 190 - 194 (1906).*

1. Sb_2S_3 . Если возьмемъ наблюдения и частоты А. Рёсселя (Ph. Z. XIII. 59 (1912)) $\beta f_1 = 135$; $\beta f_2 = 430$, то получимъ слѣдующее ¹⁾:

T	137°	236°	298°
C_3 выч.	22.93	26.94	27.99
C_3 наб.	21.13	26.93	28.62

Значить, законъ *приближенно* справедливъ съ температуры примѣрно въ 100°. Если составимъ теоретически таблицу для истинныхъ теплоемкостей отъ 100° до 828°, т. е. температуры плавленія 3-хъ сѣрнистой сурьмы, то получимъ:

T	100°	200°	300°	400°	500°	600°	800°	828°
C_3 выч.	18.31	24.93	27.99	28.66	29.02	29.31	29.52	29.52

Видимъ, что C_3 стремится къ предѣлу, равному 29.52: Коппъ ²⁾ даже привелъ для молекулярной теплоемкости числа: 28.6 (Реньо) и 30.8 (Nilson), среднее 29.7. Согласіе для приближеннаго закона достаточное.

Если же возьмемъ для частотъ βf_{Sb} и βf_S числа по формулѣ Нернста—Линдемана съ новымъ числовымъ коэффициентомъ, а именно:

$$\beta f = 149.842 \sqrt{\frac{T_s}{A T^{2/3}}}, \quad (a)$$

то получимъ сначала:

$$\beta f_{Sb} = 156.3; \quad \beta f_S = 208.6,$$

а потомъ:

T	137°	236°	298°
C_3 выч.	27.19	28.78	29.19
C_3 наб.	21.13	26.93	28.62

¹⁾ Мы перевычислили числа C_3 выч.

²⁾ Цитируемъ по W. Ostwald. *Lehrbuch d. Allgemeinen Chemie. 2 Aufl.* I. 986 (1910).

Здѣсь согласіе худшее. Если вычислимъ C_3 для температуръ 100^0 , 200^0 ... 828^0 , то увидимъ, что C_3 стремится къ предѣлу 29.69—точно предыдущее среднее. Вѣроятно, отступленіе при нисшихъ температурахъ должно приписать ассоціаціи молекулъ.

Вмѣстѣ съ закономъ Джаула (Коппа-Неймана) мы можемъ повѣрить то приближеніе, которымъ частью пользовался Нернстъ и другіе ученые, а именно: можно подыскать такую частоту β_3 *фиктивныхъ атомовъ*, колебанія которыхъ даютъ ту же теплоемкость, что и сумма ихъ, вычисленная по закону Коппа-Неймана; разумѣется, это будетъ лишь *приближенный расчетъ* ¹⁾, упрощающій вычисления и дѣйствительно, вмѣсто *двухъ* вычисленій по формулѣ (В) достаточно произвести *одно*. Но какъ найти это β_3 ? Нернстъ рекомендуетъ вычислять эту частоту по той же формулѣ (а) Ф. Линдемана, только подъ A подразумѣвать

$$\frac{M_3}{m_3},$$

т. е. молекулярный вѣсъ соединенія, рассчитанный на *одинъ атомъ* его.

Кромѣ этого правила можно вычислять, какъ мы уже указали въ цитированной своей статьѣ, эту частоту по *аддитивному правилу*, т. е. брать

$$\beta_3 = \frac{m_1 n_1 \beta_1 + m_2 n_2 \beta_2}{m_1 n_1 + m_2 n_2} \quad (b)$$

или по *правилу живыхъ силъ*, о которомъ мы говорили въ § 22 стр. 61. Любопытно замѣтить, что нерѣдко два послѣднія правила даютъ близкіе числа.

¹⁾ Ср. статью автора «Термодинамическая теорія химическихъ реакцій», стр. 113 и 72 (1913). На стр. 72 не упомянуто, по недосмотру, что *формула* (10) *приближенная*.

Дѣйствительно, если положимъ, что

$$\frac{m_1 n_1 f_1 + m_2 n_2 f_2}{m_1 n_1 + m_2 n_2} = f_a; \quad \sqrt{\frac{m_1 n_1 f_1^2 + m_2 n_2 f_2^2}{m_1 n_1 + m_2 n_2}} = f_k,$$

то легко найдемъ, что (полагая, что $f_1 > f_2$)

$$f_k - f_a = \frac{m_1 n_1 m_2 n_2}{(m_1 n_1 + m_2 n_2)^2} \cdot \frac{(f_1 - f_2)^2}{f_k + f_a}.$$

Отсюда получаемъ, что

$$\frac{m_1 n_1 m_2 n_2}{(m_1 n_1 + m_2 n_2)^2} \cdot \frac{(f_1 - f_2)^2}{2f_k} < f_k - f_a < \frac{m_1 n_1 m_2 n_2}{(m_1 n_1 + m_2 n_2)^2} \cdot \frac{(f_1 - f_2)^2}{2f_a}$$

Всегда дробь

$$\frac{(m_1 n_1 m_2 n_2)^2}{(m_1 n_1 + m_2 n_2)^2} < 1,$$

а потому, замѣчая, что

$$f_1 - f_2 < f_a,$$

видимъ, что $f_k - f_a$ будетъ незначительное число, если разность $f_1 - f_2$ не особенно велика по сравненію съ $2f_a$ и $2f_k$.

Примѣнимъ все сказанное къ нашему соединенію Sb_2S_3 .

Если возьмемъ числа Рёсселя для $\{f_{Sb}$ и $\{f_{S_3}$, а для $\{f_{Sb_2S_3}$ возьмемъ число 312 по аддитивному правилу, то получимъ, замѣтивъ предварительно, что $C_3 = n_3 C_{v_3} = n_3 m_3 \psi(u_3)$, слѣдующіе результаты: --

T	100 ⁰	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	828 ⁰
$C_3(D)$	18.31	24.93	27.99	28.66	29.02	29.31	29.52	29.52
$C_3(N)$	19.35	26.25	28.30	28.85	29.25	29.40	29.55	29.55

Какъ видимъ, это *новое приближеніе*, отмѣченное знакомъ N при C_3 , даетъ результаты *очень близкіе* къ результатамъ получаемымъ по закону Джаула, $C(D)$.

Если-бы частоты βf_{Sb} и βf_S вычисляли по формулѣ Ф. Линдемана, т. е. взяли-бы: $\beta f_{Sb} = 156.3$; $\beta f_S = 208.6$, а для $\beta f_{Sb_2S_8}$ взяли число 189.5 по *правилу живыхъ силъ*¹⁾, то получили-бы (температура плавленія сурьмы 904° , а сѣры 385°):

T	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°	200°	500°	600°	800°	828°
$C_3(D)$	3.44	8.43	12.87	16.41	19.19	22.88	24.93	28.43	29.59	29.63	29.70	29.70
$C_3(N)$	3.07	8.00	12.65	16.20	19.35	22.65	24.95	28.45	29.55	29.65	29.67	29.69.

Приближеніе очень хорошее.

Интересно отмѣтить, что если-бы въ формулѣ Линдемана за температуру плавленія компонентъ взяли, согласно Корефу, температуру самаго соединенія, то получили-бы результаты менѣе согласныя для низкихъ температуръ, а именно:

T	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°	200°	300°	400°	600°	800°	828°
$C_3(D)$	2.49	6.11	9.80	13.02	15.61	19.70	22.27	27.57	28.74	29.13	29.51	29.62	29.64
$C(N)$	1.02	4.18	7.75	11.25	14.25	18.90	21.90	27.35	28.75	29.25	29.50	29.65	29.65.

Согласіе наступаетъ примѣрно съ температуры 60° — 80° .

Полезно замѣтить, что если-бы нашу функцію C_3 разлагали въ строку, то сходимость ея согласно § 21, фор. (VI) требовала-бы, чтобы температура удовлетворяла условію:

$$T > 33^\circ,$$

что согласуется съ предпоследней таблицей.

2. Ag_2S Данные суть:

$$A_{Ag} = 107.88; A_S = 32.07; A_{Ag_2S} = 82.61; D_{Ag} = 10.49; D_S = 2.07 \text{ и } D_{Ag_2S} = 6.85; T_S = 1102^\circ.$$

По формулѣ (а) при помощи соображенія Корефа находимъ:

$$\beta f_{Ag} = 220.2; \beta f_S = 352.3; \beta f_{Ag_2S} = 238.6.$$

¹⁾ По аддитивному правилу нашли-бы 187.7 —очень близкое число.

По аддитивному правилу нашли-бы: $\beta f_{Ag_2S} = 296.4$, а по правилу живыхъ силъ: $\beta f_{Ag_2S} = 271.5$; среднее $\beta f_{Ag_2S} = 284$.

Для повѣрки нашего приближенія имѣемъ таблицу:

	¹⁾
<i>T</i>	20 ⁰ 30 ⁰ 40 ⁰ 50 ⁰ 60 ⁰ 80 ⁰ 100 ⁰ 200 ⁰ 300 ⁰
<i>C₃(D)</i>	0.78 2.68 4.78 6.79 8.46 11.02 12.95 16.28 17.15
<i>C₃(N)</i>	0.46 2.08 4.17 6.21 8.01 10.80 12.69 16.20 17.16
<i>T</i>	400 ⁰ 500 ⁰ 600 ⁰ 800 ⁰ 1000 ⁰ 1102 ⁰
<i>C₃(D)</i>	17.46 17.63 17.67 17.77 17.79 17.82
<i>C₃(N)</i>	17.43 17.61 17.70 17.79 17.79 17.82.

По признаку сходимости строки для *C₃* имѣемъ условіе, чтобы *T* не было меньше 56⁰; таблица удовлетворяетъ этому требованію; кромѣ того теплоемкость стремится къ числу 17.82; по Реньо это число есть 18.5.

3. *Fe₂P*. Данные суть:

	<i>A</i>	<i>D</i>	<i>T_s</i>
<i>Fe</i>	55.85	7.86	1780 ⁰
<i>P</i>	31.04	1.83	317 ⁰
<i>Fe₂P</i>	47.58	6.58	1563 ⁰ .

По этимъ даннымъ находимъ для βf по формулѣ Нернста:

<i>Fe</i>	440.0	412.3
<i>P</i>	186.4	413.8
<i>Fe₂P</i>	444.1	444.1;

первыя числа относятся къ общей температурѣ плавленія (Коррефъ), а вторыя найдены по чистой формулѣ Линдемана.

Для βf_{Fe_2P} находимъ еще по правилу аддитивности 355.5. а по правилу живыхъ силъ 375.

¹⁾ По Штрейнци *C_p* при 330⁰ около 19.93.

Для повѣрки примѣнимости закона Джаула и нашего приближенія приведемъ таблицу:

T	100 ⁰	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	1000 ⁰	1200 ⁰	1563 ⁰
$C_3(D)$	10.47	15.16	16.51	17.08	17.35	17.55	17.68	17.76	17.76	17.81
$C_3(N)$	{ 9.87	{ 14.97	{ 16.50	{ 17.16	{ 17.37	{ 17.55	{ 17.64	{ 17.73	{ 17.79	{ 17.82
	{ 10.26	{ 15.24	{ 16.59	{ 17.16	{ 17.43	{ 17.55	{ 17.73	{ 17.76	{ 17.79	{ 17.82

Третья строка вычислена при $\beta f_3 = 375$, а четвертая при $\beta f_3 = 356$. Предѣлъ, къ которому стремится теплоемкость Fe_2P есть 17.82.

4. *PbS*. Для этого соединенія имѣемъ по Рёсселю: $\beta f_{Pb} = 95$; $\beta f_S = 430$ и $T_s = 1385^0$. Что касается βf_3 , то мы возьмемъ $\beta f_{PbS} = 311$ по правилу живыхъ силъ. Имѣемъ тогда таблицу для теплоемкостей:

T	100 ⁰	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	900 ⁰	1000 ⁰	1385 ⁰
C_3D	8.49	10.65	11.33	11.54	11.66	11.75	11.83	11.83	11.86	11.88
$C_3(N)$	7.74	10.50	11.32	11.54	11.70	11.76	11.82	11.84	11.86	11.88

Итакъ теплоемкость сѣрнистаго свинца стремится къ предѣльному значенію, равному 11.88.

Наша закономерность соблюдается и болѣе сложными соединеніями, имѣющими характеръ двойныхъ; напр.: $MgCl_2 + MgO = MgCl_2MgO$ и $MgO + Al_2O_3 = MgOAl_2O_3$.

Для перваго соединенія при слѣдующихъ частотахъ:

$\beta f_{MgO} = 574$; $\beta f_{MgCl_2} = 235$ и $\beta f_{соединенія} = 405$ имѣемъ:

T	100 ⁰	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	1000 ⁰	1200 ⁰
$C_3(N)$	6.48	9.58	10.76	11.25	11.45	11.57	11.74	11.79	11.82
$C_3(D)$	6.02	9.80	10.88	11.32	11.54	11.62	11.76	11.82	11.86,

а для послѣдняго имѣемъ при $\beta f_{MgO} = 574$; $\beta f_{Al_2O_3} = 650$ и $\beta f_{соединенія} = 612$, — слѣдующее:

T	100 ⁰	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	800 ⁰	1000 ⁰	1200 ⁰
$C_3(D)$	3.41	7.83	9.71	10.65	11.04	11.26	11.58	11.68	11.76
$C_3(N)$	3.40	7.74	9.80	10.66	11.06	11.32	11.54	11.70	11.76.

Мы вычислили истинныя теплоемкости около полусотни соединений для повѣрки закона Джаула и нашего приближеннаго приѣма вычисленія теплоемкости соединений; результаты помѣщаемъ въ таблицахъ.

Двуатомныя соединенія.

<i>NaF</i>	11.84	<i>KI</i>	11.90	<i>PbO</i>	11.76
<i>NaCl</i>	11.87	<i>AgCl</i>	11.86	<i>PbS</i>	11.86
<i>NaBr</i>	11.87	<i>AgBr</i>	11.87	<i>CaO</i>	11.88
<i>NaI</i>	11.89	<i>AgI</i>	11.88	* <i>CaS</i>	11.85(1000) ⁰
<i>KF</i>	11.84	<i>CuI</i>	11.86	* <i>SiC</i>	11.70(2500) ⁰
<i>KCl</i>	11.88	* <i>CuS</i>	11.83		
<i>KBr</i>	11.88	<i>MgO</i>	11.87		

Трехатомныя соединенія.

<i>ZnCl₂</i>	17.75	<i>PbCl₂</i>	17.81	<i>Ag₂O</i>	17.65		
<i>ZnBr₂</i>	17.78	<i>PbBr₂</i>	17.82	<i>Cu₂S</i>	17.80		
<i>ZnI₂</i>	17.83	<i>PbI₂</i>	17.84	<i>PI₂</i>	17.58	<i>C₂O</i>	16.04
<i>CaI₂</i>	17.83	<i>PbO₂</i>	17.49	* <i>CaC₂</i>	17.81	<i>H₂O</i>	17.33

4-хъ атомн.	5-ти атомн.	6-ти атомн.	7-ми атомн. соед.				
<i>PI₃</i>	23.46	<i>SiI₄</i>	28.91	<i>PCl₅</i>	35.15	* <i>P₂S₅</i>	41.41(1000 ⁰)
<i>AlI₃</i>	23.54	<i>Al₂O₃</i>	29.64	<i>PBr₅</i>	35.27	<i>P₄S₃</i>	40.22 ¹⁾
<i>SbI₃</i>	23.75	<i>Al₂S₃</i>	29.63	<i>P₂I₄</i>	35.24	<i>Fe₃O₄</i>	41.46
* <i>Ag₂C₂</i>	23.22	<i>Sb₂S₃</i>	29.64				

Соединенія, отмѣченныя звѣздочкой слѣва, вычислены не для температуры плавленія, какъ остальные, а за наимѣншемъ таковой для температуръ въ 1000⁰, 1200⁰, 2000⁰, 2500⁰ и даже 3000⁰ (*CaC₂*).

Эти таблицы раскрываютъ истинный смыслъ закона Джаула (Коппа-Неймана), какъ предѣльнаго закона. Опыты, какъ

1) Здѣсь вѣроятно частоты *P* и *S* взяты немного выше дѣйствительныхъ.

можно думать, подтверждають его; такъ напримѣръ Магнусъ ¹⁾ находитъ C_v для $NaCl$: 11.44; 11.62; 11.74 и 11.80 при температурахъ: 331^0 , 416^0 , 560^0 и 664^0 ; точно также онъ нашель и для KCl и KBr : при 550^0 для перваго $C_v = 11.82$, а при 417^0 для втораго 11.80. Однако для полной повѣрки его недостаетъ опытныхъ данныхъ, ибо на опытѣ опредѣляется C_p , т. е. теплоемкость при постоянномъ давленіи, съ которой истинная теплоемкость, C_v , связана соотношеніемъ: ²⁾

$$C_v = C_p - AT \frac{\alpha^2 v}{\mu}.$$

гдѣ α коэффициентъ кубическаго разширенія, μ коэффициентъ сжатія, а v начальный объемъ тѣла; но коэффициенты эти извѣстны лишь для немногихъ тѣлъ; правда, Нернстъ далъ эмпирическія зависимости, напримѣръ такую:

$$C_v = C_p - aT^{3/2},$$

но коэффициентъ a тоже непосредственно неизвѣстенъ, а находится изъ сравненія теплоемкостей C_p и C_v .

IX.

§ 30. Въ предыдущемъ мы основывали всѣ расчеты на видѣ функціи $\phi(u)$, данной Нернстомъ, но впослѣдствіи многіе физики занимались вопросомъ опредѣленія внутренней энергіи твердаго тѣла; особенно замѣчательны теоріи Дебая ³⁾ и Борна съ Карманомъ ⁴⁾, приведшія ихъ къ тождественнымъ результатамъ. Мы здѣсь изложимъ теорію Дебая, какъ болѣе простую.

Атомы всякаго тѣла твердаго, жидкаго или газообразнаго могутъ колебаться около положенія своего равновѣсія или вра-

¹⁾ *Phys. Zeitschr.* XIV. 10 (1913).

²⁾ См. «Термодинамику» автора, стр. 45, форм. (е).

³⁾ *Ann. d. Physik.* 39. 789 (1912).

⁴⁾ *Phys. Zeitschrift.* XIII. 297 (1912); XIV. 15. 65 (1913).

щаться около некоторой оси, проходящую через соответственную точку. Планк дал формулу, представляющую зависимость энергии этих движений от температуры и такъ называемой частоты колебаній (или періода вращательнаго движенія, если таковое происходит), которую затѣмъ Эйнштейнъ и особенно Нернстъ со своей школою примѣнили для выраженія внутренней энергии конденсированныхъ системъ (т. е. твердыхъ тѣлъ по обычной терминологіи) и наконецъ даже къ газамъ, принимая ее за энергію вращательнаго движенія атомовъ газа, начиная, разумѣется, съ двуатомныхъ; тотъ же видъ энергіи можно примѣнить, какъ мы видѣли, къ колебательному движенію атомовъ газа, считая и одноатомные. Но разсужденія, на которыхъ основанъ выводъ Планка или Нернста (Эйкена) ¹⁾ упомянутой формулы такого рода, что могутъ относиться ко всякому агрегатному состоянію вещества, а потому полученную для этой энергіи формулу можно примѣнять ко всякому тѣлу, не забывая лишь учесть внутреннюю энергію, обусловленную на примѣръ поступательнымъ движеніемъ атомовъ, какъ въ случаѣ газовъ или внутренними силами сцепленія, какъ можетъ быть это имѣеть мѣсто для твердыхъ или жидкихъ тѣлъ или происходящую отъ химическихъ силъ, дѣйствующихъ между химически разнородными атомами и проявляющихся при химическихъ реакціяхъ. Для внутренней энергіи одного атома мы возьмемъ выраженіе данное въ самое послѣднее время Планкомъ; оно отличается только дополнительнымъ членомъ, независящимъ отъ температуры, отъ ранѣе даннаго имъ выраженія.

Пусть эта энергія будетъ

$$U_1 \cdot f,$$

причемъ указатель f обозначаетъ частоту колебаній атома.

¹⁾ *Jahrbuch d. Rad. und Elektronik* VIII. 489 (1911).

Эту функцию мы будем имѣть въ видѣ:

$$U_{1,f} = \frac{1}{2} \left[\frac{k\beta f}{\frac{\beta f}{T} - 1} + \frac{1}{2} k\beta f \right] \quad (1)$$

причемъ T есть температура, k постоянное Планка ¹⁾ (абсолютная постоянная газовъ), а

$$\beta = \frac{h}{k} = 4.865 \times 10^{-11}; \quad k = 1.21 \times 10^{16}.$$

есть отношеніе другой его постоянной h къ предыдущей.

Эта формула (безъ дополнительнаго члена) получается изъ формулы (А) стр. 69 «Термодинамики» автора, если раздѣлимъ ее на $3N_0$ (число атомовъ, движущихся параллельно каждой координатной плоскости, есть N_0) и замѣтимъ, что

$$\frac{R}{N_0} = \frac{h}{\beta} = k.$$

Въ формулѣ (1) f есть частота колебанія атомовъ, но атомы могутъ колебаться съ различными частотами f_1, f_2, \dots, f_m , причемъ m нѣкоторое цѣлое число. Дѣйствительно, съ одной стороны акустика доказываетъ, что всякому упругому тѣлу вообще принадлежитъ *нѣсколько* такъ называемыхъ собственныхъ тоновъ, частоты которыхъ вообще представляютъ нѣкоторый рядъ послѣдовательно возрастающихъ или убывающихъ чиселъ. Точно также спектральный анализъ показываетъ, что вообще спектр всякаго тѣла соотвѣтствуетъ тоже определенному числу собственныхъ колебаній атома (или можетъ быть его электроновъ). Поэтому мы можемъ принять, что дѣйствительно колебаніе атома есть колебаніе сложное, состоящее изъ ряда простыхъ колебаній, каждому изъ которыхъ соотвѣтствуетъ особая частота. f .

¹⁾ *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität.* S. 13 (1914).

Зная по формулѣ (1) энергію, соответствующую одной опредѣленной частотѣ, мы можемъ найти энергію соответствующую *всѣмъ частотамъ* атома. Путь для рѣшенія этой задачи дали почти одновременно (1912 г.) Карманъ съ Борномъ ¹⁾ и Дебай ²⁾. Мы воспользуемся лишь ихъ общей идеей, но выберемъ болѣе простой и короткій путь, хотя и болѣе общаго характера.

Пусть

$$z$$

будетъ число колебаній (или собственныхъ тоновъ, говоря акустически) тѣла, не превосходящихъ нѣкоторой частоты

$$f,$$

тогда *à priori* понятно, что можно положить, что

$$z = af^3, \quad (2)$$

гдѣ a коэффициентъ пропорціональности, который опредѣлимъ ниже.

Изъ (2) находимъ, что число колебаній, соответствующихъ частотамъ, лежащимъ между f и $f + df$ или, короче, число колебаній съ частотой f будетъ:

$$dz = 3af^2 df. \quad (3)$$

Умноживъ (1) на (3), получимъ:

$$U_{1,f} dz = \frac{3}{2} \left[\frac{ak\beta f^3 df}{e^{\frac{T}{T_1}}} + \frac{1}{2} ak\beta f^3 df \right]; \quad (4)$$

это будетъ величина внутренней энергіи атомовъ, обусловленной *всѣми* колебаніями, частоты которыхъ лежатъ между f и

¹⁾ *Ph. Z.* 13. 297. (1912).

²⁾ *Ann. d. Ph.* 39. 789 (1912).

$f + df$ или короче, это будет энергія отъ всѣхъ частотъ f . Пусть далѣе въ ряду частотъ:

$$f_1, f_2, \dots, f_m,$$

расположенномъ въ возрастающемъ ихъ порядкѣ частота f_m будетъ наибольшая, тогда интеграль отъ выраженія (4) взятый въ предѣлахъ отъ O до f_m даетъ полную энергію атомовъ, т. е. получимъ, обозначивъ полную энергію буквой U , формулу для нея:

$$U = \frac{3}{2} ak^3 \int_0^{f_m} \left[\frac{f^3 df}{e^{\frac{\beta f}{T}} - 1} + \frac{1}{2} f^3 df \right].$$

Теперь, прежде чѣмъ идти дальше, покажемъ, какъ опредѣлить коэффициентъ a . Опять *à priori* понятно, что число *всѣхъ* собственныхъ колебаній атомовъ тѣла будетъ $3N_0$, а потому формула (2) даетъ:

$$af_m^3 = 3N_0,$$

откуда находимъ:

$$a = \frac{3N_0}{f_m^3}. \quad (6)$$

Замѣтимъ, что какъ Карманъ и Борнъ, такъ и Дебай получали формулу для опредѣленія a въ случаѣ лишь *твердаго* тѣла, да и то путемъ сложнаго анализа; мы же довольствуемся простой ясностью ¹⁾ *à priori* формулы (6), но съ той существенной выгодою, что не стѣснены теперь агрегатнымъ состояніемъ тѣла.

Подставивъ (6) въ (5), получимъ:

$$U = \frac{9N_0 k^3}{2f_m^3} \int_0^{f_m} \left[\frac{f^3 df}{e^{\frac{\beta f}{T}} - 1} + \frac{1}{2} f^3 df \right]$$

¹⁾ Такъ говорить теперь и Дебай въ «Vorträge». S. 33.

или, короче, проинтегрировавъ второй членъ:

$$U = \frac{9N_0k\beta}{2f_m^3} \left[\frac{f_m^4}{8} + \int_0^{f_m} \frac{f^3 df}{e^{\frac{\beta f}{T}} - 1} \right] \quad (I)$$

Если теперь вообразимъ, что температура T на столько повышена, что твердое или жидкое тѣло обратится въ газъ, тогда (I) даетъ:

$$U_g = \frac{9N_0k\beta}{2f_m^3} \left[\frac{f_m^4}{8} + \frac{f_m^3 T}{3\beta} \right]$$

или

$$U_g = \frac{9N_0k\beta}{2} \left[\frac{T}{3\beta} + \frac{f_m}{8} \right].$$

А если принять, что атомы газовъ имѣютъ только поступательное движеніе (кинетическая теорія газовъ), то будемъ имѣть

$$f_m = 0$$

и затѣмъ:

$$U_g = \frac{3}{2} N_0 k T,$$

т. е.

$$N_0 k = R, \quad (7)$$

гдѣ R газовая постоянная и $R = 1.985$ гр.-кал.

Это число получается, зная, что

$$N_0 = 6.85 \times 10^{23}; k = 1.21 \times 10^{-16}; A = 0.239.$$

Итакъ окончательно формулу (I) можно представить въ видѣ:

$$U = \frac{9}{2} R\beta \left[\frac{f_m}{8} + \frac{1}{f_m^3} \int_0^{f_m} \frac{f^3 df}{e^{\frac{\beta f}{T}} - 1} \right] \quad (I \text{ bis})$$

Это выраженіе, но безъ перваго члена, далъ П. Дебай ¹⁾ (P. Debye) въ 1912 г. Существенный недостатокъ его приѣма въ томъ, что частоты f представляютъ *непрерывный рядъ*, между тѣмъ какъ согласно опыту всякое твердое тѣло обладаетъ только конечнымъ числомъ собственныхъ тоновъ.

§ 31. Для того, чтобы пользоваться формулой Дебая надо знать максимальную частоту f_m . Эту послѣднюю получимъ по формулѣ (6):

$$f_m^3 = \frac{3N_0}{a}, \quad (8)$$

если предварительно можемъ опредѣлить коэффициентъ a при помощи величинъ, характеризующихъ твердое тѣло со стороны его упругихъ свойствъ. Дебай при помощи очень сложнаго анализа вычислилъ этотъ коэффициентъ. Пусть

$$\omega_l, \omega_t$$

будутъ скорости распространенія продольныхъ и поперечныхъ колебаній въ тѣлѣ; онѣ опредѣляются, какъ извѣстно изъ теоріи упругости, формулами:

$$\omega_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}, \quad \omega_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}, \quad (9)$$

причемъ λ и μ извѣстные коэффициенты Лямэ, связанные съ количествами: E , модуль упругости тѣла, κ , коэффициентомъ сжатія и σ —пурссоновымъ коэффициентомъ (т. е. отношеніемъ поперечнаго сжатія къ продольному растяженію) которые опредѣляются непосредственно на опытѣ, слѣдующими соотношеніями:

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} \frac{3\sigma}{1 + \sigma}, \quad \mu = \frac{1}{\kappa} \frac{3(1 - 2\sigma)}{2(1 + \sigma)},$$

причемъ ρ есть плотность тѣла.

¹⁾ *Ann. d. Ph.* 39. 789 - 839 (1912).

Введемъ вспомогательную величину ω_m по соотношенію: ¹⁾

$$\frac{3}{\omega_m^3} = \frac{1}{\omega_l^3} + \frac{2}{\omega_t^3}, \quad (10)$$

тогда согласно теоріи Дебая для a получаемъ выраженіе:
 $a = \frac{4\pi v}{\omega_m}$ и слѣдовательно для f_m находимъ формулу:

$$f_m^3 = \frac{3N_0}{4\pi v} \omega_m^3, \quad (II)$$

причемъ v объемъ тѣла.

Подобныя же формулы дали Борнъ съ Карманомъ ²⁾.

Такимъ образомъ мы можемъ вычислить максимальную частоту по коэффициентамъ упругости твердаго тѣла. Къ сожа-
 лѣнію лишь для очень немногихъ твердыхъ тѣлъ известны изъ
 опыта *все коэффициенты*, необходимые для опредѣленія ча-
 стотъ согласно теоріи.

Ту же формулу для U мы можемъ примѣнить къ одно-
 атомнымъ газамъ, какъ показали Кезомъ ³⁾ (*Keesom*, 1913),
 только надо взять

$$\omega_m = \omega_l = \omega_t = \omega$$

и тогда:

$$f_m^3 = \omega^3 \frac{3N}{4\pi v}.$$

Займемся теперь вычисленіемъ интеграла входящаго въ
 составъ функціи U .

Положимъ, что

$$\frac{\beta f}{T} = x, \quad (10)$$

¹⁾ Ср. *H. Tetrode. Phys. Zeitschr.* XIV. 212 (1913) и *W. Nernst. Vor-
 träge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität.* S. 77 (1914).

²⁾ *Phys. Zeitschr.* XIII. 297 (1912) и XIV. 65 (1913).

³⁾ *Physik. Zeitschr.* XIV. 665—670 (1913).

тогда, какъ показываетъ формула (I bis), надо вычислить интегралъ:

$$D(x_m) = D(T, f_m) = \int_0^{f_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (11)$$

и функція U представится въ видѣ:

$$U = U_0 + \frac{9RT}{2} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 D(T, f_m), \quad (12)$$

гдѣ положено:

$$U_0 = \frac{9}{16} R\Theta; \quad \Theta = \beta f_m; \quad x_m = \frac{\beta f_m}{T} = \frac{\Theta}{T} \quad (13)$$

согласно съ обозначеніемъ Дебая; назовемъ Θ константой Дебая; она будетъ извѣстна, если вычислимъ f_m по формулѣ (II). Если принимать за функцію U выраженіе Нернста и Линдемана, то это Θ будетъ просто приведенная частота βf , опредѣляемая формулой:

$$\beta f = 3.08 \times 10^{12} \times 4.865 \times 10^{-11} \sqrt{\frac{T_s}{MV^{2/3}}}$$

или

$$\beta f = 149.842 \sqrt{\frac{T_s}{MV^{2/3}}}, \quad (14)$$

причемъ коэффициентъ, который раньше давалъ Ф. Линдеманъ (2.80×10^{12}), замѣненъ нынѣ (1914) Нернстомъ¹⁾ числомъ (3.08×10^{12}). Количество M есть атомный вѣсъ тѣла²⁾, V — атомный объемъ и T_s температура плавленія, — рѣчь идетъ теперь о твердомъ тѣлѣ.

1) *L. c.* стр. 76.

2) Если примѣняемъ формулу (14) къ соединенію, то M равно его молекулярному вѣсу, раздѣленному на число атомовъ въ его молекулѣ.

Зная U по формулѣ (12), можно опредѣлить и свободную энергію F системы, по уравненію:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = - \frac{U}{T^2},$$

или по подстановкѣ значенія U :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = - \frac{U_0}{T^2} - \frac{9R}{2\Theta^3} T^2 D(x_m).$$

Интегрируя между предѣлами T_0 и T ($T_0 < T$), получимъ:

$$\frac{F}{T} - \frac{F_0}{T_0} = \frac{U_0}{T} - \frac{U_0}{T_0} - \frac{9R}{2\Theta^3} \int_{T_0}^T T^2 D(x_m) dT. \quad (15)$$

Но интегрированіемъ по частямъ находимъ:

$$\int_{T_0}^T T^2 D(x_m) dT = \frac{T^3}{3} D(x_m) - \frac{T_0^3}{3} D(x_m^{(0)}) - \frac{1}{3} \int_{T_0}^T T^3 \frac{\partial D(x_m)}{\partial T} dT; \quad (16)$$

а замѣчая, что

$$\frac{\partial D(x_m)}{\partial T} = \frac{\partial D(x_m)}{\partial x_m} \cdot \frac{\partial x_m}{\partial T} = - \frac{\Theta}{T^2} \frac{\partial D(x_m)}{\partial x_m},$$

т. е. при помощи (11):

$$\frac{\partial D(x_m)}{\partial T} = - \frac{\Theta}{T^2} \frac{x_m^3}{e^{x_m} - 1},$$

и затѣмъ интеграль въ (16) будетъ равенъ:

$$\Theta^3 \int_{T_0}^T \frac{dx_m}{e^{x_m} - 1} = \Theta^3 \left[\lg(1 - e^{-x_m}) - \lg(1 - e^{-x_m^{(0)}}) \right],$$

причемъ для опредѣленія интеграла полагаали:

$$e^{x_m} = z.$$

Подставляя въ (16) и затѣмъ въ (15) и положивъ:

$$\frac{T_0^3}{3} D(x_m^{(0)}) - \frac{\Theta^3}{3} \lg(1 - e^{-x_m^{(0)}}) = \Phi_0, \quad x_m^{(0)} = \frac{\Theta}{T_0},$$

получимъ:

$$F = U_0 + \left[\frac{F_0 - U_0}{T_0} + \frac{9R}{2\Theta^3} \Phi_0 \right] T + \frac{3RT}{2} \lg(1 - e^{-x_m}) - \frac{3RT}{2} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (17)$$

Если примемъ, что $T_0 = 0$, то замѣчая, что

$$D(x_m^{(0)})_{T_0=0} = 0, \quad F_0 = U_0,$$

имѣемъ вмѣсто (17) болѣе простое выраженіе: ¹⁾

$$F = U_0 + \frac{3RT}{2} \lg(1 - e^{-x_m}) - \frac{3RT}{2} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (18)$$

Теперь легко найдемъ энтропію системы по уравненію:

$$S = \frac{U - F}{T}.$$

Подставляя сюда значенія U изъ (12) и F изъ (17),

¹⁾ Ср. *Born. Phys. Zeitschr.* XV. 190 (1914), фор. (19), только у Борна всѣ функціи расчитаны на 1 гр.—мол., а у насъ на 1 гр.—атомъ.

получаемъ по приведеніи ¹⁾:

$$S = \frac{3RT}{2} \left[\frac{4}{x_m^3} D(x_m) - \lg(1 - e^{-x_m}) \right] - F^{(0)}. \quad (19)$$

Здѣсь положено:

$$F^{(0)} = \frac{F_0 - U_0}{T_0} + \frac{9R}{2} \frac{\Phi_0}{\Theta^3} \quad (20)$$

и это $F^{(0)}$ есть энтропія системы при $T=0$.

Нернсть ²⁾ далъ подобныя же формулы для U и F , введя прямо значеніе C_v и привелъ таблицы для числоваго опредѣленія функцій C_v , $\frac{U - U_0}{T}$ и $-\frac{F - F_0}{T}$, вычисленныя У. Фишеромъ для аргумента $\left(\frac{3f}{T}\right)$ отъ 0 до 15 съ интерваломъ въ 0.1 и отъ 16 до 30 съ интерваломъ въ 1 для C_v и для ряда аргументовъ отъ 0.250 до 40.00 для U и отъ 0.1 до 10 для F . Рядомъ съ этими числами Нернсть помѣстилъ значенія этихъ функцій для тѣхъ же аргументовъ по своимъ прежнимъ формуламъ и разности оказались очень малыми и, можно сказать, лежащими въ предѣлахъ погрѣшностей опыта.

§ 32. Разложимъ теперь подынтегральную функцію въ строку по степенямъ x ; мы уже показали выше, что

$$\frac{x}{e^x - 1} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} - \frac{x^4}{720} + \frac{x^6}{30240} - \dots; \quad x < 2\pi.$$

Отсюда находимъ по умноженіи на $x^2 dx$ и интегрированіи:

$$D(T, f_m) = \frac{1}{3} x_m^3 \left[1 - \frac{3}{8} x_m + \frac{x_m^2}{20} - \frac{x_m^4}{1680} + \frac{x_m^6}{90720} - \dots \right]. \quad (15)$$

¹⁾ Ср. Борнъ *l. c.* фор. 20, если $F^{(0)} = 0$.

²⁾ *Zitzungsber. d. preuss. Ak. d. Wiss.* 2. 1173 (1912).

Тоже получили-бы, если-бы непосредственно разложили дробь

$$\frac{x^3}{e^x - 1}$$

въ строку, положивъ предварительно:

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = a_1 x^2 + a_2 x^3 + a_3 x^4 + \dots + a_{i-1} x^i + \dots$$

загѣмъ умножимъ это на рядъ:

$$e^x - 1 = \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots + \frac{x^i}{i!} + \dots$$

и сравнивъ коэффициенты при x_i , нашли-бы:

$$a_1 = 1$$

и

$$\frac{a_1}{(i-1)!} + \frac{a_2}{(i-2)!} + \dots + \frac{a_{i-1}}{1!} = 0.$$

Полагая $i = 3, 4, \dots$, находимъ:

$$a_2 = -\frac{1}{2}; a_3 = \frac{1}{12}; a_4 = 0; a_5 = -\frac{1}{720}; a_6 = 0; a_7 = \frac{1}{30240}, \dots$$

Получимъ слѣдовательно:

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = x^2 - \frac{1}{2}x^3 + \frac{1}{12}x^4 - \frac{1}{720}x^6 + \frac{1}{30240}x^8 - \dots,$$

а отсюда и $D(T, f_m)$.

Подставивъ (15) въ (12), найдемъ:

$$U = \frac{3}{2}RT \left[1 + \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 - \frac{1}{1680} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^4 + \frac{1}{90720} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^6 - \dots \right]. \quad (A)$$

Это разложение ¹⁾ имѣетъ мѣсто для температуръ удовлетворяющихъ условію:

$$T > \frac{\beta f_m}{2\pi}$$

или

$$T > \frac{\Theta}{2\pi}.$$

Если же T мало, тогда x значительное число и надо другое разложение. Дебай указалъ слѣдующее.

Если положимъ, какъ и раньше

$$x = \frac{\beta f}{T},$$

то получимъ:

$$U = \frac{9}{16} R\beta f_m + \frac{9RT}{2x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (b)$$

Такъ какъ x велико, то дробь $\frac{1}{e^x - 1}$ можно представить въ видѣ:

$$\frac{1}{e^x - 1} = e^{-x} \left[1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots \right],$$

а слѣдовательно:

$$\begin{aligned} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} &= \int_0^{x_m} x^3 e^{-x} \left[1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots \right] dx = \\ &= \sum_{n=1}^{n=\infty} \int_0^{x_m} x^3 e^{-nx} dx. \end{aligned}$$

¹⁾ Ср. *Keesom. Phys. Zeitschr.* XIV. 668, фор. 12 (1913).

Но интегрированиемъ по частямъ находимъ:

$$\int_0^{x_m} x^3 e^{-nx} dx = -\frac{x_m^3 e^{-nx_m}}{n} + \frac{3}{n} \int_0^{x_m} x^2 e^{-nx} dx;$$

$$\int_0^{x_m} x^2 e^{-nx} dx = -\frac{x_m^2 e^{-nx_m}}{n} + \frac{2}{n} \int_0^{x_m} x e^{-nx} dx;$$

$$\int_0^{x_m} x e^{-nx} dx = -\frac{x_m e^{-nx_m}}{n} + \frac{1}{n} \int_0^{x_m} e^{-nx} dx$$

и наконецъ

$$\int_0^{x_m} e^{-nx} dx = -\frac{e^{-nx_m}}{n} + \frac{1}{n}.$$

Пользуясь этими формулами, получаемъ:

$$\int_0^{x_m} x^3 e^{-nx} dx = \frac{6}{n^4} - e^{-nx_m} \left[\frac{x_m^3}{n} + \frac{3x_m^2}{n^2} + \frac{6x_m}{n^3} + \frac{6}{n^4} \right]$$

и слѣдовательно:

$$\int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} - \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx_m} \left[\frac{x_m^3}{n} + \frac{3x_m^2}{n^2} + \frac{6x_m}{n^3} + \frac{6}{n^4} \right]$$

Зная же, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = 1.0823$$

и полагая

$$U_0 = \frac{9}{16} R\Theta, E_n\left(\frac{T}{\Theta}\right) = \frac{e^{-n\frac{\Theta}{T}}}{n} \left[1 + \frac{3T}{n\Theta} + \frac{6}{n^2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 + \frac{6}{n^3} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \right],$$

находимъ окончательно для U формулу ¹⁾:

$$U = U_0 + 29.2221 RT \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 - \frac{9RT}{2} \sum_{h=1}^{\infty} E_n\left(\frac{T}{\Theta}\right). \quad (B)$$

Зная внутреннюю энергію U , можно опредѣлить истинную теплоемкость, т. е. C_v и затѣмъ свободную энергію F атомовъ или тѣла. Мы знаемъ, что теплоемкость опредѣляется формулой:

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T}. \quad (1)$$

Дифференцируя по T (I bis) или, что все равно, (b) стр. 106, получимъ:

$$C_v = \frac{9}{2} R \frac{1}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2};$$

но, интегрируя по частямъ входящій въ C_v интеграль, найдемъ:

$$\int_0^{x_m} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \int_0^{x_m} x^4 d\left(-\frac{1}{e^x - 1}\right) = -\frac{x^4}{e^x - 1} + 4 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

ибо по правилу Опиталя:

$$\text{пред.} \left(\frac{x^4}{e^x - 1} \right)_{x=0} = 0.$$

¹⁾ Въ которой числовой коэффициентъ втораго члена равенъ $\frac{3}{2} \frac{\pi^4}{5}$. См. *Keesom*. l. c. фop. 16. S. 669. Cp. также *Nernst*. *Zitungsber. d. preuss. Ak.* 1173 (1912).

Итакъ получаемъ для C_v формулу:

$$C_v = \frac{18R}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{9}{2} R \frac{x_m}{e^{x_m} - 1}, \quad (C)$$

причемъ, какъ знаемъ:

$$x_m = \frac{\beta f_m}{T} = \frac{\theta}{T}. \quad (2)$$

Разложимъ C_v въ рядъ. I. Сначала разсмотримъ случай высокихъ температуръ, т. е. когда

$$x_m < 2\pi$$

или когда

$$T > \frac{\theta}{2\pi}.$$

Тогда, пользуясь разложеніями $\frac{x}{e^x - 1}$ и $\frac{x^3}{e^x - 1}$, данными на стр. 103 и 104, получили-бы:

$$C_v = \frac{3}{2} R \left[1 - \frac{1}{20} x_m^2 + \frac{1}{560} x_m^4 - \frac{1}{18144} x_m^6 + \dots \right]. \quad (D)$$

II. Случай низкихъ температуръ, т. е. когда x_m велико. Зная, что въ этомъ случаѣ можно взять:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-nx},$$

получимъ, пользуясь расчетами стр. 106 и 107:

$$C_v = \frac{9}{2} R \left\{ \frac{25.9752}{x_m^3} - x_m \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-nx_m} - 4 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{e^{-nx_m}}{n} \left[1 + \frac{3}{nx_m} + \frac{6}{n^2 x_m^2} + \frac{6}{n^3 x_m^3} \right] \right\}. \quad (E)$$

Если введемъ вмѣсто x_m его значеніе $\frac{\Theta}{T}$, что вмѣсто (D) и (E) получимъ слѣдующія формулы:

$$I. C_v = \frac{3}{2} R \left[1 - \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + \frac{1}{560} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 - \frac{1}{18144} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^6 + \dots \right] \quad (D_1)$$

для случая высокихъ температуръ, начиная съ

$$T_m = \frac{\Theta}{2\pi}.$$

$$II. C_v = \frac{9}{2} R \left[25.9752 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 - \frac{\Theta}{T} \sum_{n=1}^{n=\infty} n^{-nx_m} - 4 \sum \frac{e^{-nx_m}}{n} \left(1 + \frac{3}{n} \left(\frac{T}{\Theta}\right) + \frac{6}{n^2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 + \frac{6}{n^3} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \right) \right]. \quad (E_1)$$

для случая низкихъ температуръ ¹⁾.

Къ тѣмъ же результатамъ придемъ, если продифференцируемъ (A) и (B) по T и сдѣлаемъ соответствующія приведенія.

Если T мало (случай очень низкихъ температуръ), то можно принять приближенно, что:

$$C_v = \frac{116.8884}{\Theta^3} T^3,$$

т. е. теплоемкость тѣлъ при низкихъ температурахъ пропорціональна кубу температуры. Это, какъ можно сказать, *законъ кубовъ температуры* или законъ Дебая. Его повѣряли Эйкенъ и Шверсъ ²⁾ для многихъ тѣлъ и нашли хорошее согласіе, хотя для βf брали разныя числа, колебавшіяся, правда, въ тѣсныхъ предѣлахъ и вводились поправки; теорія такихъ измѣненій *не требуетъ*, а безъ нихъ согласіе плохое. Теперь слѣдовало-бы дать формулы для F , но въ теорія Дебая онѣ

¹⁾ Ср. Nernst. *Sitzungsber. d. preuss. Akad.* 1160 (1912).

²⁾ *Berichte d. deutschen phys. Gesellschaft.* 15. 578 (1913).

очень сложны и такъ какъ мы ими не будемъ пользоваться съ одной стороны въ силу высказаннаго соображенія, а съ другой потому, что числовыя значенія не только F , но и U и C_p по формуламъ Дебая выходятъ крайне близкими къ тѣмъ, которыя получаются по формуламъ Нернста, какъ это показалъ для теплоемкости самъ Дебай ¹⁾, а затѣмъ для всѣхъ этихъ функцій Нернстъ, опубликовавшій даже таблицы ²⁾ ихъ съ указаніемъ разностей, которыя, оказалось, очень малы.

Выразимъ въ теоріи Дебая всѣ наши предыдущія функціи. Прежде всего при помощи формулъ (12) и (18) будемъ имѣть:

$$\Phi_q(T) = \frac{9}{2} RT^3 \frac{D(x_{mq})}{\Theta_q^3}; F_q(T) = \frac{3}{2} R \lg(1 - e^{-x_{mq}}) - \frac{3}{2} RT^3 \frac{D(x_{mq})}{\Theta_q^3}.$$

Затѣмъ:

$$P(T) = \frac{9}{2} RT^4 A(T); Q(T) = \frac{3}{2} RT^3 - \frac{3}{2} RB(T),$$

если положимъ для простоты письма:

$$A(T) = \Sigma \frac{m_q n_q}{\Theta_q} D(x_{mq}); B(T) = \Sigma m_q n_q \lg(1 - e^{-x_{mq}}).$$

Функціи $A(T)$ и $B(T)$ удовлетворяютъ уравненію:

$$\frac{\partial B(T)}{\partial T} - T^3 \frac{\partial A(T)}{\partial T} = 0.$$

Наконецъ имѣемъ:

$$\Sigma n_q C_{vq} = 18RT^3 \left[A(T) + \frac{T}{4} \frac{\partial A(T)}{\partial T} \right].$$

1) *An. d. Ph.* 39. 789 (1912).

2) *Sitzungsber. d. preuss. Akad.* 1912. S. 1176. Таблица (II) даетъ наше $\phi(u_q)$, а таблица (III) наше $f(u_q)$, причежъ x есть наше u_q .

ВАЖНІЙШІЯ ОПЕЧАТКИ.

<i>Страница.</i>	<i>Строка.</i>	<i>Напечатано:</i>	<i>Надо:</i>
40	7 св.	стр. 28	стр. 34
51	8 св.	$z\tau = b$	$\zeta\tau = c$
55	4 св.	$\frac{a_{i-k}}{k!} + \frac{a_0}{i!}$	$\frac{a_{i-k}}{k!} + \dots + \frac{a_0}{i!}$
59	Последнюю формулу надо написать такъ:		
	$n_3 Y(T) = (N - A_1) - (M + B_0 + \varepsilon) T + \frac{2A_2}{T}.$		

**Въ магазинъ „Новаго Времени“ илгются
сочиненія автора:**

Математическая оптика. Харьковъ. 1911 г. Ц. 3 р.

Термодинамика. Харьковъ. 1913 г. Ц. 1 р. 80 к.

Термодинамическая теорія химическихъ реакцій. Харьковъ.
1913 г. Ц. 1 р.

Равновѣсіе системъ, состоящихъ изъ твердыхъ и газо-
выхъ фазъ. Харьковъ 1914 г. Ц. 80 к.

Теорія движенія электроновъ въ срединахъ съ дисперсіей.
Харьковъ. 1914 г. Ц. 50 к.
