

от първата група, отколкото тези от втората [14]. Това съвпадение свидетелствува за корелационната връзка между резултатите, получени с помощта на предлагания метод на електрохимическо изследване свойствата на летливите инхибитори и тяхната защитна способност.

Установената връзка не е случайна. Тънкият адсорбционен слой по свойства е много близък до естествените кондензационни слоеве, които се образуват на повърхността на металите. Силикагелът, намиращ се в адсорбционния слой на микроелемента, съответствува на дребни частици минерален прах, който се утаява на повърхността на метала в атмосферни условия, или при микроклимата на опаковката.

В перспективното развитие за употребата на предложения метод съществува възможността да се замени платиновият електрод с други електроди от типични конструкционни метали (желязо, стомана, мед, цинк, никел и др.).

Освен това адсорбционният микроелемент може да бъде използван за предвиждане не само на ефективността на защитното действие на тези вещества, т. е. на летливите инхибитори на корозията, но и за установяване на тяхната оптимална концентрация в защитната атмосфера. В бъдеще е възможна употребата на адсорбционния микроелемент с цел контролиране на концентрацията на летливите инхибитори в херметически опаковки.

Благодарение на значителната чувствителност на метода може да се счита за целесъобразно също неговото приложение при изследване влиянието на различните корозионно-активни замърсявания на атмосферата върху защитния ефект на летливите инхибитори на корозията.

Изводи

1. Електрохимическите изследвания на парите на някои летливи инхибитори показаха, че те са способни селективно да се адсорбират на повърхността на адсорбционния микроелемент, предизвиквайки понякога значително изменение на потенциала на индикаторния електрод.

2. Анализът на получените криви потенциал-време показва, че влиянието на парите на чистия дициклохексилламин и препарата „Корекс П. И.“ е практически равностойно.

3. Сложният ход на кривата на дициклохексилламиновия карбонат позволява да съдим, че неговите пари се състоят от основни и киселинни продукти, получени при дисоциацията на тази сол.

4. Показана е възможността и целесъобразността на предложения метод за изследване свойствата и ефективността на защитното действие на летливите инхибитори.

Политехника, Гданск — Полша

Постъпила на 6.IV.1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

- A. Wachter, T. Sky, N. Stillman, Corrosion 7, (9), 284, 1951.
- F. Tödt, „Korrosion und Korrosionsschutz“ 673, Gmyter, Berlin, 1955.
- С. Л. Балезин, С. Д. Бесков, Л. И. Кочеткова, Уч. зап. Московского Пед. Института, 99, 109, 1954.
- И. Л. Розенфельд, Т. И. Павлуцкая, Тр. Инст. Физической химии у „История по коррозии металлов“ АН СССР Москва, 198, 1955.
- В. П. Персианцева, И. Л. Розенфельд, Зав. лаб. 24, 832, 1958.
- И. Л. Розенфельд, В. П. Персианцева, П. Б. Терентьев, М. Н. Полтова, ЖПХ, 34, 2047, 1961.
- И. Л. Розенфельд, В. П. Персианцева, П. Б. Терентьев, М. Н. Полтова, ЖПХ, 34, 2056, 1961.
- И. Л. Розенфельд, В. П. Персианцева, М. М. Кузнецова, М. Н. Полтова, П. Б. Терентьев, ЖПХ, 34, 2239, 1961.
- B. Kamiński, Bull. Intern. Acad. Polon. Sci. Classe sci. math. nat. Ser. A, 75, 81, 87, 157, 1949.
- J. Mindowicz, Всесоюзное совещание по коррозии металлов, Москва, май, 1958. (Сообщение на заседании Секции „Ингибиторы коррозии“).
- I. Kulawik, „Prace Konferencji Elektrochemicznej“, Warszawa, 1955, 139, 1957.
- B. Kamiński, Pozprawy P. A. N. vol. 74 Sec. A Ser. III 1-47, 1949.
- I. Kulawik, J. Kulawik, Zeszyty Naukowe U. J. Prace chemiczne 6, № 39, 32, 1961.
- J. Mindowicz, D. Puchalska, „Ochrona przed korozja“, 6, № 3, 65, 1963.

ЕНЕРГИЯ И ТОПЛИНА НА ЧАСТИЦИТЕ НА ЕДНА ТЕРМОДИНАМИЧНА СИСТЕМА

ХР. ИВ. НОНИНСКИ

Топлинните движения на частиците на една термодинамична система, доколкото се извършват с еднаква вероятност във всички посоки и в едно ограничено пространство, заемано от системата (т. е. доколкото се извършват в най-лошия случай статистически около едно средно положение), могат да се разглеждат като периодични движения. Това обстоятелство дава право като опростен модел на една каква да е термодинамична система да се използва съвкупност от осцилатори, извършващи най-прости периодични движения. В настоящата работа, за простота, също така ще считаме, че частиците на една система извършват най-прости трептения — ще ги разглеждаме като линейни хармонични осцилатори.

Един изолиран от своята околност линеен хармоничен осцилатор с течение на времето ще запазва постоянна енергията си

$$\epsilon_1 = 2\pi^2 a^2 m \nu^2, \quad (1)$$

гдето a е амплитудата, m — масата на трептящата частица и ν — честотата на трептенията. Ако същият осцилатор принадлежи на равновесна система от осцилатори, след премахване на изолацията неговата енергия с течение на времето ще се мени с еднаква вероятност в положителна и отрицателна посока (идеално безпорядъчно) около средната стойност

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1. \quad (2)$$

Иначе казано, намирайки се при естествени условия осцилаторът на равновесната система в даден момент може да притежава енергия ϵ

$$\epsilon_{(+)} = \bar{\epsilon} + \Delta\epsilon \quad (3)$$

или

$$\epsilon_{(-)} = \bar{\epsilon} - \Delta\epsilon, \quad (4)$$

¹ Състоянията, при които $\Delta\epsilon = 0$ или $\epsilon_{(-)} = 0$ могат да се разглеждат като частни случаи.

гдето $\Delta \epsilon$ е едно променливо случайно отклонение (флуктуация) от средната стойност на енергията на осцилатора ϵ . Изразът (3) се отнася за момент, в който към енергията на осцилатора $\epsilon = \epsilon_1$ се е прибавила енергията $\Delta \epsilon$, която той е получил от другите осцилатори на системата, а (4) дава енергията на осцилатора в момент, когато той е отдал от своята енергия $\epsilon = \epsilon_1$ частта $\Delta \epsilon$ на другите осцилатори.

От изразите (3) и (4) се вижда, че трябва да се прави разлика между следните три величини:

1). Енергия на осцилатора $\epsilon = \epsilon_1$, 2). Свободно обменяща се¹ (флуктуационна) енергия на осцилатора, измервана с отклоненията $\Delta \epsilon$, която се разпространява между осцилаторите и се разпределя идеално безпорядъчно между тях и 3). Неразпространяваща се (остатъчна) енергия на осцилатора $\epsilon_{(-)}$.

Във феноменологичната термодинамика отдавна се прави разлика между енергия и обменяща се енергия на системата. В уравнението на първи термодинамичен принцип

$$\Delta U = Q - A$$

U е енергията на системата, а топлината Q и работата A представляват енергията, която системата обменя с други системи (с околната среда). Класическата термодинамика държи сметка, че при разглеждане на термодинамични процеси имаме работа с обменящата се част на енергията на една система и никога не смесва понятията топлина и работа с понятието енергия на системата. В статистическата термодинамика, напротив, доколкото ни е известно, досега не е изтъквана разликата между енергия на частицата и обменяща се енергия на същата и не е взимано под внимание обстоятелството, че при разглеждане на процесите се бори всъщност с обменящата се енергия на частиците, която от гледна точка на термодинамиката не представлява нищо друго, освен топлина.

Разграничаването на понятията енергия, свободно обменяща се енергия и остатъчна (неразпространяваща се) енергия на линейния хармоничен осцилатор би било без особено значение за теорията, ако при процесите би се обменяла цялата енергия на осцилатора, т. е. ако остатъчната енергия би била $\epsilon_{(-)} = 0$. Но от математичната статистика е известно, че случайните отклонения (флуктуациите) Δn от средната стойност $\bar{n}$ на една величина не са равни на самата средна стойност, а между тях и средната стойност съществува следната връзка

$$\overline{\Delta n^2} = \bar{n}, \quad (5)$$

гдето $\overline{\Delta n^2}$ е средният квадрат на Δn . В случай че е дадена величина x с някакви измерения, (5) се явява в следния вид:

$$\left(\overline{\Delta \frac{x}{x_0}} \right)^2 = \left(\frac{x}{x_0} \right)$$

или

$$\overline{\Delta x^2} = x_0 x, \quad (6)$$

гдето x_0 е някакво постоянно количество от величината x .

¹ Всъщност се извършва не прост обмен, а превръщане на енергията, но за целите на настоящето разглеждане е по-просто и е напълно достатъчно да се вземе под внимание само едната страна на превръщането — обменът.

Съгласно статистическия закон (6), между случайните отклонения (флуктуациите) $\Delta \epsilon$ от средната стойност ϵ на енергията на линейния хармоничен осцилатор и самата средна стойност ϵ на енергията му трябва да съществува зависимостта

$$\overline{\Delta \epsilon^2} = \epsilon_0 \epsilon, \quad (7)$$

гдето ϵ_0 е едно константно количество енергия, с което се измерват ϵ и $\Delta \epsilon$. От (7), (2) и (1) следва:

$$\overline{\Delta \epsilon^2} = 2\pi^2 a^2 m \epsilon_0 \nu^2,$$

отгдето намираме средната квадратична флуктуация (отклонение) на енергията на осцилатора

$$\sqrt{\overline{\Delta \epsilon^2}} = \pi \sqrt{2m\epsilon_0} \nu \quad (8)$$

и средната абсолютна стойност на флуктуациите на енергията на линейния хармоничен осцилатор

$$|\overline{\Delta \epsilon}| = \sqrt{\overline{\Delta \epsilon^2}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} = 2a \sqrt{\pi m \epsilon_0} \nu$$

или

$$|\overline{\Delta \epsilon}| = c_1 \nu, \quad (9)$$

гдето $c_1 = 2a \sqrt{\pi m \epsilon_0}$ е константа.

Като се използва изразът (9), който дава средната стойност на пренасяните между осцилаторите порции обменяща се енергия, може лесно да се пресметне средното количество обменяща се енергия (топлина), падащо се на един осцилатор с честота ν .

Съгласно Болцмановия закон за разпределение на енергията, ако общият брой на осцилаторите с честота ν е N , броят на ония от тях, които притежават в повече от средната си енергия средното количество енергия $\Delta \epsilon = c_1 \nu$ е

$$N_{(+)} = N e^{-\frac{c_1 \nu}{kT}} \quad (10)$$

и общото количество обменяща се енергия (топлина), притежавана от тези $N_{(+)}$ осцилатори ще бъде

$$N_{(+)} c_1 \nu = N e^{-\frac{c_1 \nu}{kT}} c_1 \nu.$$

Но това количество енергия не е нищо друго освен обменящата се енергия (топлината) на $N_{(-)} = N - N_{(+)}$ осцилатори, която в разглеждания момент те са предали на осцилаторите, чийто брой е $N_{(+)}$. Следователно на един линеен хармоничен осцилатор с честота ν се пада обменяща се енергия (топлина)

$$q = \frac{N_{(+)} c_1 \nu}{N_{(-)}} = \frac{N e^{-\frac{c_1 \nu}{kT}} c_1 \nu}{N - N_{(+)}}$$

или, като се вземе пред вид (10),

$$q = \frac{c_1 \nu}{e^{\frac{c_1 \nu}{kT}} - 1}. \quad (11)$$

Класически пример за явление, при което е недопустимо да не се прави разлика между енергия и топлина на частиците е топлинното излъчване на телата. Енергията на топлинното излъчване очевидно не може да има нищо общо с неразпространяващата се енергия на осцилаторите. Ето защо при пресмятанията на енергията на топлинното излъчване трябва да се вземе пред вид не цялата енергия на осцилаторите, а само обменящата се (излъчваната, флуктуационната). По-конкретно казано, в известния

класически израз за плътността на енергията, излъчвана от абсолютно черното тяло

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \epsilon$$

(гдето c е скоростта на светлината) на мястото на средната енергия на линейния хармоничен осцилатор ϵ трябва да се постави средната флукуационна енергия (средната топлина) на осцилатора q , при което, като се вземе пред вид (11), за разпределението на енергията в спектъра на абсолютно черното тяло се получава:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{c_1\nu}{e^{\frac{c_1\nu}{kT}} - 1} \quad (12)$$

Пренебрегването на разликата между енергия и топлина (флукуационна енергия) на осцилатора досега е довеждало до сериозни теоретични затруднения.

До публикуването на знаменития труд [1] на М. Планк всички изследователи, при своите опити за обяснение на разпределението на енергията в спектъра на абсолютно черното тяло, разглеждат по същество не обменящата се (излъчваната) енергия на осцилаторите, а тяхната пълна енергия; затова именно не бе възможно да разчитат на успех.

Съвсем явно се разглежда енергията на осцилатора в първия опит, направен от Михелсон [2], който приема, че интензитетът на излъчването с дадена честота се определя от броя на осцилаторите със същата честота и от тяхната енергия (пропорционална на квадрата на честотата им).

В. Вин [3] прави едно чисто формално отклонение от постановката на въпроса в работата на Михелсон: изхождайки от термодинамични съображения, той по същество приема, че енергията на осцилатора е пропорционална не на квадрата на честотата, а на самата честота на трептенията му:

$$\epsilon_1 = c_2\nu. \quad (13)$$

Тази корекция наистина довежда Вин много близо до истината: изразът (13) формално дава обменяща се енергия. Но като обменяща се енергия Вин разглежда не истинската такава, а пълната енергия на осцилатора. Всъщност той третира частния случай, когато остатъчната енергия на осцилатора е равна на нула. Действително, ако при извеждането на изрза (11) се приеме, че енергията на осцилаторите, които са отдали енергия е равна на нула, а също така, че осцилаторите, които са приели енергия притежават само обменяща се такава, равна на $\epsilon_1 = c_2\nu$, то според Болцмановия закон за разпределение на енергията за средната обменяща се енергия, която ще е равна на цялата средна енергия, падаща се на един осцилатор, ще се получи:

$$q = \frac{N_{(\epsilon_1)} \cdot c_2\nu}{N_{(0)}} = \frac{\text{const} \cdot Ne^{-\frac{c_2\nu}{kT}} \cdot c_2\nu}{\text{const} \cdot Ne^0} = \frac{c_2\nu}{e^{\frac{c_2\nu}{kT}}} \quad (14)$$

Изразът (14) съвпада с формулата, която се дава по теорията на Вин за средната енергия на осцилатора.

Релей [4] не само отъждествява обменящата се енергия с енергията на осцилатора, но и за пресмятане на средната стойност на последната за осцилатори с определена честота неоснователно прилага закона за равномерното разпределение на енергията по степени свобода

да¹. Известно е, че валидността на този закон за средната енергия на степен свобода на движението на молекулите на идеален газ е просто очевидна; но ако ни интересува не тази средна енергия (отнасяща се за всички молекули), а средната енергия на степен свобода на движението на молекули на идеален газ, които притежават една определена скорост, то за пресмятането в този случай законът за равноразпределението е неприложим (енергията на степен свобода на молекули с определена скорост далеч не е равна на $\frac{1}{2}kT$, а зависи от скоростта). Очевидно същото важи и за пресмятането на средната енергия на степен свобода на осцилатори с определена честота.

За пръв път при изследване разпределението на енергията в спектъра на абсолютно черното тяло се разглежда по същество не цялата енергия на осцилатора, а обменящата се енергия на същия в труда [1] на М. Планк. В този труд Планк, въз основа на статистически разглеждания, изследва връзката между ентропията и енергията на един осцилатор с определена честота (чрез тази връзка той се стреми да намери разпределението на енергията в спектъра на абсолютно черното тяло). Той изхожда от мисълта, че ентропията на един осцилатор се определя от безпорядъчното изменение (с течение на времето) на амплитудата и фазата на същия, поради което, ако амплитудата и фазата на осцилатора биха били абсолютно постоянни, неговата ентропия би била равна на нула. Що се отнася до енергията на осцилатор с определена честота, нея Планк разглежда като временна средна стойност (или като едновременно средна стойност на енергията на много осцилатори, имащи една и съща честота на трептенията). Както се вижда, Планк фактически приема съществуването на флукуации на енергията на осцилатора и си поставя задачата да определи връзката между ентропия и енергия, разглеждайки ентропията като величина, тясно свързана с тези безпорядъчни флукуации. При разрешаването на тази задача обаче, вместо енергията на осцилатора, той всъщност разглежда неговата обменяща се енергия (флукуациите на енергията му). Разбира се, в работата не се говори направо за флукуациите на енергията на отделния осцилатор с дадена честота на трептенията, но при пресмятанятия се има пред вид енергия, която безпорядъчно се разпределя между отделните осцилатори, а тази енергия не може да бъде нищо друго освен енергията на флукуациите (обменящата се енергия).

Впрочем това се вижда най-добре от намереното при тези пресмятания уравнение за ентропията на осцилатора (в което запазваме оригиналните означения на Планк):

$$S = k \left\{ \left(1 - \frac{U}{\epsilon} \right) \lg \left(1 - \frac{U}{\epsilon} \right) - \frac{U}{\epsilon} \lg \frac{U}{\epsilon} \right\}, \quad (15)$$

особено ако то се съпостави с използвания в работата общ израз за ентропията:

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{\vartheta} \quad (16)$$

(гдето S е ентропията на осцилатора, U се разглежда от Планк като енергия на осцилатора, ϵ е енергиен елемент — елементарен квант енергия, k е Болцмановата константа и ϑ е абсолютната температура).

¹ Същото важи и за работата на Джийнс [5].

От (15) за граничния случай, когато $U=0$, намираме

$$\lim_{U \rightarrow 0} S = 0. \quad (17)$$

Като се използва граничното условие (17), при интегриране на (16) се получава:

$$\frac{U}{\bar{\epsilon}} = S. \quad (18)$$

От (18) се вижда, че когато ентропията на осцилатора е равна на нула, величината U също така е равна на нула. Но ентропията на осцилатора е равна на нула, когато не са на лице безпорядъчни изменения на фазата и амплитудата на осцилатора, т. е. когато липсват флуктуации на енергията на осцилатора. Следователно U е такава енергия на осцилатора, която има стойност, различна от нула само когато са на лице флуктуации на енергетичното му съдържание, а в отсъствие на такива флуктуации тя става равна на нула. С други думи, фигуриращата в уравненията на Планк величина U не представлява средната енергия на осцилатора $\bar{\epsilon} = \epsilon$, а неговата средна флуктуационна (обменяема, разпределяема, излъчвана) енергия, или иначе, неговата средна топлина, т. е.

$$U = \bar{q}.$$

Но ако това е така, то полученият от Планк израз

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

не се отнася за средната енергия на осцилатора, а е идентичен с израза (11) в настоящата работа, откъдето следва, че и изразите на Планк

$$\epsilon = h\nu$$

и

$$u = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

(гдето u е плътност на лъчистата енергия) са идентични съответно с изразите (9) и (12), които са получени при разглеждане на флуктуационната енергия на осцилатора.

Общата енергия U_N на всички N осцилатора с честота ν Планк разглежда като разделена на равни части (енергетични елементи, кванти), всяка от които е равна на ϵ . Но това е само едно формално приемане с цел да се реши задачата за намиране на най-вероятното разпределение на тази енергия между осцилаторите. В действителност, както се вижда от извода на (11), Планк щеше да получи точно същия резултат, ако бе приел, че енергията $U_N = NU$ е разделена не на равни части, а на произволно големи, каквито са действителните флуктуации на енергията на осцилатора, а след това бе взел средната стойност на тези различни по големина енергетични порции (флуктуациите). С други думи, елементарният квант енергия на Планк не е нищо друго освен средната стойност на флуктуациите на енергията на осцилатор с дадена честота на трептенията.

Както се вижда, всички факти показват, че М. Планк успява да обясни спектралното разпределение на „черното“ излъчване благодарение на обстоятелството, че, за разлика от всички други изследователи на това явление, той фактически разглежда не енергията на осцилатора, а флуктуациите на тази енергия (обменящата се енергия, топлината). Но, от друга страна, подобно на другите изследователи на топлинното из-

лъчване на абсолютно черното тяло, той не поставя ясна граница между тези две понятия и разглежда средната обменяща се (излъчвана) енергия на осцилатора като средно енергетично съдържание на същия.

Тази слабост на работата на Планк бе изтъквана впоследствие едва ли не като нейна най-силна страна: изключително големият успех — извеждането на закона за разпределение на енергията в спектъра на абсолютно черното тяло — бе обяснен с предположението, че Планк бе открил необикновени свойства на енергията на линейния хармоничен осцилатор и на всички частици, а не с простия факт, че Планк пръв разглеждаше действително излъчваната от осцилатора енергия — флуктуационната енергия (топлината). Създаде се цяла теория за предполагаемите особени свойства на енергията на частиците — старата квантова теория, която прерасна в квантова механика (а в последните десетилетия се говори за квантова физика и квантова химия).

Всички опити обаче да се изясни физическият смисъл на квантовите свойства на енергията на частиците бяха предварително обречени на неуспех, тъй като всъщност тя и не притежава такива свойства; бяха ѝ приписани чужди свойства, а именно свойствата на обменящата се енергия, която по начало е квантувана: състои се от най-различни по големина части — флуктуациите, средната стойност на които е еднозначна функция на честотата и при дадена честота е постоянна величина — елементарен квант енергия.

Със създаването на квантовата механика всъщност бе даден отговор на въпроса, как би изглеждала класическата механика, ако под енергия на частиците бихме разбирали не фактическата им енергия, а тяхната топлина (обменящата се енергия).

От термодинамиката е известно, че докато енергията е функция на състоянието на системата и може да се говори за енергия на системата във всеки момент, обменящата се енергия (топлината и работата) е свързана винаги с изменение на състоянието на системата (с процес), поради което тя съответствува винаги не на момент, а на по-голям или по-малък интервал време. Следователно с разглеждането на обменящата се енергия (топлината) като енергия на частиците автоматически се изключва възможността да се говори за енергия на частиците в даден момент; може да се говори само за енергия, съответстваща на известен интервал време (през който става обменът на енергия). Тъкмо тази невъзможност да се говори за енергия на частицата в даден момент, а оттам и за импулс на частицата в дадена точка на пространството е една от най-характерните особености на квантовата механика, която се изразява с известните релации на неопределеността (не-точността) на Хайзенберг:

$$\Delta E \Delta t \approx h$$

и

$$\Delta p_x \Delta x \approx h,$$

гдето E е енергия, t — време, p_x — импулс по оста X , x — координата и h — константата на Планк.

От всичко изложено се вижда, че квантовите свойства на частиците са странни и непонятни само ако се свързват с енергията на частиците; те стават напълно разбираеми, ако се разглеждат като свойства, свързани с флуктуациите на енергията на частиците (с обменящата се тяхна енергия). Вижда се също,

че квантовата област на физиката и химията има за обект на изследване не механичното движение на частиците, а взаимодействието между тях (обменящата се енергия по същество е енергия на взаимодействието). За квантова механика може да се говори дотолкова, доколкото се борави с понятия на класическата механика; не бива обаче да се забравя, че импулсите и координатите в квантовата механика дават в общия случай не механичното движение на частиците, а флукуиращите на механичното им движение.

Изводи

1. Изтъкната е разликата между енергия, свободно обменяща се (флукуационна) енергия и неразпространяваща се (остатъчна) енергия на частиците. Пресметнати са средната абсолютна флукуация на енергията (9) и средната обменяща се (флукуационна) енергия (11) на линеен хармоничен осцилатор, и е получено уравнение (12) за разпределението на енергията в спектъра на излъчването на абсолютно черното тяло.

2. При разглеждане на даденото в работата на М. Планк [1] уравнение за връзката между ентропия и енергия на осцилатора е установено, че величината, която Планк нарича средна енергия на осцилатора представлява всъщност средната обменяща се (флукуационна) енергия на осцилатора; по такъв начин е показано, че изразът на Планк за средната енергия на осцилатора е идентичен с изрза (11) в настоящата работа за средната обменяща се (флукуационна) енергия на осцилатора, а неговите изрази за елементарния квант енергия и за разпределението на енергията в спектъра на „черното“ излъчване са идентични съответно с изразите (9) и (12).

3. Показано е, че квантовите свойства на частиците, свързани досега с енергията на същите, не са нищо друго освен естествените свойства на обменящата се (флукуационната) енергия на частиците. Във връзка с това е изтъкнато обстоятелството, че квантовата област на физиката и химията има за обект на изследване всъщност не механичното движение на частиците, а взаимодействието между тях.

Химико-технологически
институт, София

Постъпила на 6. II. 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Planck, Ann. Physik, 4, 553, 1901. (Съобщена под друга форма в Немското физич. д-во на заседания на 19. IX и 14. XII. 1900 год.)
2. B. A. Михельсонъ, J. de Physique, 6, 467, 1887.
3. W. Wien, Wied. Ann., 58, 662, 1896.
4. Lord Rayleigh, Phil. Mag., 49, 539, 1900.
5. J. H. Jeans, Phil. Mag., 10, 91, 1905.

Енергия и топлина частиц термодинамической системы

Хр. Ив. Новински

Изолированный от окружающей среды линейный гармонический осцилатор сохраняет свою энергию, выражаемую формулой (1), постоянной. Если этот же осцилатор принадлежит к равновесной системе осцилляторов, то после устранения изоляции, его энергия с течением времени будет меняться непрерывно идеально беспорядочно — с одинаковой вероятностью в положительном и в отрицательном направлении, так что ее среднее значение будет равняться значению по формуле (1).

В любой момент времени энергия осциллятора, находящегося в стационарных условиях, может иметь значение, выражаемое уравнением (3) или уравнением (4); в первом случае осцилатор получил энергию $\Delta\varepsilon$ от других осцилляторов, а во втором — отдал энергию $\Delta\varepsilon$ другим осцилляторам.

Согласно (3) и (4) следует учитывать различие между следующими тремя величинами: 1) Энергия осциллятора ($\varepsilon = \varepsilon_1$), 2) Свободно обменивающаяся (флукуационная) энергия осциллятора ($\Delta\varepsilon$), которая распространяется между осцилляторами и распределяется идеально беспорядочно между ними и 3) Нераспространяющаяся (остаточная) энергия осциллятора ($\varepsilon_{(-)}$).

Между флукуациями энергии осциллятора ($\Delta\varepsilon$) и ее средним значением ($\bar{\varepsilon}$), согласно математической статистике, существует зависимость, которая дается выражением (7). Из (7), (2) и (1) получаются (8) и (9). Выражение (9) дает среднюю абсолютную флукуацию энергии осциллятора, т. е. среднее значение переносимых между осцилляторами порций свободно обменивающейся энергии (теплоты).

Пользуясь формулой (9) и законом распределения энергии Больцмана, получаем выражение (10), которое дает число $N(+)$ осцилляторов с частотой ν , каждый из которых обладает количеством энергии $\varepsilon(+)$, большее чем его средняя энергия $\bar{\varepsilon}$ (среднее значение разности $\varepsilon(+)-\bar{\varepsilon}$ дается выражением $\Delta\varepsilon = c_1 \nu$). Из (10) и (9) находим общее количество обменивающейся энергии (теплоты) $N(+)\bar{\varepsilon}_1 \nu$, которое рассматриваемые $N(+)$ осцилляторы получили от остальных $N-N(+)$ осцилляторов системы и тем самым находим среднее количество обменивающейся энергии (теплоты) соответствующее одному осциллятору — выражение (11). Пользуясь (11), для распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела получаем уравнение (12).

В своих исследованиях по вопросу о распределении энергии в спектре абсолютно черного тела Михельсон [2], Вин [3], Рэлей [4] и Джинс [5] не рассматривают обменивающейся энергии осциллятора ($\Delta\varepsilon$), а рассматривают полную (общую) его энергию ($\varepsilon = \varepsilon_1$); этим можно объяснить неудача их попыток. Впервые Планк [1], по существу, рассматривает обменивающуюся энергию осциллятора. Из найденного Планком уравнения (15) для зависимости между энтропией S и энергией U осциллятора (здесь применяются оригинальные обозначения Планка) и из используемой им общей формулы энтропии (16) получается выражение (18). Из (18) видно что в отсутствии беспорядочных изменений амплитуды и фазы осциллятора (с наличием которых Планк связывает энтропию осциллятора) не только энтропия S , но и величина U равняется нулю. Другими словами, выражение (18) показывает, что U не является средней энергией осциллятора $\bar{\varepsilon}$, а представляет среднюю обменивающуюся энергию (среднюю теплоту) осциллятора ($\bar{q}$). Таким образом оказывается что формула Планка

$$U = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

тождественна с формулой (11) в настоящей работе,

его формула $\varepsilon = h\nu$ тождественна с формулой (9) о средней абсолютной энергии осциллятора и его уравнение о распределении энергии в спектре абсолютно черного тела тождественно с (12).

Недостатком рассмотрений в работе Планка [1] является то, что в ней средняя обменивающаяся энергия осциллятора рассматривается как его средняя полная (общая) энергия. Этот недостаток оказал влияние на развитие научной мысли в области физики и химии после успешного решения Планком проблемы о выводе закона „черного“ излучения: утвердилось убеждение, что энергия линейного гармонического осциллятора и всех частиц характеризуется необычными свойствами — создана была квантовая теория, квантовая механика (в последние десятилетия сделан дальнейший шаг и развиваются вообще квантовая физика и квантовая химия).

На самом деле созданием квантовой механики был дан ответ вопросу, как выглядела бы классическая механика, если под энергией частиц мы понимали бы не истинную их энергию, а только их обменивающуюся энергию (флукуации их энергии, их теплоту). Рассмотрением обменивающейся энергии в качестве общей (полной) энергии частиц автоматически исключается возможность говорить об энергии частицы в заданный момент времени; можно говорить только об энергии соответствующей интервалу времени. Как раз об этом говорят соотношения неопределенности Гейзенберга.

Квантовые свойства частиц являются странными и непонятными только если их связывают с энергией частиц; они становятся вполне понятными, если их рассматривать как свойства, связанные с флукуациями энергии частиц (с обменивающейся энергией). Квантовая область науки имеет в качестве объекта исследования не механическое движение частиц, а взаимодействие между ними.

Energie und Wärme der Teilchen eines Thermodynamischen Systems Chr. Iw. Noninski

Ein isolierter linearer Oszillator hat eine Konstante Energie, welche durch Gleichung (1) ausgedrückt ist. Wenn dieser Oszillator einem System von Oszillatoren im Gleichgewicht zugehört,

сô wird nach Entfernung der Isolation im Laufe der Zeit seine Energie sich dauernd vollkommen chaotisch ändern und zwar mit gleicher Wahrscheinlichkeit in positiver und in negativer Richtung, sodaß sein Mittelwert durch Gleichung (1) bestimmt ist. In einem beliebigen Zeitpunkt wird die Energie des Oszillators bei natürlichen Bedingungen durch Gleichung (3) bzw. (4) gegeben sein je nachdem ob er von den anderen Oszillatoren Energie erhalten oder den anderen abgeben hat.

Laut (3) und (4) muß man folgende drei Größen unterscheiden: 1) Energie des Oszillators ($\varepsilon = \varepsilon_1$), 2) Freie austauschbare Energie (Fluktuationsenergie) des Oszillators ($\Delta\varepsilon$), welche sich zwischen den Oszillatoren ausbreitet und sich vollkommen chaotisch zwischen ihnen verteilt, 3) Unverbreitbare Energie (Restenergie) des Oszillators ($\varepsilon(-)$).

Zwischen der Fluktuationsenergie des Oszillators $\Delta\varepsilon$ und deren Mittelwert besteht nach der mathematischen Statistik die Beziehung laut Gl (7). Aus (7), (2) und (1) folgt (8) und (9). Die Gleichung (9) drückt die Mittelfluktuationsenergie des Oszillators aus, d. h. den Mittelwert der übertragenen Portionen der frei austauschbaren Energie (Wärme) zwischen den Oszillatoren.

An Hand von Gleichung (9) und dem Boltzmannschen Gesetz für die Energieverteilung erhält man die Gleichung (10). Diese Gleichung gibt die Zahl $N_{(+)}$ der Oszillatoren mit der Frequenz ν an, wobei jeden Oszillator die Energie $\varepsilon_{(+)}$ besitzt, welche größer als seine mittlere Energie $\bar{\varepsilon}$ ist (der Mittelwert des $\varepsilon_{(+)} - \bar{\varepsilon}$ ergibt sich aus der Gleichung $\Delta\varepsilon = c_1 \nu$). Aus (10) und (9) erhält man die gesamte ausgetauschte Energie (Wärme) $N_{(+)} c_1 \nu$, welche die betrachteten $N_{(+)}$ Oszillatoren von den übrigen $N - N_{(+)}$ Oszillatoren des Systems erhalten haben; die mittlere ausgetauschte Energie eines Oszillators berechnet sich aus Gleichung (11). Aus (11) erhält man die Energieverteilung im Emissionsspektrum des absolut schwarzen Körpers — Gleichung (12).

Bei den Versuchen die Verteilung der Strahlenenergie im Spektrum des absolut schwarzen Körpers zu erklären, betrachten Михельсонъ [2], Wien [3], Rayleigh [4] und Jeans [5] die volle Energie ($\varepsilon = \varepsilon_1$) des Oszillators statt seiner Austauschbare Energie ($\Delta\varepsilon$). M. Planck [1] betrachtet als erster im Grunde genommen die austauschbare Energie des Oszillators. Aus der von Planck abgeleiteten Beziehung (15) zwischen den Entropie S und der Energie U des Oszillators (welche hier mit den von Planck gewählten Bezeichnungen wiedergegeben ist) und aus der von ihm verwendeten

allgemeinen Gleichung für die Entropie (16) ergibt sich der Ausdruck (18), aus dem ersichtlich ist daß beim Fehlen von chaotischer Änderung der Amplitude und der Phase des Oszillators (welche Planck mit der Entropie verknüpft) nicht nur die Entropie S sondern auch die Größe U zu Null wird. Mit anderen Worten zeigt der Ausdruck (18) daß U nicht die mittlere Energie des Oszillators ist, sondern seine mittlere austauschbare Energie (mittlere Wärme) $\bar{q}$ darstellt. Hieraus folgt daß Plancks Ausdruck $U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ identisch mit dem Ausdruck (11) in vorliegender Ar-

beit ist; Plancks Ausdruck $\varepsilon = h\nu$ ist identisch mit Gleichung (9) und sein Ausdruck für die Verteilung der Energie in Spektrum der „schwarzen“ Strahlung identisch mit (12) ist.

In Plancks Arbeit wird die mittlere austauschbare Energie des Oszillators als mittlere Energie derselben betrachtet. Dieser Mangel in der Arbeit hat die Entwicklung des wissenschaftlichen Denkens nach der Planckschen Lösung des Problems der „schwarzen“ Strahlung beeinflusst: es wurde der Gedanke zugrunde gelegt, daß die Energie des Oszillators und aller Teilchen ungewöhnliche Eigenschaften besitzt — es wurde Quantentheorie geschaffen, welche sich zur Quantenmechanik, Quantenphysik und Quantenchemie entwickelt.

Mit der Aufstellung der Quantenmechanik wurde die Antwort auf die Frage gegeben, wie die klassische Mechanik aussehen würde, — falls wir unter Energie der Teilchen nicht deren ganze Energie sondern deren Wärme (austauschbare Energie) verstünden. Durch die Betrachtung der austauschbaren Energie als Energie der Teilchen im gegebenen Moment kann man nur von der Energie in einem bestimmten Zeitabschnitt (in welchen der Energieaustausch stattfindet) sprechen. Das ist auch der Inhalt der Unbestimmtheitsrelationen von Heisenberg.

Die Quanteneigenschaften der Teilchen sind nur dann ungewöhnlich und unbegreiflich, wenn man sie mit der Energie der Teilchen zusammenfaßt. Sie werden vollkommen verständlich, wenn man sie als Eigenschaften in Bezug auf die Fluktuationen der Energie der Teilchen (austauschbare Energie) betrachtet. Das Quantengebiet der Wissenschaft behandelt also nicht die mechanische Bewegung der Teilchen, sondern die Wechselwirkung zwischen den Teilchen.

ОТНОСНО ИЗПОЛЗУВАНЕТО НА МЕТАЛИЧЕСКИЯ АЛУМИНИЙ, ЖЕЛАЗОТО И ВЪГЛЕРОДА КАТО РЕДУКТОРИ ПРИ ПОЛУЧАВАНЕТО НА ЖЕЛЕЗНИТЕ КАТАЛИЗАТОРИ ЗА СИНТЕЗ НА АМОНЯК

М. ДИМИТРОВ

Получаваните по метода на електростопяване на фероокис катализатори [1], се отличават с ниско съдържание на фероокис. Количеството му в тях се движи от 17 до 21 %.

Изследванията на редица автори са показали, че фероокисът оказва влияние върху активността и физическите качества на катализаторите. С повишаване на съдържанието му се увеличава тяхната специфична активност [2], термическа устойчивост [3] и механическа якост [4].

Наши изследвания с катализатори, изготвени от природен магнетит и с използването на редуктори металически алуминий и въглерод показаха, че получените с участието на металически алуминий катализатори проявяват по-висока активност от тези, изготвени с алуминиев окис. Въглеродът оказва благоприятно влияние върху тяхната активност в присъствието на определени промотори [5, 6]. За изясняване на условията, при които могат да се използват тези редуктори и влиянието, което те оказват върху активността на катализаторите, бяха проведени нови изследвания.

Тъй като металическият алуминий и въглеродът, като редуктори, повишават съдържанието на фероокиса в катализато-

рите, за сравнение и за същата цел бе използвано и металическо желязо.

Катализаторите бяха изготвени по метода на електростопяване на фероокис [1]. Съставът им, видът и начинът на внасяне на редукторите и промоторите, са дадени в таблици 1 и 2.

Активността на катализаторите беше изследвана с промишлен състав на азото-водородната смес в шестканална колона за синтез [7]. Това позволява, при еднакви температури и налягане, да се изследват едновременно шест образци, с което се осигурява по-добра сравнимост на резултатите.

Редуцирането на катализаторите и определянето на активността им е проведено по режим, описан в пре-

Таблица 1
Състав на катализаторите-% тегл.

Обр.	K-120	K-121	K-122	K-123	K-130	K-131	K-132	K-133	K-134	K-135
Съед.										
FeO	33,60	26,80	35,63	27,68	27,35	30,1	21,82	36,30	45,50	23,42
Al ₂ O ₃	3,50	3,50	3,50	3,50	3,0	3,00	3,00	3,00	3,50	3,00
CaO	2,50	2,50	—	—	3,0	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
MgO	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
K ₂ O	1,80	1,49	1,36	1,57	1,20	1,31	1,69	1,29	1,25	0,98
SiO ₂	1,30	1,30	1,30	1,30	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20